

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургія

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

дружній магістерський

(рівень вищої освіти)

на тему Удосконалення структури та властивостей самозв'язаного карбону кресніко

Виконав: студент II курсу, групи 8.1360-м.м.
спеціальності металургія

(код і назва спеціальності)

освітньої програми Металургія металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації

(код і назва спеціалізації)

Скошаров І.О.

(ініціали та прізвище)

Керівник К.Т.М. доцент Березина О.Р.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент Д.Х.М. проф Труцьків Д.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургії
Рівень вищої освіти другий магістерський
Спеціальність металургія
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

« 01 » 12 2021 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Скорохову Ігорю Олександровичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Удосконалення структури та властивостей самозв'язного карбиду вуглецю

керівник роботи К.Т.Н. доцент Терещук О.Р.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвержені наказом ЗНУ від « 30 » 06 2021 року № 974-С

2 Строк подання студентом роботи 01.12.2021 р.

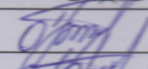
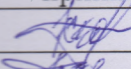

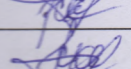
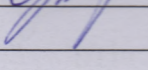
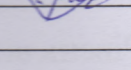
3 Вихідні дані до роботи Проєкт карбиду вуглецю, форма - формальдегідна шпала, порошок вуглецю

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Методи отримання карбидів на основі SiC.

Технологічні особливості виробництва самозв'язного SiC.
Властивості самозв'язного SiC.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Технологічне схематичне отримання порошків SiC методом
Анодація. Методи отримання карбидів на основі SiC.
Схеми виробництва карбидів? Технологічні харак-
теристичні властивості на основі SiC; властивості
самозв'язного SiC.

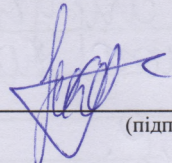
6 Консультанти розділів роботи

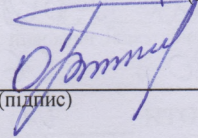
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доцент Тюреленя О.Р.		
2	доцент Тюреленя О.Р.		
3	доцент Тюреленя О.Р.		

7 Дата видачі завдання 25.06.2021 р

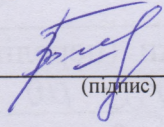
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Заказна частина	27.06-2.07	
2.	Технологія виробництва	2.07-10.07	
3.	Ресурсна вимірності самооб'язаного кардону проекту	12.11-25.11	
4.	Оформлення фактичного матеріалу	25.11-1.12	

Студент  (підпис) Скоморохов С.О. (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  (підпис) Тюреленя О.Р. (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  (підпис) Волын Р.М. (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: на 61 сторінці машинного тексту, з застосуванням 7 ілюстрацій, 5 таблиць та 68 літературних посилань.

КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ, КАРБІД КРЕМНІЮ, САМОЗВ'ЯЗАННОГО КАРБІД КРЕМНІЮ, СИЛІЦІЮВАННЯ, МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТВЕРДО ФАЗНЕ СПІКАННЯ, ШЛІКЕРНЕ ЛИТТЯ

Тема магістерської роботи «Удосконалення структури та властивостей самозв'язанного карбіду кремнію».

В загальній частині представлена класифікація, структура та властивості керамічних матеріалів. Достатньо повно розглянуто методи отримання кераміки на основі карбіду кремнію.

У другій частині представлено технологічні особливості виробництва самозв'язанного карбіду кремнію методом шлікерного литва. Надана оцінка впливу взаємодії спікаючих добавок з SiC.

В третій частині розглянуто фізико-механічні властивості самозв'язаного карбіду кремнію. Визначено коефіцієнти тертя керамічних композитів системи SiC/SiC.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА.....	10
1.1 Класифікація, структури і властивості керамічних матеріалів.....	10
1.2 Структура і основні властивості карбїду кремнію.....	11
1.3 Методи отримання карбїду кремнію.....	15
1.3.1 Метод Ачесона.....	16
1.3.2 Отримання карбїду кремнію парогазовим методом.....	19
1.3.3 Зол-гель метод.....	20
1.3.4 Плазмохімічний синтез карбїду кремнію.....	21
1.3.5 Метод хімічного осадження з парової фази (CVD).....	22
1.3.6 Метод саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС).....	23
1.4 Методи отримання кераміки на основі SiC.....	24
1.4.1 Отримання карбїду кремнію методом силіціювання.....	25
1.4.2 Твердофазне спікання карбїду кремнію.....	25
1.4.3 Метод рідкофазного спікання карбїду кремнію.....	26
1.4.4 Карбїд кремнію, отриманий методом гарячого пресування.....	27
1.4.5 Метод гарячого ізостатичного пресування.....	28
2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА.....	29
2.1 Аналіз структури технології і фракційного складу шихти для формування заготівель.....	29
2.2 Технологічні особливості виробництва самозв'язанного карбїду кремнію методом шликерного литва.....	34
2.3 Спікаючі добавки для отримання карбїдкремнієвої кераміки.....	36
2.4 Оцінка впливу взаємодії спікаючих добавок з SiC.....	38
2.5 Отримання кераміки на основі SiC методом гарячого пресування.....	40

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ САМОЗВ'ЯЗАНОГО	
КАРБІДУ КРЕМНІЮ.....	42
3.1 Коефіцієнти тертя керамічних композитів системи SiC/SiC.....	42
3.2 Фізико-механічні властивості самозв'язаного карбїду кремнію.....	46
3.3 Хімічні властивості самозв'язаного карбїду кремнію.....	48
3.4 Области використання самозв'язаного карбїду кремнію.....	50
ВИСНОВКИ.....	53
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	54

ВСТУП

Упродовж двадцятого століття кераміка з виробів будівельного і господарсько - побутового призначення перетворилася на багатофункціональний матеріал, і сферами її застосування стали електротехніка, електроніка, машинобудування, де міцність і стійкість до крихкого руйнування у край важливі. Про це свідчить хоч би той факт, що міцність кераміки за останні 100 років збільшилася в 3-5 разів.

Інтерес до кераміки, як до конструкційного матеріалу, значно виріс і пояснюється не лише тим, що межа її міцності при вигині досягла 2000 МПа, але і тим, що вона характеризується високою зносостійкістю, твердістю, вогнетривкістю, корозійною стійкістю, у ряді випадків малою щільністю.

Концепції перетворення промисловості припускають створення технологій принципово нових матеріалів, що забезпечують розвиток різних секторів економіки. Останнє повною мірою відноситься до кераміки, металів, полімерів, скла, а також зачіпає композиційні матеріали, створення яких принципове можливо на їх основі.

Розглядаючи область керамічного матеріалознавства, слід зазначити, що кераміка характеризується сукупністю унікальних фізико - технічних властивостей, яких не має практично жоден клас матеріалів. На думку ряду фахівців, конструкційна кераміка витісняє ряд металів і сплавів аналогічного призначення. Встановлено, що на долю кераміки, головним чином SiC, що містить, Al₂O₃, ZrO₂, нині доводиться більше 20 % світового виробництва конструкційних матеріалів, і їх роль надалі зростатиме

Мета роботи: Провести аналіз вибрати спосіб і удосконалити технологію формування структури і підвищення функціональних властивостей самозв'язаного карбїду кремнію.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Дати аналіз способів і методів отримання карбїду кремнію і керамічних композитів на їх основі.
2. Удосконалити методи твердофазного і рідкофазного спікання в процесі виробництва самозв'язаного карбїду кремнію.
3. Оцінити властивості і сфери застосування самозв'язаного карбїду кремнію.

Об'єкт дослідження: фізико - хімічні процеси в технології виробництва самозв'язаного карбїду кремнію.

Предмет дослідження: Технологічні схеми і механізми формування структури і властивостей самозв'язаного карбїду кремнію.

Методи дослідження: Методи інфільтраційного просочення і шлікерного формування заготівель і температурні режими високотемпературної обробки, дослідження триботехнічних характеристик самозв'язаного карбїду кремнію.

Наукова новизна:

1. Вдосконалена схема інфільтраційного методу просочення і процесів карбонізації відформованої заготівлі.
2. Визначені температурно-часові режими процесів силіціювання карбонізованої заготовки.
3. Встановлено коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу самозв'язаного карбїду кремнію.

Практичне значення:

1. Запропоновані схеми отримання самозв'язаного карбіду кремнію можуть бути використані в реальному процесі виробництва.
2. Отримані значення триботехнічних характеристик можуть бути прямо використані при розробці вузлів тертя на основі самозв'язаного карбіду кремнію.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 68 найменувань, викладена на 61 сторінці машинописного тексту, включаючи 7 рисунків, 5 таблиць.

1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Класифікація, структури і властивості керамічних матеріалів

Кераміка - це полікристалічні матеріали і вироби з них, що складаються із з'єднань неметалів III, - VI груп періодичної системи з металами або один з одним і отримувані шляхом формування і випалення відповідної початкової сировини. Початковою сировиною можуть служити як речовини природного походження (силікати, глини, кварц та ін.), так і отримувані штучно (чисті оксиди, карбіди, нітрид та ін.). У цьому визначенні встановлено дві відмітні ознаки кераміки : хімічний склад і технологія.

Головна відмінність керамічної технології від технології інших матеріалів, наприклад технології отримання металів, полягає в тому, що основний компонент матеріалу не доводиться до плавлення. В цьому відношенні керамічні технології близькі до порошкової металургії. Керамічні матеріали класифікують по хімічному складу і за призначенням. Класифікація кераміки за хімічним складом:

1. Оксидна кераміка. Ці матеріали складаються з чистих оксидів Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2 , оксидів рідкоземельних металів, їх механічних сумішей ($ZrO_2 - Al_2O_3$ та ін.), твердих розчинів ($ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$ та ін.), хімічних сполук (муліт $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ та ін.)

2. Безоксидная кераміка. Цей клас складають матеріали на основі карбідів, нітриду, бориду, силіцидів, фосфідів, арсенидов і халькогенидов (окрім оксидів) перехідних металів і неметалів III - VI груп періодичної системи. Класифікація кераміки за призначенням:

1. Будівельна кераміка.
2. Тонка кераміка.
3. Хімічно стійка кераміка.
4. Вогнетривка кераміка.

5. Технічна кераміка. Технічна кераміка об'єднує матеріали, вживані в різних областях сучасної техніки, які можна розділити на наступні групи:

1. Конструкційна кераміка.
2. Інструментальна кераміка.
3. Електрорадіотехнічна кераміка.
4. Кераміка з особливими властивостями.

Часто керамічні матеріали умовно ділять на "традиційні" і "нові". Традиційна кераміка використовується в сферах застосування, що давно склалися: будівництві, металургійній, хімічній промисловості. Термін "нова кераміка" відбиває використання кераміки в машинобудуванні, авіаційній, космічній промисловості в якості конструкційного і інструментального матеріалу, а також в електроніці. Слід зазначити, що традиційна і електротехнічна кераміка є в основному окисною, в той час, як нова кераміка і деякі види спеціальної кераміки, відповідно до класифікації за хімічним складом можуть відноситися до обох груп.

1.2 Структура і основні властивості карбиду кремнію

Карбід кремнію є одним з найбільш яскравих представників політипних з'єднань - неорганічним бінарним з'єднанням кремнію і вуглецю. Кремній і атоми вуглецю розташовані в періодичній таблиці в одному стовпці, і обидва елементи утворюють чотири еквівалентні sp^3 - гібридні σ -связи і просторову конфігурацію тетраедра, кут між якими складає 109° , ідентичний структурі алмазу (рис. 1.1). Проте істотною відмінністю між карбідом кремнію і алмазом є висока температурна стійкість і твердість.

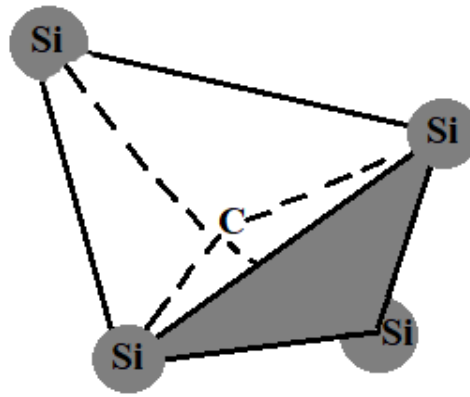


Рисунок 1.1 - Координація тетраедра атома вуглецю чотирма сусідніми атомами

Різниця значень електронегативності атомів C і Si ($2,5 - 1,8 = 0,7$) вказує на те, що тип зв'язку в з'єднанні SiC переважно ковалентний, і лише на 10% іонний. Міцність зв'язку складає близько 300 кДж/моль, в той час, як міцність зв'язку в алмазі складає 356 кДж/моль [1].

Уперше політипизм в монокристалах SiC був виявлений в 1912 році Баумгауэром. Карбід кремнію існує в декількох модифікаціях, що є поліморфними [2]. На сьогодні, за інформацією з різних джерел, відомі від 150 до 200 модифікацій кристалічної структури карбиду кремнію [3, 4]. Усі політипи складаються із закритих шарів атомів вуглецю (C) і кремнію (Si), де атоми C розташовані над центрами трикутників Si і під атомами Si, розташованих в наступному шарі.

Відстань між сусідніми атомами кремнію і вуглецю складає приблизно 0,307 нм для усіх політипів. Період повторення таких шарів варіюється від десятків ангстрема до десятка нанометрів. Атом вуглецю поміщений в центр тетраедра, утвореного чотирма атомами Si. У такому разі, відстань між атомом C і атомом Si однаково і приблизно рівний 0,189 нм, а відстань між атомами вуглецю складає приблизно 0,307 нм [1].

Відстань між двома площинами кремнію приблизно рівного 0,252 нм. В результаті відбувається формування ряду індивідуальних модифікацій -

гексагональною, тригональною і кубічною, які і являються політи типами, і розрізняються електрофізичними параметрами.

Незважаючи на безліч політипів, практичне значення мають, як правило, не усе. Рамсделл (L.S. Ramsdell) [4] ввів позначення різних політипів карбїду кремнію. Існують наступні політипи карбїду кремнію : 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 10H, 14H, 15R, 19R, 20H, 21H і 24R. Згідно з цим позначенням, число вказує на кількість шарів, буква на сингонію. На рисунку 1.2 показані основні модифікації карбїду кремнію [2].

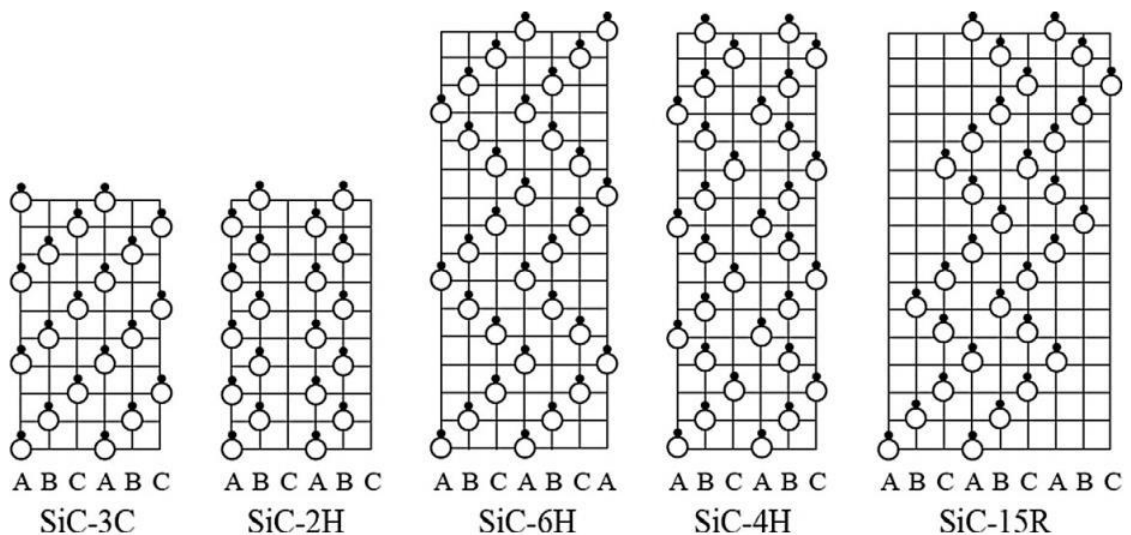


Рисунок 1.2 – Елементарні осередки основних політипів SiC [2]

3C-SiC (або β -SiC) традиційно є "низькотемпературною модифікацією", і має структуру, схожу із структурою алмазу. У цій кристалічній структурі Si і C займають позиції, як в кубічних гратах. Кубічна форма карбїду кремнію є метастабільною при кімнатній температурі, і, спочатку формується при виробництві SiC з діоксиду кремнію і вуглецю. При підвищенні температури зверху 2000°C, карбід кремнію з фази β переходить в одну або декілька фаз α . До α -SiC відносять гексагональну (nH - SiC) і ромбоєдричну (nR - SiC)

модифікації - так звані бислои n - SiC, що складаються з Si і 3 елементарного осередку [5]. Самим нестабільним вважається політип 2H.

Механізм формування різних політипів залежить від безлічі чинників - температура, навколишня газова атмосфера і кінетичні процеси росту кристалів карбїду кремнію. Так само, немає ніяких сумнівів в тому, що і домішки відіграють важливу роль у формуванні політипів.

Політипні форми карбїду кремнію, внаслідок різної структури, мають відмінні одна від однієї властивості, зокрема електрофізичні (ширина забороненої зони, рухливість носіїв заряду), оптичні (коефіцієнти поглинання, заломлення) і хімічні (швидкість окислення, дифузії домішок) [6].

Карбїд кремнію зарекомендував себе як матеріал, що має властивості, такими як висока температура плавлення, термічна і хімічна стабільність. При кімнатній температурі карбїд кремнію не взаємодіє з мінеральними солями і їх сумішами, кислотами і розчинами лугів, проте, при нагріванні вступає в реакцію з деякими з'єднаннями. Наприклад, при нагріванні до 250-300°C з фосфорною кислотою (H₃PO₄), при 600°C з хлором.

Окислення кераміки на основі карбїду кремнію відбувається при температурі 1650°C, що пояснює широке використання виробів на його основі в окислювальних середовищах. Вся річ у тому, що на поверхні виробу з SiC утворюється шар з SiO₂, який уповільнює процес окислення [7].

Так само, матеріали на основі карбїду кремнію мають напівпровідникові властивості, що дозволяє використовувати їх в електроніці, мікроелектроніці, оптиці і ін.

Як показано на діаграмі стану на рисунку 1.3, карбїд кремнію є єдиною бінарною фазою в системі Si - C із складом 50 ат.% Si, 50 ат.% C. У замкнутій системі при загальному тиску 1 бар карбїд кремнію плавиться інконгруентно при 2545±40°C утворюючи графіт і багатий кремнієм розплав. Це найвища температура, при якій формується кристали карбїду кремнію. У відкритій системі це з'єднання не має точки плавлення і при T≈2300°C карбїд кремнію

починає розкладатися з утворенням газоподібного кремнію і залишку графіту.

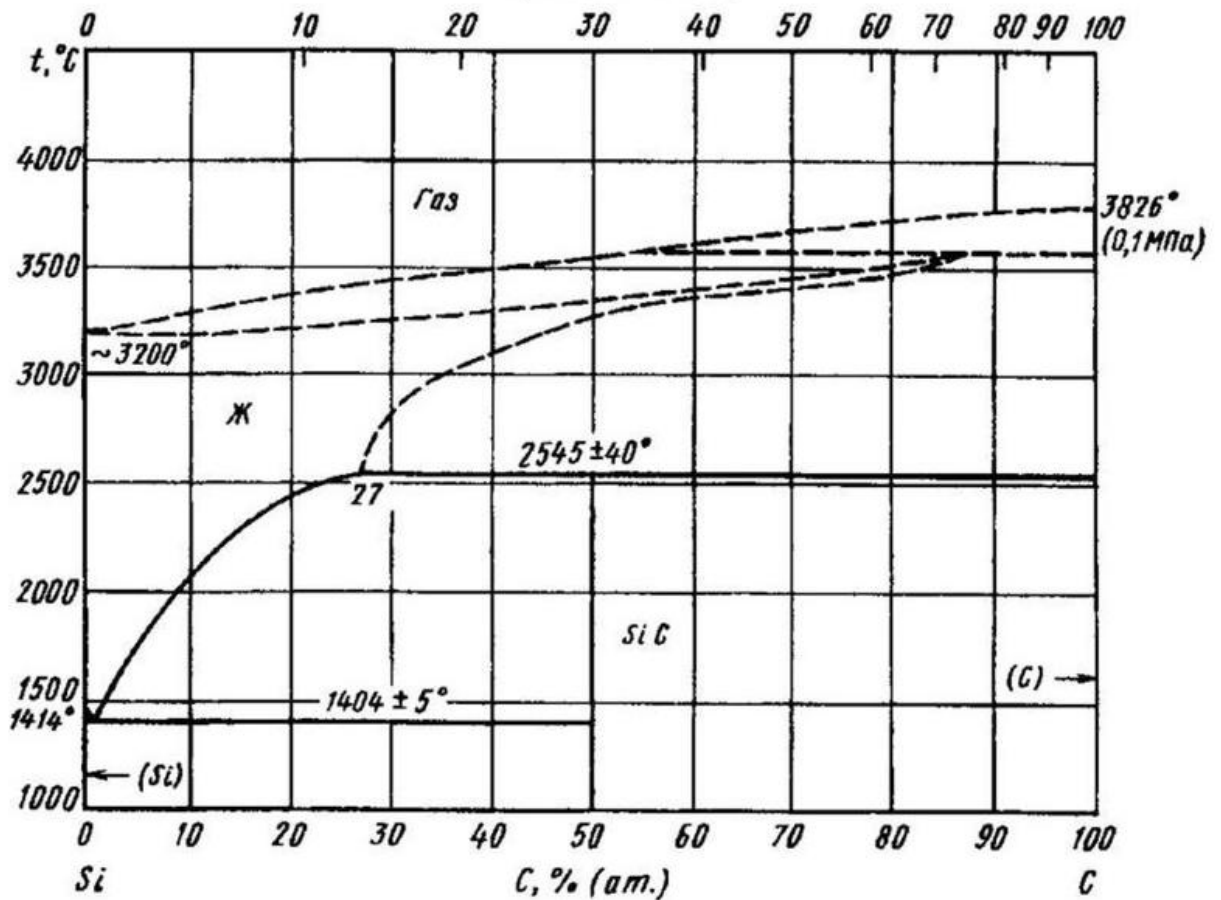


Рисунок 1.3 – Діаграма стану кремній - вуглець

1.3 Методи отримання карбіду кремнію

В наші дні основне промислове отримання порошку карбіду кремнію проводиться по класичному методу Ачесона. Процес протікає в електричних печах при температурі $1600\text{-}2500^\circ\text{C}$, і є взаємодією особливо чистого кварцу ($99,5\% \text{SiO}_2$) і нафтового коксу згідно реакції



Згідно із статистикою, світове виробництво порошку карбїду кремнію складає 1,1 млн. т/рік. Масштабне виробництво карбїду кремнію є в Китаї, Україні, Росії. На європейському ринку виробництва лїдером є найбільша компанія «Saint-Gobain» (Франція). За нею йдуть дві компанії, що об'єдналися «Exolon-ESK» (США) та «Elektroschmelzwerk» (ФРГ).

Матеріали на основі карбїду кремнію мають сукупність фізико-механических властивостей, таких як висока міцність, твердість, стійкість до дії кислот і лугів. Карбидкремниевые матеріали все частіше використовуються в якості вогнетривких матеріалів, структурних компонентів в машинобудуванні, і виявилися дуже успішними для використання в умовах підвищених стираючих дій і високих температур [7-10]. Нові напрями застосування відкривають можливість використання нанорозмірного карбїду кремнію (розмір часток менше 100 нм), і субмікронного (розмір зерна менше 1 мкм). Таке виробництво є малотоннажним і складає близько 1% від світового ринку [9, 11].

1.3.1 Метод Ачесона

Спосіб отримання SiC, запропонований і запатентований Едвардом Гудричем Ачесоном в 1891 році, дозволив налагодити великотоннажне виробництво порошку карбїду кремнію [12]. Метод заснований на явищі сублімації, іншими словами, процесі випару і конденсації матеріалу, що синтезується. Цей спосіб синтезу продовжують використовувати і нині, проте, існує безліч модифікацій класичного методу [13, 14], але, по суті, він не зазнав серйозних змін.

Згідно з цим методом, до високочистого кварцевого піску (99,5% SiO₂) додають малозольний або нафтовий кокс, і кухарську сіль, від кількості якої залежить різновид - чорний або зелений – полікристалічного карбїду кремнію на виході.

У чорному карбіді кремнію, як правило, спостерігається більша кількість вільного вуглецю, а в зеленому - вільного кремнію. Відповідно, зелений карбід кремнію вважається чистішим, ніж чорний. Сировина повинна мати максимальний розмір зерна 10 мм. На додаток до реагентів, іноді додають тирсу - це сприяє збільшенню пористості суміші і полегшує звітрювання монооксиду вуглецю, що утворився. Процес протікає в інтервалі температур 1600-2600°C. Термообробку проводять, пропускаючи струм близько 100 кА через вугільні електроди і сердечника впродовж 40 годин. Таким чином, абразивний і вогнетривкий карбід кремнію виготовляється в промисловості згідно з представленою схемою (рис. 1.4) [14].

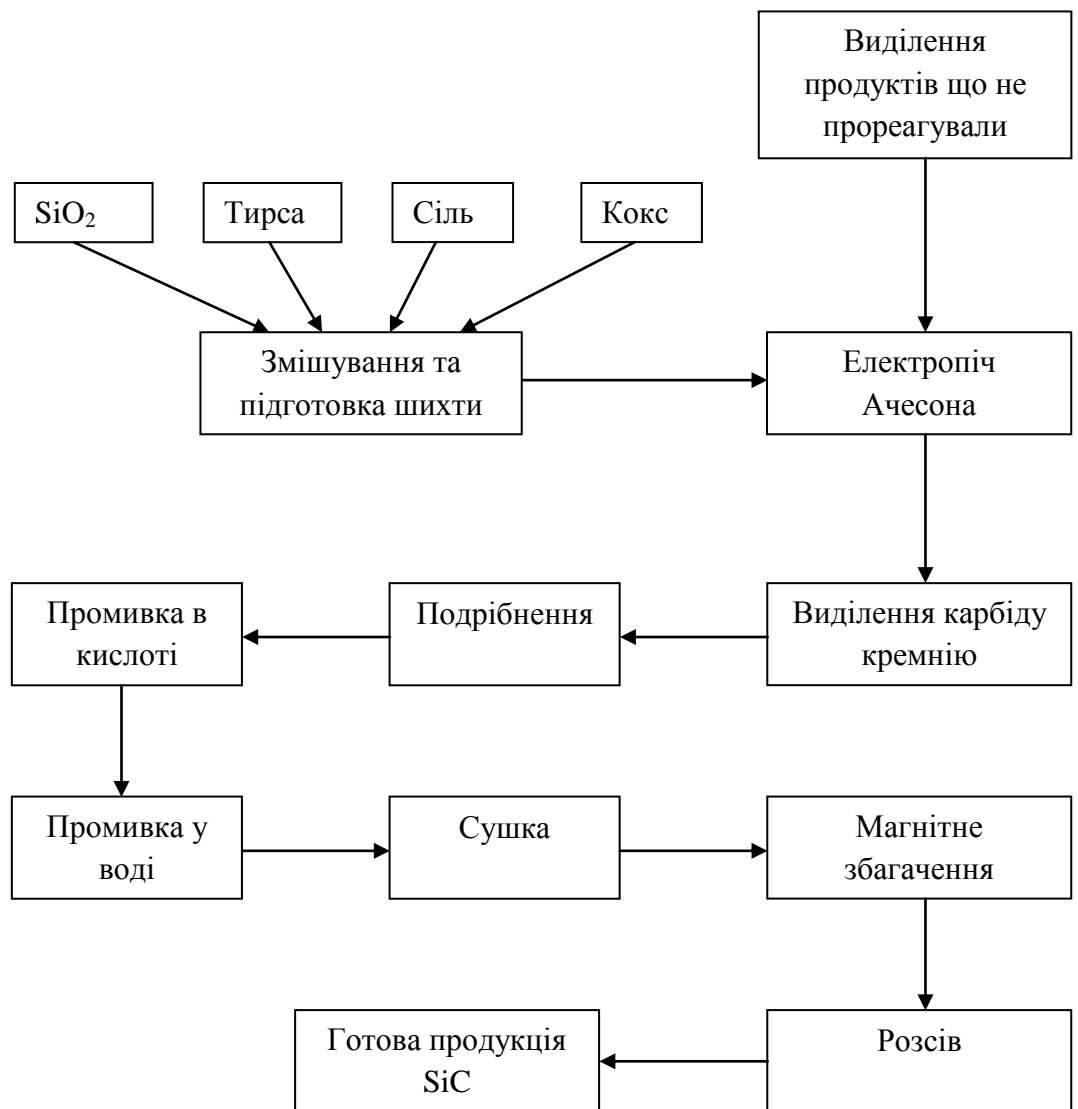


Рисунок 1.4 – Технологічна схема отримання порошків карбіду кремнію методом Ачесона

Печі мають довжину до 25 м, ширину 4 м і висоту 4 м, споживають до 5000 кВА і працюють близько 130 годин. Піч має прямокутний поперечний переріз і складається з двох графітових електродів на кінці, і дві рухливі бічні стінки, призначення яких полягає у збереженні суміші сировини [6]. Після виключення печі дають остигнути впродовж декількох днів. Потім знімають бічні стінки і видаляють суміш, що не прореагувала.

Такий спосіб синтезу карборунда досить простий, не вимагає істотних витрат, і дозволяє отримати велику кількість кінцевого порошку, що синтезується.

Особливість будови печі Ачесона призводить до нерівномірності прогрівання, тобто шари, розташовані ближче до периферії, мають нижчу температуру, ніж ті, що знаходяться ближче до центру - тут температура досягає і 2600°C. У зв'язку з цим, реакція та, що відновлення-карбонізує відбувається не до кінця в зоні периферії. Від цього зміст чистих і великих кристалів карбиду кремнію в кінцевому продукті близько 15%, замість заявлених теоретично 67% [15]. Фрагменти зразка карбиду кремнію, які прореагували до кінця (тонкокристаллическая зовнішня зона, так звана "аморфна зона"), перемелюється з метою зменшення в розмірах (наприклад, в щічній дробарці), і завантажується знову в піч, з додаванням коксу і кварцевого піску [6].

Таким чином, до недоліків методу можна віднести:

1. Велика кількість шкідливих викидів в довкілля;
2. Неконтрольована присутність домішок і структурних дефектів в кінцевому продукті, що обмежує використання отриманих цим методом порошоків в деяких галузях, що вимагають чистоту початкового матеріалу, наприклад, в оптиці і в якості підкладок для напівпровідникових приладів;
3. Неминуча перевитрата електроенергії;
4. Малий вихід чистого кінцевого продукту;

5. Істотний знос деталей печі, що вимагає постійної заміни деталей, як наприклад теплоізоляція печі насичується продуктами в ході відновлення, і поступово знижує свої властивості;

6. Тривалість процесу синтезу (може досягати 30-40 годин).

Нині тривають спроби модернізації цього методу отримання порошків карбиду кремнію методом рівноцінної заміни початкових компонентів з метою оптимізації процесу. Так автори статей [16-18] пропонують замінити початковий компонент у вигляді кварцевого піску (SiO_2) на відходи рисового виробництва з метою зниження витрат. Так само, в статтях [19, 20] описані деякі можливі компоненти (цукор, скло, кокосова шкаралупа), що містять кремній або вуглець, використані для синтезу порошку SiC. Авторами роботи [14] пропонується принципово нова технологія виробництва порошку SiC, відмітною особливістю якої є попередня підготовка початкових порошків кремнію і сажі з використанням синтезу (MAC-процесу), що механічно активується.

1.3.2 Отримання карбиду кремнію парогазовим методом

На початку 50-х років був запропонований метод сублімації отримання карбиду кремнію [21]. Цей метод підходить для отримання напівпровідникових монокристалів карбиду кремнію і полягає у випарі полікристалічного SiC при температурі 2500-2600°C з подальшою конденсацією.

У 70-і - початок 80-х років був запропонований сендвіч-метод сублімації вирощування епітаксіальних шарів SiC, згідно з яким процес йшов при зближенні джерела пари і підкладки [22]. Недоліком цього методу є велика кількість зародків, що призводить до надлишку дрібних кристалів з утворенням неоднородностей.

Використання приманок дозволяє не лише понизити виникнення цих недоліків, але і зробити вирощування монокристалів великого розміру [23].

У 1979 році запропонований метод фізичного транспорту пари [24]. Суть методу полягає в конденсації пересиченої пари, що виникає при сублімації синтезованого карбїду кремнію на монокристалічну приманку.

Ріст сублімації визначається конструкцією самого тигля і розподілом температури в нїм. При цьому методї кристали прагнуть рости уздовж ізотерм. Полїкристалічний карбїд кремнію знаходиться в зонї високих температур 1800-2600°C. Пари поступають до холоднїшої приманки, на поверхнї якої відбувається кристалїзація.

Розмїр кристала можна збїльшувати поступово за рахунок багатократного бїчного розрощування. У цьому методї, на вїдмїну вїд вїдомих, де потрїбно мїнімальнї градієнти температури, допускаються градієнти температур, якї досягають значень 20-30 град/см. Нагрївач може бути резистивним з графїту, або допускається нагрїв струмами високої частоти [25].

1.3.3 Зол-гель метод

Метод зол-гель отримав широке поширення на початку 1980-х рокїв, коли з'явилася необхіднїсть розробки нових низькотемпературних методїв отримання оксидної керамїки, такий як дїоксид цирконїю, оксид алюмїнію, дїоксид кремнію і дїоксид титану з високої относительноплотной формї [26].

Основною перевагою використання методу зол-гель синтезу є можливїсть отримання високочистого продукту з однорїдною мїкроструктурою. Такий результат неможливо досягти, використовувуючи традиційнї методи обробки - це пов'язано з високою температурою плавлення, випаром і кристалїзацією.

Крїм того, використання зол-гель методу особливо ефективно для синтезу нанорозмїрних порошокїв. Так само, слїд зазначити, що зол-гель метод адаптується до виробництва плївок і волокон [27].

Зол-гель процес включає дві основні стадії: гідроліз і поліконденсацію. Перша стадія розпочинається з приготування кварцевого скла за допомогою змішування відповідного алкоксида у вигляді початкового компонента, води і взаємного розчинника з утворенням розчину.

Гідроліз призводить до утворення силанольних груп (SiOH), що згодом конденсуються з утворенням силоксанових зв'язків (SiOSi). Силікагель, утворений цим способом, призводить до жорсткої, взаємозв'язаної тривимірної мережі, що складається з полімерних ланцюгів [28, 29]. Видалення розчинника відбувається за допомогою сушки. Внаслідок цього процесу відбувається усадка і ущільнення, утворюється ксерогель. Ця фаза обробки сильно впливає на мікроструктуру кінцевого компонента.

Цей метод отримання порошків SiC досить дорогий в порівнянні з іншими методами і важко застосовується для промислового виробництва. Крім того, частки порошку, отримані з допомогою зол-гель методу, є пористими за своєю природою внаслідок виділення газів в ході карботермічного відновлення гелю [30].

1.3.4 Плазмохімічний синтез карбідів кремнію

Плазмохімічний синтез є найбільш поширеним методом отримання високодисперсних порошків. Метод реалізується за допомогою застосування низькотемпературної плазми, генерованої в процесі розрядів різних типів (дугового, тліючого, високо- чи надвисокочастотного). Частки, отримані цим методом, найчастіше є монокристаломі з розмірами від 10 до 200 нм.

Процес характеризується високою швидкістю зародкоутворення твердої фази при малих швидкостях зростання. Також, метод має високу продуктивність. При високій температурі плазми усі початкові речовини переходять в газоподібний іонізований стан. Наявність іонів призводить до великих швидкостей взаємодії і короткого часу реакцій.

Авторами роботи [31] досліджені можливості отримання нанодисперсних порошоків карбїду кремнію в плазмохімічних процесах при водневому відновленні тетраклориду кремнію з вуглеводнем при використанні аргоною електродугою і азотною мікрохвильової плазми. Отримані однофазні порошки кубїчної модифїкації з розміром часток 21 – 120 нм.

Різновидом плазмохімічного синтезу є газофазний синтез з використанням нагрїву реакційної сумїші. При використанні цього методу виключається забруднення сумїші і можливий контроль процесу, у тому числі, контроль гомогенного утворення зародкоутворення [32].

У роботі [33] був описаний спосіб отримання нанокристалїчних порошоків Si, Si₃N₄ і SiC за допомогою лазерного синтезу. Порошки отримували піролізом газоподїбного силану (SiH₄) з використанням CO₂ - лазера. Таким чином, частки порошку карбїду кремнію мали розмірність 18-26 нм. В ході експерименту було показано, що зерна нанопорошків, отримані за допомогою лазерного нагрїву, мають сферичну форму і вузький розподїл по розмірах.

Недолїком методу є широкий розподїл розмірів часток по фракціях. Отримати наночастки необхідної стехіометрії можливо за допомогою додаткового короткочасного випалення в контрольованому газоподїбному середовищі.

1.3.5 Метод хїмічного осадження з парової фази (CVD)

Хїмічне осадження з парової фази - хїмічна реакція утворення карбїду кремнію з газоподїбних агентів. За допомогою цього методу можливо отримати не лише плївкові структури, але і покриття на зернистих матеріалах і нановолокна.

У методі CVD зазвичай використовують силан і вуглеводні як початкові реагенти, а в якості газу-носія - водень. Процеси хїмічного

осадження проводять при звичайному або зниженому тиску. Для активації процесу використовують один з найбільш відомих методів : термічний, фотохімічний (лазерний), плазмовий [34].

У роботі [35] при температурі 1100°C отримані рівноосні, квазісферичні і агломеровані частки SiC в системі SiH₄ - C₂H₂ в атмосфері азоту. Середній розмір часток порошку складає 0,1-0,2 мкм, максимальний розмір агломерату складає близько 0,3 мкм. За допомогою технології CVD можливе отримання плівкових структур, проте, отримання порошків ускладнене неможливістю отримання гомогенних структур.

1.3.6 Метод саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС)

Порошки карбіду кремнію можна отримати за допомогою методу високотемпературного синтезу (СВС), який був розроблений в 1967 році радянськими ученими А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской і В. М. Шкиро [36]. Метод високотемпературного синтезу підрозділяють на два режими: пошарового горіння і об'ємного горіння.

Форма початкових компонентів може бути, як у вигляді порошку, так і у вигляді спресованої пігулки. Ініціацію процесу проводять за допомогою підведення короткочасного теплового імпульсу (лазерний промінь, електроискрової розряд та ін.) з формуванням хвилі горіння, або використовують рівномірний нагрів для ініціації екзотермічної реакції горіння. Метод СВС є реакцією горіння, в якій тепловиділення локалізоване в шарі, і передається від шару до шару шляхом теплопередачі. Температура хвильового фронту зазвичай має досить високий рівень значень (2000-4000 К).

При реалізації процесу об'ємного горіння увесь зразок нагрівають в контрольованому режимі, поки реакція не пройде одночасно і рівномірно за об'ємом зразка. Іншими словами, цей режим називають режимом теплового

вибуху, оскільки перед здійсненням процесу займання необхідно прогріти зразок [37].

Перевагами методу є:

- велика швидкість протікання реакції;
- незначні енергетичні витрати;
- простота устаткування;
- висока продуктивність;
- чистота кінцевого продукту.

1.4 Методи отримання кераміки на основі SiC

Карбідокремнієві матеріали, залежно від способу їх отримання і технічного призначення, можуть бути пористими і щільно спеченими [38, 39, 40].

Таким чином, до першої групи пористих матеріалів відносяться:

- 1) керамічно – зв'язаний карбід кремнію (CSiC),
- 2) рекристалізований карбід кремнію (RSiC),
- 3) реакційнозв'язаний карбід кремнію (RBSiC).

До щільно спечених матеріалів відноситься кераміка на основі карбиду кремнію, отримана методом:

- 1) реакційного спікання (силіціювання),
- 2) твердофазного спікання,
- 3) жидкофазного спікання,
- 4) гарячі пресування.

1.4.1 Отримання карбіду кремнію методом силіціювання

Цей метод полягає в просоченні заздалегідь відформованої вуглецевої заготовки на основі порошку карбіду кремнію розплавом рідкого кремнію. В результаті процесу силіціювання в заготовці є присутньою залишкова кількість вуглецю. Цей факт знижує механічні характеристики отриманої кераміки, але підвищує фрикційні властивості кераміки [41].

Перевагою методу є можливість отримання великогабаритних деталей різних геометричних розмірів і форм. Основними сферами застосування таких матеріалів є машинобудування (торцеві ущільнення, підшипники ковзання), енергетичні технології (розпорошувальні форсунки), хімічні технології (футерування, замочна арматура), термічне оснащення (нагрівачі, екрани, чохли термопар), ракетобудування (сопла), космічна і лазерна техніка (відбивачі і дзеркала) і так далі

1.4.2 Твердофазне спікання карбіду кремнію

Рушійною силою при твердофазном спіканні є зниження поверхневої енергії часток. Спікання згідно з цим методом відбувається у декілька етапів. На першому етапі відбувається зближення часток з метою збільшення дифузійних контактів, супроводжуване усадкою. На другому етапі відкрита пористість переходить в закриту, відбувається її зменшення приблизно до 10 об.%. Третій етап спрямований на зниження закритої пористості приблизно до 3-5 об.% [42].

На мікроструктуру матеріалу впливають розмір зерен, температура спікання і наявність (чи його відсутність) прикладеного тиску. Безліч проведених робіт доводять, що великий розмір зерна SiC і нерівномірно формована заготовка перешкоджає ущільненню [43]. При твердофазном спіканні ріст зерен, зазвичай, переважає над ущільненням, тому, згідно з цим

механізмом, неможливо спекти кераміку до значення щільності, близького до теоретичної, без застосування спекаючих добавок [44].

Єдиним механізмом масопереносу є дифузія атомів в твердому стані. Ущільнення в полікристалічній кераміці, як правило, відбувається за рахунок дифузії на межі зерен і гратчастої дифузії (вакансійний або міжвузельний механізм) від меж зерен в пори.

Раніше вважалося, що провести спікання карбїду кремнію без додатка тиску неможливо. Лише на початку 1970-х років стало можливим отримувати кераміку спіканням без використання тиску, з досягненням щільності більше 95% від теоретичної. Це сталося багато в чому завдяки новаторській роботі Прохазки [Prochazka] [44]. Він уперше отримав матеріали на основі β - SiC, а потім α - SiC з добавкою 2% бору і вуглецю без додавання тиску.

В процесі твердофазного спікання в ґратах карбїду кремнію відбувається заміна кремнію на бор, створення тим самим дефектної структури, що призводить до збільшення об'ємної дифузії [42-45]. Відбувається взаємодія вуглецю з оксидною плівкою, що утворюється на поверхні зерен SiC, відновлюючи її [46]. Підвищений вміст вуглецю сприяє уповільненню росту зерен SiC і отриманню.

Окрім добавок бору і його з'єднань часто використовують добавки алюмінію і його з'єднань, і берилія і його з'єднань [47, 48].

1.4.3 Метод рідкофазного спікання карбїду кремнію

Основною перевагою рідкофазно - спеченого карбїду кремнію являється можливість отримання виробів різних геометричних форм і розмірів без додаткової механічної обробки з великою продуктивністю [49].

Отримати щільну заготовку без додатка зовнішнього тиску можна спіканням у присутності рідкої фази. В якості добавок, що активують спікання, привабливими є з'єднання Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CaO , AlN . В результаті протікання сукупності різних фізико-хімічних процесів в ході

спікання, відбувається утворення специфічної структури. жидкофазно-спечених матеріалів, яка є зернами SiC і межзереннуою фазу, що кристалізується при охолодженні [50].

Матеріали на основі карбїду кремнію, отримані методом жидкофазного спікання, широко застосовуються в якості футерувальних і бронематеріалів, вузлів тертя, підшипників ковзання, і інших деталей, і елементів, що випробовують тривалі статичні або короткочасні динамічна напруга. Для отримання якісних матеріалів, що мають високий рівень фізико-хімічних властивостей, необхідно використовувати гаряче пресування.

1.4.4 Карбїд кремнію, отриманий методом гарячого пресування

Гаряче пресування - це процес отримання виробів за допомогою спікання порошкових мас при одночасній дії температури і тиску. Карбїд кремнію в чистому вигляді не має достатньої пластичності до температури розкладання, і, відповідно, для досягнення значень щільності, близьких до теоретичних, потрібний додаток великого тиску і дія дуже високих температур (до 2300°C) [51]. У зв'язку з цим, в шихту додають невелику кількість спекающих добавок. Для реалізації запропонованого методу використовуються газостати. Проте застосуємо і метод прямого пресування в прессформе, що нагрівається.

Зразок заздалегідь формують методом одновісного двостороннього пресування, далі поміщають в графітову прес-форму. Максимальний тиск, що реалізовується, при гарячому пресуванні складає 50 МПа - це пояснюється міцністю на стискування графітової прес-форми [52]. Використання методу гарячого пресування дозволяє отримувати вироби невисокої пористості (до 5%) і високих механічних властивостей. Проте із-за великих виробничих витрат цей метод не використовують в промислових масштабах. Проте, нині цей метод є найбільш відповідним для отримання виробів з високими механічними властивостями.

1.4.5 Метод гарячого ізостатичного пресування

В процесі гарячого ізостатичного пресування заготівля поміщається в еластичну форму, при цьому тиск подається на заготівлю через газ. Установки гарячого ізостатичного пресування здатні працювати до температури, 2000°C , що не перевищує, і тиску до 100 МПа.

В якості еластичної форми використовуються форми, виконані з пластичного металу, який може працювати при вказаних температурах.

Щільність зразків при використанні гарячого ізостатичного пресування при температурі до 2000°C може бути підвищена з 97%, до 99% від теоретичної щільності монолітної кераміки.

Перевагою гарячого ізостатичного пресування є можливість отримання виробів складних форм, а також проведенням об'ємного пресування у відмінності від методу прямого пресування.

2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА

2.1 Аналіз структури технології і фракційного складу шихти для формування заготівель

Наукові основи технології реакційного спікання карбїду кремнію розроблені більше 40 років тому І. Н. Францевичем і Г. Г. Гнесїним [53], До. Тейлором [54] і П. Поппером [55]. Для формування структури матеріалу цього типу була використана дуже прогресивна ідея - зрощення дискретних зерен первинного карбїду кремнію вторинним карбїдом кремнію, що утворюється в процесі реакційного спікання, внаслідок чого утворюється міцний карбїдний каркас.

Для реалізації цієї ідеї Г. Г. Гнесїним уперше було запропоновано просочення шихти спиртовим розчином бакелїту з подальшим холодним формуванням заготівлі [53, 56, 57]. Після процесу поліконденсації і подальшої карбїдизації в об'ємі заготівлі зберігається до 60 % вільного вуглецю від об'ємної долі, займаної бакелїтом у формувальній масі.

Проте застосування бакелїту в якості тимчасового єднального, що дозволяє зберігати пластичність брикета і здійснювати деформацію заготівлі (формування під тиском 50 МПа [58, 59]) має обмеження, обумовлені високою в'язкістю формувальної суміші на бакелїті. Це накладає істотні обмеження на способи формування виробів складної форми і великих габаритів, оскільки в цьому випадку потрібні дорогі сталеві прес-форми і потужне пресове устаткування.

Тут слід також враховувати відомий ефект тертя формувальної суміші об стінки прес-форми, що обумовлює нерівномірність ущільнення суміші в заготівлі і нерівномірність щільності в об'ємі спеченого виробу.

Потім слїдує стадія силїціювання заготоки, в процесі якої рїдка фаза кремнію дифундує з поверхні всередину заготівлі і вступає в реакцію з вільним вуглецем. При цьому утворюється вторинний карбїд кремнію, який

зрощує зерна початкового карбіду кремнію і створює міцний каркас. Проте, оскільки "уявна щільність" сформованної таким чином заготівлі з ламповою сажею і коксом, утвореним з бакеліту, знаходиться на рівні $1,7-1,9 \text{ г/см}^3$, то в заготівлі після реакційного спікання залишається ще 41-47 % пор.

Пори потім заповнюються інфільтруємою рідкою фазою кремнію, яка частково вступає в реакцію з вуглецем, але все таки в структурі виробу зберігається відносно високий вміст вільного кремнію. Аналіз структури самосвязанного карбіду кремнію дає основу вважати, що причина відносно невисокої щільності виробів полягає в недостатньо щільної упаковки зерен первинного карбіду кремнію ще на стадії формування заготівлі.

Таким чином, описана технологія, при усій її простоті і технологічності, має обмежені можливості отримання високощільних великогабаритних виробів з самосвязанного карбіду кремнію з однорідною щільністю за об'ємом.

Щоб визначити найвищі досягнуті значення щільності, твердості і модуля пружності, які можна досягти, консолідуючи дисперсний порошок карбіду кремнію, в цій роботі було виконано гаряче пресування карбіду кремнію по аналогії з гарячим пресуванням карбіду бору в графітових прес-формах. Фракційний склад спекаємої шихти : 98 % SiC (розмір зерен — 1 мкм), 2 % AlN.

Спікання матеріалу здійснювали впродовж 20 хв під тиском 30 МПа при температурі 2150 °С. Структура гарячепресованого карбіду кремнію однорідна, а щільність і твердість виробів досягають значень $3,19 \text{ г/см}^3$ і 25 ГПа відповідно. Проте відносно низька продуктивність цього технологічного процесу і висока собівартість виробів з такої кераміки необеспечивають цю технологію для масового виробництва виробів з самозв'язанного карбіду кремнію. Тому дуже приваблива і перспективна кераміка на основі самозв'язанного карбіду кремнію, фізико-механічні властивості якої небагатьом поступаються властивостям карбіду бору, але її виробництво способом реакційного спікання технологічніше і відносно малозатратно.

Проблема підвищення технологічності реакційного спікання і зниження собівартості виробів з самосвязанного карбїду кремнію, що дозволяє виготовляти вироби складної форми і великих габаритів, була вирішена в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля НАН України [60,61].

В процесі формування заготівлі виробу з термопластичної маси, що містить шихту карбїду кремнію. Розроблені склади тимчасового єднального на основі парафіну, бджолиного воску і олеїнової кислоти і углеродосодержащих добавок дозволили істотно понизити в'язкість гарячого шликера і, отже, реалізувати дуже технологічний процес шликерного литва заготівель складної форми і великих габаритів [60].

Слід зазначити, що технологія шликерного литва практично повністю усуває ефект впливу тертя формувальної маси об стінки ливарної форми, оскільки формування відбувається гарячим шликером, що знаходиться в рідкому стані під гідростатичним тиском 0,6-0,8 МПа. Це обумовлює отримання відливання з рівномірною щільністю за об'ємом. Проте упродовж тривалого періоду не вдавалося добитися щільності матеріалу виробів, що отримуються у такий спосіб, більше 3 г/см^3 з тих же причин, які були описані вище при аналізі структури самозв'язанного карбїду кремнію на бакелітовій зв'язці.

Хоча отримані властивості спеченої таким чином кераміки цілком задовольняють вимогам, що пред'являються до керамічних матеріалів, експлуатованих в трибологічних конструкціях або в замочній арматурі, але, як вже відзначалося вище, основним критерієм придатності кераміки для бронеелементів є високі значення щільності і твердості. Тому стояло завдання - розробити технологічний процес формування структури кераміки на основі реакційноспеченого карбїду кремнію, заготівлі якої формуються методом шликерного литва, але при цьому щільність виробів має бути не менше $3,1 \text{ г/см}^3$.

З огляду на те, що щільність виробу з самозв'язанного карбїду кремнію залежить від питомої ваги брикета порошкової суміші карбїду кремнію, кількості вільного вуглецю в заготівлі і змісту вільного (незв'язаного) кремнію у виробі, дослідження були спрямовані на підвищення питомої ваги порошкової суміші карбїду кремнію в заготівлях, формованих шликерним литвом, і мінімізацію вмісту вільного кремнію в структурі спеченого виробу, що, кінець кінцем, спрямовано на підвищення щільності і інших фізико-механічних властивостей цього матеріалу.

Збільшення питомої ваги заготівлі можна досягти, як відомо, щільнішою упаковкою брикета під пресом високого тиску або використовуючи поліфракційні порошкові суміші. Розглянемо результати оптимізації фракційного складу початкової суміші порошоків карбїду кремнію і складу тимчасового єднального. Відмітимо, що в процесі шликерного литва заготівля формується подачею шликера в порожнину ливарної форми при тиску 0,6-0,8 МПа. Цього тиску недостатньо для переорієнтації зерен або тим більше їх часткового дроблення. Питома вага відлитих таким чином заготівель після видалення зв'язки складала тільки 1,7—1,8 г/см³.

Аналіз структури спеченого виробу, заготовка якого відлила шликером на парафіновій зв'язці, практично не відрізняється від структури виробу на бакелітовій зв'язці, т. е. така ж значна доля об'єму заповнена кремнієвою фазою. Таким чином, можна припустити, що щільність матеріалу виробу залежить нестільки від типу тимчасового єднального формувальній суміші, скільки від об'ємної концентрації карбїду кремнію, яка визначається, в першу чергу, щільністю упаковки зерен порошоків карбїду кремнію ще на стадії формування заготівлі брикета. Отже, щільність матеріалу виробу можна збільшити підвищенням щільності упаковки порошкової суміші у брикеті.

Мак Гирри [61] показав, що максимальна об'ємна концентрація сферичних часток монофракційного складу досягає величини $V = 0,625$. Бакуль В. Н. показав, що об'ємна концентрація часток октаедричної і кубооктаедричної форми не перевищує $V = 0,48$ [62].

Мак Гіррі [61] на підставі експериментальних даних, доповнивши відоме рівняння С. Фурнаса, побудував емпіричне рівняння, яке описує залежність зміни величини об'ємної концентрації V бінарній суміші сферичних часток діаметрами d_1 та d_2 ($d_1 \geq d_2$) від величини відношення їх приведених діаметрів d_1/d_2 :

$$V = V_2 - (V_1 - V_2) \exp [0,25(1 - d_1/d_2)],$$

де V_1 и V_2 — об'ємна концентрація фракцій бінарної порошкової суміші.

Мак Гіррі теоретично обґрунтував [61], що об'ємна концентрація V бінарної суміші порошків асимптотично наближається до максимуму при відношенні діаметрів часток ≥ 20 .

Експерименти за визначенням щільності заготівель з трьох- і чотирьохфракційними складами шихти встановили, що суміш порошків, що містить в рівній (по 22,5 % (по масі)) кількості чотири фракції з розмірами зерен 120, 50, 20 і 5 мкм при 10 %-вому вмісті зв'язки, дозволяє отримувати заготівлі з щільністю декілька більшого рівня 2,3...2,33 г/см³.

У роботі [63] досліджувалися властивості шликерів різних складів, що містять добавки вуглецю різного походження зі змістом порошку карбиду кремнію от5 до 12 %. В якості вуглецевих добавок у складі шликера використовувались електродний, особливо чистий і лускатий графіт, деревний і нафтовий кокс та ін. Встановлено, що оптимальний зміст зв'язки в шликере складає 9...10 % (по масі), що дозволяє отримувати шликер, що має в'язкість при температурі 90 °С, що не перевищує 10...11 Па/с.

2.2 Технологічні особливості виробництва самозв'язанного карбїду кремнію методом шликерного литва

Заготівлі формуються в спеціально виготовлених розбірних ливарних формах, які збираються перед процесом литва і заздалегідь нагріваються до температури 35-40 °С. Після зборки форми процес литва робиться під тиском 0,6 МПа при постійній температурі шликера. Час заповнення форми не перевищує 10—20 с.

Процес литва закінчується витримкою виробу у формі при тому ж тиску до закінчення процесу кристалізації шликера і компенсації усадки після охолодження формування. Після охолодження форми до кімнатної температури вона розбирається і формування витягається.

Видалення зв'язки із заготівлі виробу здійснюється методом випару в муфельній печі у присутності адсорбентів при температурі 120 °С. При цьому розплавлена зв'язка виходить із заготівлі в засипку адсорбентів через безліч капілярних каналів, утворених межзеренними просторами.

Надмірно швидкий нагрів призводить до формування перепаду температури по товщині заготівлі і, отже, до нерівномірної інтенсивності випару зв'язки, що може привести до надмірного внутрішньокапілярного тиску і формування градієнта напруги, що перевищує межу міцності матеріалу.

Проведені дослідження показали, що при нагріві заготівель зі швидкістю вище 200 град/г відбувається руйнування великогабаритних заготівель. При досить повільному нагріві формування також може руйнуватися, але при температурах 50...60 °С та 130...170 °С, які відповідають переходам зв'язки з твердого в рідкий стан і з рідкого в газоподібне.

Після вирівнювання температури за об'ємом формування процес відгону зв'язки стабілізується при витримці формування при 200 °С. Це показує наявність можливості управління температурним градієнтом

упродовж усього процесу відгону зв'язки. Остаточний відгін зв'язки з формування здійснюється в індукційній печі в закритому графітовому тиглі в мелкодисперсній графітовій засипці.

Нагрів при цьому здійснюється в два етапи. На першому етапі заготівля впродовж декількох годин нагрівається до температури 800 °С. Після витримки при цій температурі робиться додатковий нагрів формування до температури 1800...1900 °С. Після закінчення витримки при цій температурі формування витягається. При контролі якості определяється гідростатична щільність, пористість і міцність на стискування.

Додаткове збільшення щільності формувань здійснюється просоченням формувань спиртовими розчинами резольних або новолачних смол феноло-формальдегідних. Просочення реалізується під тиском до 30 МПа в реакторі, заздалегідь підданим вакуумуванню. Тривалість просочення розчином смоли обмежується 2-ма годинами. Процес сушки просочених формувань здійснюється в сушарній шафі впродовж однієї години при температурі біля 68...73 °С.

Потім температура нагріву підвищується до 200 °С, при якій реалізується повна міра затвердіння. Після повного затвердіння проводиться охолодження формування спільно з піччю до кімнатної температури.

Для карбонізації формувань після сушки її нагрівали в муфельній печі в середовищі азоту до температури 700...800°С, здійснюючи при цьому проміжні витримки. При цьому вага коксового залишку досягала 65 % від загальної маси формування.

Одним з останніх принципових моментів процесу є силіціювання карбонізованного формування. Силіціювання є просоченням формування рідкою фазою кремнію у вакуумі при температурі 2150 - 2200 °С.

Силіціювання робиться рідкою фазою кристалічного кремнію марки КР-0. Розплав кремнію при температурі просочення вступає в хімічну реакцію з освіченим вуглецем. В результаті реакції утворюється вторинний карбід кремнію, який зв'язує міцними зв'язками первинний карбід.

Формуванню вторинного карбіду кремнію сприяє розчинення вуглецю в розплавленому кремнії і перенесення його до карбідних зерен через розплав під дією градієнта концентрацій і капілярного тиску в порах.

2.3 Спікаючі добавки для отримання карбідкремнієвої кераміки

Карбід кремнію перспективний матеріал, вживаний у багатьох галузях науки і техніки. Проте, з причини переважно ковалентних зв'язків, цей матеріал складно піддається ущільненню без участі спекаючих добавок. Введення спікаючих добавок сприяє інтенсифікації процесу ущільнення, збільшенню щільності і міцності матеріалу [50]. Параметри випалення і властивості спеченого карбіду кремнію більшою мірою залежать не від кількості добавок, що вводяться, а від їх виду і способу ущільнення матеріалу.

Активуючі добавки здатні інтенсифікувати процес спікання шляхом обмеження росту зерен, локалізуючись на їх межах. Досягнення ефекту відбувається шляхом рівномірного розподілу спікаючої добавки між зернами основної фази. При введенні добавок повинен здійснюватися ретельний контроль гомогенізації - чим менше кількість добавки, що вводиться, і чим більший вплив вона робить на спікання, тим складніше рівномірно розподілити її в об'ємі матеріалу.

Нерівномірний розподіл активуючої добавки може бути багатий виникненням усадкової деформації, нерівномірному ущільненню матеріалу, утворенню дефектів матеріалу, і, як наслідок, брак виробу. Тому, вводити активатор доцільно під час подрібнення SiC або у складі солей або гідроксидів.

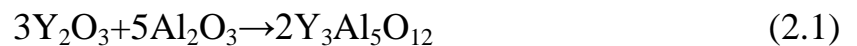
Використання добавок дозволяє інтенсифікувати процес спікання карбіду кремнію посредством прискорення фазового переходу β - SiC \rightarrow α - SiC, і здійснити його при температурі до 2000°C. Таким чином, додавання відповідних спекаючих добавок призводить до утворення щільних

дрібнозернистих мікроструктур, що призводить до підвищення міцності спеченого матеріалу.

Часто в якості активуючої добавки використовують тільки оксид алюмінію (Al_2O_3) [64], і його поєднання з іншими з'єднаннями на основі оксидів рідкоземельних елементів. У роботі [65] використовувалася добавка евтектичного складу Al_2O_3 та Sm_2O_3 . Найвища щільність від теоретичної склала 92,6%.

На початку 1988 року [66] був розроблений підхід до спікання без тиску SiC у присутності рідкої фази Al_2O_3 у поєднанні з оксидами рідкоземельних елементів. З цієї ініціації було проведено декілька робіт, в яких продемонстровано, що незалежно від початкової фази карбиду кремнію (α чи β) спікання SiC без тиску успішно відбувається з високою мірою ущільнення при відносно низькій температурі 1850-2000°C, завдяки добавці Al_2O_3 та Y_2O_3 .

Добавка на основі оксиду алюмінію і ітрію виділяється тим, що утворює стійке з'єднання - ітрій - алюмінієвий гранат (2.1) [50].



Авторами роботи [66] описаний вплив агломераційної добавки Al_2O_3 - CeO_2 на рідкофазне спікання кераміки на основі SiC. Ця спікаюча добавка була вибрана тому, що температура її плавлення значно нижче температури плавлення найчастіше використовуваної суміші оксидів Al_2O_3 і Y_2O_3 .

Згідно з отриманими даними було встановлено, що добавка Al_2O_3 - CeO_2 не робить істотного впливу на підвищення фізико-хімічних властивостей отриманих керамічних зразків, вони виявилися аналогічними в обох випадках. Проте, змочуваність евтектичної рідкої фази на пластині SiC, висока розчинність часток SiC в рідкій фазі і проникнення рідкої фази уздовж меж зерен SiC - SiC підтвердили придатність комбінації Al_2O_3 і CeO_2 в якості рідкофазної агломераційної добавки для SiC.

Контролювати фізико-хімічні властивості карбідкремнієвої кераміки можливо також і за допомогою середовища спікання. Одним з підходів для підвищення механічних властивостей SiC є контроль газової атмосфери під час спікання. У роботі [64] авторами було виявлено, що спікання LPS SiC у атмосфері азоту (N_2) пригнічує фазове перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ і ріст їх зерна, тоді як атмосфера Ag посилює це фазове перетворення шляхом утворення витягнутих зерен.

2.4 Оцінка впливу взаємодії спікаючих добавок з SiC

Спікаючі добавки при рідкофазному спіканні утворюють рідку фазу, яка полегшує процес спікання і знижує температуру, при якій протікає увесь процес.

Процес спікання у поєднанні з участю рідкої фази має вирішальний вплив на структуру, фазовий склад і на властивості матеріалу. Окрім утворення з'єднань складного складу за участю компонентів спекаючих добавок в якості межзеренної фази між зернами SiC, може відбуватися відновлення оксидів карбідом кремнію і утворення вторинних карбідів [67].

Для встановлення можливих фаз, що утворюються, проведено дослідження, яке полягає у вивченні взаємодії спекаючих добавок (YAG, суміш оксидів $Y_2O_3-Al_2O_3$ у співвідношенні 3:5) з SiC. За допомогою дилатометра DIL 402 (Netzsch, Германія) досліджена взаємодія кераміки SiC із спекаючими добавками (YAG, суміш оксидів $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)) [67].

Для дослідження використовували зразки, приготовані з двох різних порошків SiC:

- 1) - з карбіду кремнію СВС
- 2) - з карбіду кремнію М5, що містять по 10 мас.% спікаючої добавки YAG.

Характер взаємодії оцінювали за допомогою дилатометричних досліджень. Зміну лінійних розмірів зразків при нагріванні реєстрували від

кімнатної температури до 1850°C при постійній швидкості нагрівання 10°C/хв. Практично однаковий хід кривих dL/Lo зразків з обох порошків до 1400°C обумовлений власним розширенням SiC (4,08% для СВС і 4,15% для порошка М5).

Початок лінійної усадки заготівель зі СВС порошку SiC реєструється при температурі 1623°C, максимальна швидкість усадки, визначена по першій похідній, при 1680°C (відносна усадка 1,1%) і при температурі 1820°C крива виходить на плато. Початок лінійної усадки заготівель з порошку М5 спостерігається при 1543°C, в інтервалі 1568-1780°C відбувається ущільнення з двома максимумами швидкості ущільнення при 1590 і 1730°C (лінійна усадка зразка - 1,02%) і при температурі 1800°C градусів крива виходить на плато.

Така істотна відмінність в характері усадки, мабуть, обумовлено тим, що частки порошку, отриманого методом СВС, мають менший розмір і сферичну форму, порівняно з частками порошку М5, що має осколкову форму. Крім того, порошок М5 відрізняється помітним змістом домішок (згідно ГОСТ 26327-84, вміст основної речовини в М5 може складати 81-91% SiC), здатні утворювати легкоплавкі композиції. Відомо [68], що частки порошку, що мають сферичну форму, краще ущільнюються - це підтверджується в ході проведеного дослідження.

Специфіку взаємодії SiC із спікаючими добавками YAG і суміші оксидів $Y_2O_3 - Al_2O_3$ (3:5)) вивчали в інтервалі від 1000 до 1800°C методом безпосередньої контактної взаємодії. Для проведення експериментів використовували плоскі поліровані пластини кераміки карбіду кремнію, отриманої методом реакційного спікання.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, зразок карбіду кремнію складається з суміші модифікацій β - і α - SiC, а також, виявлена присутність фази кремнію. Наявність кремнію пояснюється тим, що кераміка отримана методом реакційного спікання (просочення заготівлі з SiC розплавом рідкого кремнію).

Було вивчено поведінку використовуваних в роботі добавок: YAG, суміш оксидів $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5). Добавку формували сухим пресуванням у формі циліндра з розмірами 1x1 мм, який поміщали на поверхню керамічного зразка реакціонноспеченого SiC (10x10 мм). Підкладку SiC з розміщеною на ній добавкою поміщали в графітову піч модель HP20-3560-20. Камеру печі вакуумували і заповнювали аргоном. Нагрівання робили із швидкістю 10 град/хв до температури плавлення спікаючої добавки при постійному продуванні камери печі аргоном.

Зміну геометричної форми і розмірів реєстрували за допомогою фотокамери і комп'ютера, зміну температури реєстрували пірометром реєстратором FLUS IR – 866U.

2.5 Отримання кераміки на основі SiC методом гарячого пресування

Отримання кераміки SiC без додавання армуючих волокон здійснювалося методом гарячого пресування з порошків різної морфології і дисперсності із спікаючими добавками YAG або суміші оксидів $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) при температурах від 1700 до 1900°C впродовж 30 хвилин з подальшим виміром характеристик міцності отриманих керамічних зразків. Для приготування шихти використовувалися порошки SiC (Saint Gobain), SiC M5 (BA3), SiC CBC (ИСМАН), вміст спікаючих добавок складав 5-15 мас. %.

Порошки SiC (ИСМАН) та M5 (BA3), у поєднанні з добавками YAG чи суміші оксидів $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5), змішувалися в планетарному млині. У готову шихту, в якості тимчасової технологічної зв'язки, додавався 10% -й водний розчин полівінілпіролідону. Попереднє напівсухе пресування здійснювалося методом одностороннього одновісного пресування в металевій прес-формі із застосуванням тиску 100 МПа.

Випалення заготівель проводилося методом гарячого пресування на установці «HP20-3560-20» у графітовій прес-формі з максимальним питомим

тиском 30 МПа в середовищі аргону. Далі проводилася пробоподготовка зразків, яка полягала в шліфовці поверхні на автоматичному шліфувально-полірувальному верстаті і різання керамічного зразка на випробовувані балочки за допомогою відрізного верстата з розмірами $5 \times 5 \times 25$ мм.

Отримані експериментальні дані дозволяють зробити висновок, що оптимальною температурою отримання SiC кераміки методом гарячого пресування є 1850°C .

Гаряче пресування при температурах 1850°C та 1900°C дозволяє отримувати щільні керамічні зразки з досить високими значеннями міцностних параметрів, які залежать від характеристик початкових порошків. Проводити гаряче пресування при температурах вище 1850°C недоцільно, оскільки внаслідок інтенсифікації рекристалізації характеристики міцності кераміки знижуються.

Властивості міцності досліджуваних зразків при випаленні в інтервалі температур 1700°C - 1750°C також нижче з причини незавершеного процесу ущільнення кераміки. Таким чином, з результатів експерименту виходить, що отримання керамічних зразків на основі карбіду кремнію методом гарячого пресування з низькою пористістю (не більше 2%), високими значеннями міцності при вигині (до 390 ± 20 МПа) можливо при температурі 1850°C .

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ САМОЗВ'ЯЗАНОВОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ

3.1 Коефіцієнти тертя керамічних композитів системи SiC/SiC

Кераміка, отримана з різних порошків карбіду кремнію, характеризується різним рівнем властивостей. Найбільш високий рівень механічних властивостей мають зразки, отримані з порошку карбіду кремнію СВС (390 ± 22 МПа). Це пов'язано з тим, що початкові порошки мають сферичну форму часток і малий розмір часток (100-400 нм), що веде до вищого ущільнення кераміки.

Основна гідність кераміки на основі карбіду кремнію як матеріалу для підшипників і ущільнень рідинного тертя - це дуже висока зносостійкість в тяжких умовах абразивного зношування і підвищених температур, забезпечувана поєднанням високої твердості і високої теплопровідності.

Карбід кремнію характеризується низьким коефіцієнтом тертя, що дозволяє застосовувати цей матеріал для виготовлення підшипників і пар тертя без застосування в роботі мастильних матеріалів. Згідно з літературними даними, комбінація алмаз-алмаз має коефіцієнт тертя рівний 0,1, графіт-графіт - 0,1, карбід вольфрама-карбид вольфраму - 0,2-0,25. Коефіцієнт тертя вивчений на зразках кераміки і композитів зі СВС порошків карбіду кремнію за участю спекаючої добавки YAG (10 мас.%), армованих волокнами карбіду кремнію (10 мас.%), отриманих силіціюванням вуглецевої тканини парами SiO.

Дослідні значення трибологічних характеристик визначалися на машині тертя СМТ - 1 по системі диск - колодка (рис. 3.1). Зразки для випробувань показані на рисунку 3.2.

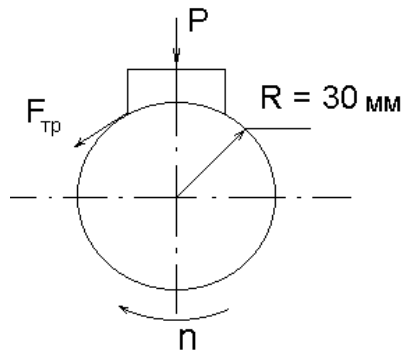


Рисунок 3.1 - Схема проведення експериментів

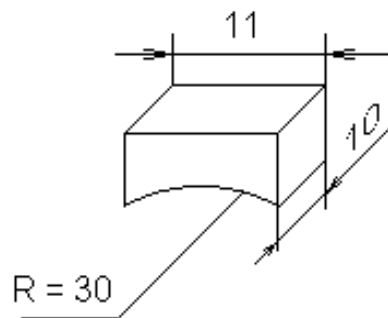


Рисунок 3.2 - Зразки для визначення коефіцієнтів тертя

Коефіцієнти тертя визначалися по формулах:

$$k_{тр} = \frac{M_{тр}}{P \cdot R}, \quad (3.1)$$

де $k_{тр}$ – коефіцієнт тертя, б/р;

$M_{тр}$ – момент тертя, Н · м;

$$M_{тр} = F_{тр} \cdot R,$$

$F_{тр}$ – сила тертя, Н;

n – швидкість обертання, об/хв;

P – сила тиску, Н;

R – радіус тертя, м.

Масовий і лінійний знос в зоні тертя визначався по наступних формулах:

$$I_m = \frac{m_0 - m_k}{2\pi \cdot n \cdot \tau \cdot R}; \quad (3.2)$$

$$I_l = I_m / \rho \cdot S, \quad (3.3)$$

де I_m – масовий знос, г/м;
 I_l – лінійний знос;
 m_0 – початкова маса, г;
 m_k – кінцева маса, г;
 τ – тривалість досвіду, хв;
 ρ – щільність зразка, г/см³;
 S – площа поверхні зносу, см².

Коефіцієнт тертя визначалися на зразках, форма яких представлена на рис. 3.2. Образи виконані з неармованої кераміки на основі карбіду кремнію і карбіду кремнію, армованого вуглецевими волокнами (10 мас.%). Розрахункові значення коефіцієнтів тертя і зносу визначалися по формулах (3.2) і (3.3). Розрахункові дані представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 - Триботехнічні характеристики армованої і неармованої кераміки на основі карбїду кремнію

№ серії зразків	Тип зразків	Питомий тиск, МПа	Коефіцієнти тертя, б/р	Масовий знос, 10^4 г/(см ² ·с)
1	Самозв'язаний карбїд кремнію	5,0	0,1062±0,0041	21,34
		10,0	0,1147±0,0024	25,12
		15,0	0,1260±0,0031	28,78
2	Карбїд кремнію армований вуглецевими волокнами	5,0	0,0972±0,0011	18,26
		10,0	0,1008±0,0034	19,91
		15,0	0,1044±0,0035	21,11

З аналізу таблиці 3.1 витікає, що з підвищенням питомого тиску з 5,0 МПа до 15МПа коефіцієнти тертя для самозв'язаного карбїду кремнію збільшуються на 18,6 %, для кабіда кремнію, армованого вуглецевими волокнами, - на 7,4 %. Масовий знос збільшується для зразків першої серії на 34,8 %, для другої серії - на 15,6 %.

В цілому, карбїд кремнію без армування має триботехнічні характеристики нижче характеристик карбїду кремнію армованого вуглецевими волокнами по коефіцієнтах тертя на 13,7 і по масовому зносу - на 26,1 %. Цей факт пояснюється тим, що вуглецеві волокна забезпечують поверхню тертя умовами самозмащуваності при сухому терті.

Сфера застосування підшипників з карбїду кремнію обумовлена, в основному, його високою зносостійкістю і теплопровідністю. Відомо, що ресурс роботи деталей з карбїду кремнію в абразивних середовищах в рази вище, ніж у інструментальних сталей і графіту, в 1,5-2 рази, чим у твердих сплавах.

Висока теплопровідність істотно знижує градієнт температури в елементах підшипника і разом з низьким коефіцієнтом термічного розширення забезпечує стабільність геометричних характеристик (величину

робочого проміжку і форму поверхні тертя) в широкому діапазоні робочих температур.

3.2 Фізико-механічні властивості самозв'язаного карбїду кремнію

Для виробництва виробів з карбїду кремнію використовується технологія реакційного спікання. В процесі виробництва початкова заготівля, отримана пресуванням суміші порошоків карбїду кремнію і графіту, просочується розплавом кремнію, після чого спечена заготівля піддається механічній обробці. Деякі фізико-механические властивості матеріалу карбїд кремнію порівняно з твердим сплавом і силіцизованим графітом приведені в наступній таблиці 3.2.

Таблица 3.2 - Порівняльні властивості різних видів карбїду кремнію

Характеристика матеріалу	Карбїд кремнію	Самозв'язаний карбїд кремнію	ВК60М	Силіційований графіт СГ-Т
Щільність, г/см ³	3,05	3,1	14,8	2,6
Склад	92 % SiC	99 % SiC	WC	50 % SiC
Межа міцності на вигин, МПа	320...350	350 - 450	1700...1900	90...110
Межа міцності на стискування, МПа	2300	2500	3500	300...320
Модуль пружності, ГПа	380	390- 420	550	95
Твердість	87...92 HRC	90...95 HRC	90 HRA	50...70 HRC
Тріщиностійкість, МПа·м ^{1/2}	3,5 –4,5	4 – 5	8-25	2-3

Продовження табл. 3.2

1	2	3	4	5
Коефіцієнт теплопровідності при 100°C, Вт/(м·К)	140 – 200	80 – 130	75...85	100...115
Коефіцієнт теплового розширення при 20-1000°C, К ⁻¹ ·10 ⁻⁶	3,5...4,0	2,8 – 4	4,5	4,6
В'язкість руйнування, МПа·м ^{1/2}	3,5	5	10...15	3...4

В табл. 3.3 представлені основні характеристики фізико-механічних властивостей карбіду кремнію.

Таблиця 3.3 - Фізико-механические и физические свойства карбида кремния

Характеристика	Матеріал	
	РКК ТУ 1915-010-2304285-2003	РКК для великогабаритних виробів ТУ 1915-015-2304285-2009
1	2	3
Щільність, г/см ³ ;	3,05 - 3,11	3,00 - 3,04
Доля кремнію, %	12 - 18	18 - 24
Щільність	3,08 г/см ³ ,	3,02 г/см ³ ,
Межа міцності на вигін, МПа	330 - 450	240 - 320
Модуль Юнга, ГПа	380 - 410	360 - 400

Продовження табл. 3.3

1	2	3
Мікротвердість зерен SiC, ГПа	25 - 30	25 - 30
Тріщиностійкість, МПа м ^{0,5}	3,50 - 4,50	3,00 - 4,00
Коефіцієнт теплопровідності, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	140 - 180	100 - 120
Коефіцієнт термічного розширення, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	3 - 4	3 - 4

Поєднання високої теплопровідності і низького коефіцієнта термічного розширення визначає високу термостійкість карбіду кремнію. Він здатний витримувати десятки термоударів до 1000-1300°C. Карбід кремнію працює до температури 1350°C, що дозволяє використовувати його в усіх відомих нам процесах нафтопереробки.

3.3 Хімічні властивості самозв'язаного карбіду кремнію

Карбід кремнію системи SiC - SiC має виняткові хімічні властивості як при кімнатних температурах, так і при підвищених і надвисоких температурах. У таблиці 3.4 і 3.5 представлені основні параметри хімічної стійкості ряду видів карбіду кремнію.

Таблиця 3.4 - Хімічна стійкість самозв'язаного карбїду кремнію

Середовище	Концентрація, %	Температура °C	Час, 24 часа	Корозія, мм/год	Опір корозії
Соляна кислота	35	72	4,2	0,01	A
Оцтова кислота	50	70	4,2	0,00	A
Фосфорна кислота	50	70	4,2	0,01	A
Сірчана кислота	95-98	70	4,2	0,00	A
Сірчана кислота	50	70	4,2	0,01	A
Азотна кислота	60	70	4,2	0,00	A
Їдкий натр	РН=14	70	4,2	0,02	A
Їдкий натр	10	70	4,2	0,05	C
Їдкий натр	30	70	4,2	0,1	C
HF+HNO ₃	40+10	70	4,2	7,12	C

A – $\leq 0,1$; B = 0,1 – 0,8; C – $\geq 0,8$

Таблиця 3.5 - Хімічна стійкість карбїду кремнію

Середовище	Концентрація, %	Температура, ° C	Корозія, мм/год
Сірчана кислота	95-98	160±10	0,06
Їдкий натр	30	100	0,06
Фосфорна кислота	85	300±10	0,28
Азотна кислота	60	20±1	0,06
Гідроокис калію	45	100	0,12
Соляна кислота	20	100	0,12
HF:HNO ₃	40+10	60±2	6,5

3.4 Области використання самозв'язаного карбіду кремнію

Карбід кремнію реакційноспечений (РКК) - двофазний конструкційний керамічний матеріал системи SiC - SiC, що отримується методом реакційного спікання. Міжнародне позначення цього підкласу карбідокремнієвих матеріалів - Si - SiC. РКК - практично безусадочний і безпористий матеріал.

Мікроструктура РКК має дві характерні особливості - присутність пов'язаного карбідокремнієвого каркаса, що забезпечує високі фізико, - механічні показники матеріалу і вільного, незв'язаного кремнію.

РКК - корозійностійкий матеріал, стійкий до дії рідини пласта, перхлорбензола, карбаміду, неорганічних кислот та ін. Матеріал нестійкий в суміші азотною і плавиковою кислот і лужних середовищах.

РКК застосовують в парах тертя осьових і радіальних підшипників ковзання погрузних відцентрових і роторно-вихрових насосів і герметичних насосів, торцевих ущільненнях насосів, замочній арматурі, різноманітних зносостійких виробих.

Вироби з РКК призначаються для роботи в абразивомістких і агресивних середовищах, через відмінні трибологічних показники матеріалу, обумовлені його високою твердістю, високими модулем пружності, коефіцієнтом теплопровідності і корозійною стійкістю.

Поєднання високої теплопровідності і низького коефіцієнта термічного розширення визначає високу термостійкість карбіду кремнію. Він здатний витримувати десятки термоударів до 1000-1300°C. Карбід кремнію працює до температури 1350°C, що дозволяє використовувати його в усіх відомих нам процесах нафтопереробки.

В якості прикладу можна привести використання карбіду кремнію в нагрівачах, тривало працюючих на повітрі при температурах близько 1400°C. Велике значення має хімічна стійкість карбіду кремнію до продуктів нафтохімії. За кордоном в хімічній індустрії дуже широко використовуються вироби з карбіду кремнію, зокрема, при високих температурах.

Завдяки своїм унікальним фізико - хімічним і характеристикам міцності кераміка з карбіду кремнію особливо в останні 5-10 років широко використовується як найбільш вдалий матеріал з точки зору, інертності, міцності, зносостійкості, термостійкості і теплопровідності.

Сфера застосування: пари тертя у вузлах торцевого ущільнення насосних агрегатів використовуються для перекачування нафтопродуктів, зрідженого газу. Створені і укомплектовані деталями (крылчатка, вал, пари тертя) з карбіду кремнію хімічно стійкі насоси для роботи в агресивних середовищах, а також укомплектовані парами тертя у вузлах осьових опор в погружных насосах.

Карбід кремнію також використовується для виготовлення сопел і форсунок для подачі газів в зону плавлення скла і металів, спікання кераміки.



Рисунок 3.3 - Сопла різних типоразмеров з карбіду кремнію :

-для піскоструминних установок;

-для високотемпературних піскоструминних установок (температура піску близько 1000 °С), використовуваних для очищення від нагари труб на підприємствах нафтовидобувної промисловості і нафтопереробки;

- для факелів газових печей, у тому числі скловарочних печей з тривалістю безперервної роботи більше 2 років;

Конфузори різних типорозмерів з карбїду кремнію для газових скловарних печей для варіння кришталя, замість чавуну. Працюють на Микільському заводі "Червоний гігант" більше п'яти років при температурі 1300 °С, де чавунні працювали 2-3 місяці;

Плити різних типорозмірів з карбїду кремнію для футерування печей з робочою температурою до 1400 °С в повітряному середовищі і до 2000 °С у вакуумі.

У плавильних печах, де матеріал, що сплавляється, не реагує з кремнієм або карбїдом кремнію, карбїд кремнію замінює платину і графіт;

У індукційних печах по плавленню сплавів для корпусів годинника графітові тиглі замінені на карбїд кремнію і працюють третій рік замість двох місяців при температурах до 1000 °С.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено механізм формування різних політипів SiC залежить від безлічі чинників - температури, навколишня газова атмосфера і кінетичні процеси росту кристалів карбїду кремнію. Політипні форми карбїду кремнію мають відмінні одна від однієї властивості: електрофізичні, оптичні і хімічними.

2. Показано, що промислове отримання порошку карбїду кремнію в основному проводиться по класичному методу Ачесона. Процес протікає в електричних печах при температурі 1600-2500°C, і є взаємодією особливо чистого кварцу (99,5% SiO₂) і нафтового коксу.

3. Встановлено, що кераміку на основі карбїду кремнію отримують наступними методами: реакційним спіканням (силіціювання), твердофазним спіканням, рідкофазним спіканням, гарячим пресуванням, методом шлікерного лиття і ізостатичним гарячим ущільненням.

4. Розглянута специфіка взаємодії SiC із спікаючими добавками YAG і суміші оксидів Y₂O₃ - Al₂O₃ (3:5)). За даними рентгенофазового аналізу, зразки самозв'язанного карбїду кремнію складаються з суміші модифікацій β- і α- SiC, а також, виявлена присутність фази кремнію. Наявність кремнію пояснюється тим, що кераміка отримана методом реакційного спікання (просочення заготівлі на основі SiC розплавом рідкого кремнію).

5. Основна перевага кераміки на основі карбїду кремнію як матеріалу для підшипників і ущільнень рідинного тертя - це дуже висока зносостійкість в тяжких умовах абразивного зношування і підвищених температур, забезпечувана поєднанням високої твердості і високої теплопровідності.

6. Карбїд кремнію характеризується низьким коефіцієнтом тертя, що дозволяє застосовувати цей матеріал для виготовлення підшипників і пар тертя без застосування в роботі мастильних матеріалів. Коефіцієнти тертя

визначені на зразках кераміки і композитів зі СВС порошків карбїду кремнію і армованих вуглецевими волокнами, отриманих методом силіціювання. Визначені межі коефіцієнтів тертя для самозв'язанного карбїду кремнію в межах 0,1062 - 0,1147 і армованих вуглецевими волокнами 0,0972 - 0,1044.

7. Карбїд кремнію системи SiC - SiC має виняткові хімічні властивості як при кімнатних температурах, так і при підвищених і надвисоких температурах. Представлені основні параметри хімічної стійкості ряду видів карбїду кремнію в концентрованих і розбавлених кислотах і лугах.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Pat. 3205043 US. Cold molden silicon carbide articles and methods of making the same / K. M. Taylor. — Publ. 07.09.65.
2. Pat. 3275722 US. Production of dense bodies of silicon carbide / P. P. Popper. — Publ. 27.09.66.
3. Гнесин Г.Г. Гидростатическое прессование карбидокремниевых масс, предназначенных для реакционного спекания / Г.Г. Гнесин, Ю.П. Дыбань // Огнеупоры.— 1973. — № 4. — С. 70—72.
4. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. — М.: Metallurgia, 1977. — 215 с.
5. Дыбань Ю.П. Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния / Ю.П. Дыбань, З.В. Сичкарь, Л.А. Шпилова // Порошк. металлургия.—1982. — № 6. — С. 16—23.
6. 57. Федорченко, И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения: справочник / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысльский. — Киев: Наукова думка, 1985. — 624 с.
7. Rozenberg O.A. Peculiarities of manufacturing and properties of high-density silicon carbide — based armored ceramics / Rozenberg O. A., Maystrenko A. L., Kulich V. G., Shestakov S. I. // Proc. 5th Int. Armament Conf., Waplevo, Poland, 2004. — P. 11.
8. Neshpor V.S. The armour ceramics ballistic efficiency evaluation / Neshpor V. S., Zaitsev G. P., Maystrenko A. L. et al. // Abstr. 8th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florencia, Italy, June 28—July 4, 1994. — P. 102.
9. Вишняков Л.Р. Вплив конструктивно-технологічних факторів на властивості високоенергостійких бронееlementів на основі кераміки / Вишняков Л. Р., Мазна О. В., Нешпор А. В. та ін. // Пробл. прочности. — 2004. — № 6. — С. 128—135.

10. А. с. 176070 СССР. Способ изготовления огнеупорного материала / И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, Ю. Н. Семенов и др. — Оpubл. 26.02.65, Бюл. № 21.
11. Дыбань Ю. П. Структурно-технологические аспекты прочности самосвязанного карбида кремния (СКК) / (Препр. НАН Украины. 98-1), ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 1998. — 64 с.
12. Добровольский А. Г. Шликерное литье. — М.: Металлургия, 1967. — 174 с.
13. А. с. 707311 СССР. Связующее для термопластичного шликера / И. П. Криворучко, В. К. Казаков, П. С. Кислый. — Оpubл. 31.10.78, Бюл. № 48.
14. McGeary R. K. Mechanical packing of spherical particles // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. P. 513—522.
15. Ха Shijie Liu, Zhanyao Ha. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixture // Powder Technology. — 2002. P. 283—296.
16. Бакуль В. Н. Число зерен в одном карате — одна из важнейших характеристик алмазного порошка // Синт. алмазы. — 1976. — Вып. 4. — С. 22—27.
17. Kansal A.R. Computer generation of dense polydisperse sphere packings / Kansal A. R., Torquato S., Stillinger F. H. // J. Chem. Phys. — 117, N 18. — 2002. — P. 8212—8218.
18. А. с. 1613153 СССР, МКИ4 В 01 F 9/16. Устройство для приготовления смеси / Л. С. Голубяк, В. Г. Кулич. — Оpubл. 15.02.90, Бюл. № 46.
19. Подоба А.П. Микроструктура и некоторые физико-механические свойства керамики из карбида кремния / Подоба А. П., Голубяк Л. С., Кулич В. Г., Оситинская Т. Д. // Сверхтв. материалы. — 1986. — № 6. — С. 18—20.
20. Новиков Н.В. Альтернативный способ спекания керамических бронеплит на основе карбидов бора и кремния / Новиков Н. В., Кулич В. Г., Майстренко А. Л. // Тез. докл. Второй междунар. выставки-конференции “Керамика-99”. — Киев, 1999. — С. 61.

21. Беляков, А.В. Особенности внедрения наноматериалов и нанотехнологий на керамических предприятиях / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2010. — № 7. — с. 7 – 12.

22. Двилис, Э.С. Закономерности процессов консолидации порошковых систем при изменении условий деформации и физических воздействий: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Двилис Эдгар Сергеевич. – Томск, 2014. – 386 с.

23. Самсонов, Г. В. Магнетермия / Г. В. Самсонов, В. П. Перминов – М.: Металлургия, 1971. – 176 с.

24. Шамшин, Д. Л. Химия: учеб. пособие / Д. Л. Шамшин – М.: Высш. школа, 1980. – 319 с.

25. Куракевич, А.А. Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В—С—N—O: от алмаза до последних результатов (обзор) / А. А Куракевич // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 3. – С. 3-25.

26. Андриевский, Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андриевский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81(6). – С. 549-559.

27. Григорян, В. А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринин, Е. Н. Чистяков. Под ред. В. А. Григоряна. М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.

28. Перевислов, С. Н. Керамические броневые материалы на основе карбида кремния и бора производства ОАО «ЦНИИМ» / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2014. – № 9-10. – С. 110-116.

29. Майстренко, А.Л. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния / А.Л. Майстренко, В.Г. Кулич, В.Н. Ткач // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 1. – С. 18-34.

30. Румянцев, В.И. Оптимизация свойств материалов и изделий из реакционносвязанного SiC применительно к воздействию интенсивных

ударных нагрузений / В. И. Румянцев, М. Ю. Волобоева, Р. Л. Сапронов, С. А. Суворов // Материалы научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – С. 96.

31. Кормушин, В. А. Перспективы внедрения броневой керамики в разрабатываемые образцы боевой экипировки и специальной техники / В. А. Кормушин, С. Ф. Кондаков, А. С. Каменских. Под редакцией д-ра тех. наук О.П. Солоненко // Современные керамические материал. Свойства. Технологии, применение (КерамСиб-2011): Труды III Международной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд-во «Сибпринт», 2011. –172 с.

32 Кобылкин, И. Ф. Материалы и структуры легкой бронезащиты: учебник / И. Ф. Кобылкин, В. В. Селиванов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. 191 с.

33. Савиных, А. С. Динамическая прочность реакционно-спечённой керамики / А.С. Савиных, Г.В. Гаркушин, С.В. Разорёнов, В.И. Румянцев // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – В 6. – С. 77-82.

34. Степанов, Г. В. Влияние скорости нагружения на прочность керамических материалов на основе самосвязанного карбида кремния / Г. В. Степанов, В. И. Зубов, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, С. И. Шестаков, Л. И. Александрова, В. И. Куш // Проблемы прочности. – 2010. – № 3. – С. 79-88.

35. Кременчугский, М.В. Сверхлегкие керамические бронезащитные материалы, получаемые с применением наноструктурных механоактивированных порошков карбида бора / М. В. Кременчугский, Г. Г. Савкин, В. И.Малинов, А. И. Рачковский, Г. Ю. Сморчков // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3–4. – С. 141–146.

36. Лякишев, Н. П. Перспективные направления получения и обработки материалов / Н. П. Лякишев, Б. А. Калинин, М. И. Солонин // Бюллетень Межрегионального общества металловедов. – 2000. – № 1. – С. 22- 47.

37. Беляков, А.В. Особенности внедрения наноматериалов и нанотехнологий на керамических предприятиях / Под редакцией д-ра тех. наук О. П. Солоненко // Современные керамические материалы и их применение: Труды научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд-во «Сибпринт», 2010 – 132 с.

38. Шульженко, А.А. Формирование поликристаллического карбида бора с повышенной вязкостью разрушения / А. А. Шульженко, Г. С. Олейник, Д. А. Стратийчук // Порошковая металлургия. – 2005. – № 1/2. – С. 90-101.

39. Бакунов, В.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Активность оксидных порошков при спекании / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 21-25.

40. Верещагин, В. И. Функциональная керамика / В. И. Верещагин и др. – Новосибирск: Наука, 2004. – 350 с.

41. Перельман, В.Е. Формование порошковых материалов – М.: Металлургия, 1979. – С. 232.

42. Кораблев, Д. В. Износостойкая керамика на основе системы В 4 С–TiB 2 –SiC [Электронный ресурс] / Д. В. Кораблев // Режим доступа: <http://www.virial.ru/upload/medialibrary/93e/korablev.pdf>

43. Кораблев, Д.В. Механическая активация шихты для обеспечения свободного спекания плотной керамики В 4 С–TiB 2 –SiC [Электронный ресурс] / Д. В. Кораблев, С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, В. Н. Фищев // Режим доступа: <http://www.virial.ru/upload/medialibrary/918/doc.pdf>

44. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.

45. Андриевский, Р. А. Прочность тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский, А.Г. Ланин, Г.А. Рымашевский. – М.: Металлургия, 1974. – 232 с.

46. Hyukjae, L. Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide (B_4C) / L. Hyukjae, F. Robert // Issue. – 2002. – V. 85. – P. 1291-1293.
47. Голубева, Н.А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина, Е. С. Антонова, А. А. Журавлёва // Новые огнеупоры. – 2014. – № 3. – С. 43-47.
48. Перевислов, С. Н. Жидкофазно-спечённые керамические материалы на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Вестник НТУ. – 2014. – № 53. – С. 84-88.
49. Перевислов, С.Н. Жидкофазноспеченный карбид кремния: спекание, структура, механические свойства / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №. 4-5. – С. 3-13.
50. Перевислов, С.Н. Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов $SiC-Al_2O_3-Y_2O_3-MgO$ / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Орданьян, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №. 4-5. – С. 26-32.
51. Карелин, В.А. Исследование влияния механической активации сырья на свойства синтезируемого высокочистого карбида кремния / В.А. Карелин, С.П. Андриец, А.П. Юферова // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 6. – С. 104-108.
52. Перевислов, С.Н. Горячепрессованные керамические материалы системы $SiC-YAG$ / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – №. 2. – С. 206-211.
53. Полях, О.А. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О.А. Полях, В.В. Руднева, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский, А.Е. Аникин // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. – 2015. – Т. 57. – №. 8. – С. 5-12.
54. Matovic B. Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the Advanced Ceramics. In: Handbook of Advanced Ceramics: Materials,

Applications, Processing, and Properties / B. Matovic', T. Yano. – Academic Press: Elsevier Inc., 2013. – 225 p.

55. Dietzel, A. Thermodynamische, röntgenographische, ultrarotspektroskopische und chemische Untersuchungen an technischem Siliziumkarbid / A. Dietzel, H. Jagodzinski, H. Scholz // Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1960. – Т. 37. – P. 524-537.

56. Шаскольская М.П. Кристаллография: учебное пособие для вузов / М.П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.

57. Ramsdell, L.S. Studies on silicon carbide / L.S. Ramsdell // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1947. – Т. 32. – №. 1–2. – P. 64-82.

58. Muranaka, T. Super-conductivity in carrier-doped silicon carbide / T. Muranaka, Y. Kikuchi, T. Yoshizawa, J. Akimitsu // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – № 9. – 044204.

59. Olesinski, R.W. The C– Si (carbon-silicon) system / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of alloy phase diagrams. – 1984. – V. 5. – №. 5. – P. 486-489.

60. Патент 492767, США. Production of artificial crystalline carbonaceous material. Заявка: 432,482, 10.03.1892, Опубл.: 28.02.1893 / G. Acheson. – 4 с.

61. Гаршин А.П. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства: Учеб. Пособие / А.П. Гаршин, С.М. Федотова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 1010 с.

62. Перевислов, С.Н. Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC-керамики / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, М.В. Томкович // Вопросы материаловедения. – 2011. – №. 1. – С. 123-129.

63. Abderrazak, H. Silicon Carbide: Synthesis and Properties / H. Abderrazak, E.S. Hmida // InTech Open. – 2014. – P. 361-388.

64. Mulla, M.A. Reaction-inhibition during sintering of SiC with Al₂O₃ additions / M.A. Mulla, W.T. Thompson, V.D. Krstic // Canadian Metallurgical Quarterly. – 1995. – V. 34. – № 4. P. 357–362.

65. Chen, Z. Pressureless sintering of silicon carbide with additives of samarium oxide and alumina / Z. Chen // Materials Letters. – 1993. – V. 17. – P. 27-30.

66. Omori, M. Preparation of pressureless-sintered SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ / M. Omori, H. Takei // Journal of Materials Science. – 1988. – V. 23. – P. 3744-3749.

67. Ihle, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between Al₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – №. 7. – P. 987-995.

68. Falk, L.K.L. Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics / L.K.L. Falk // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. – V. 17. – №. 8. – P. 983-994.