

Получение и исследование карбидкремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния

В. М. Самойлов, И. А. Породзинский

Для технологии реакционносвязанного карбида кремния (РСКК) были проведены расчеты и определены области значений плотности заготовки и содержания SiC, соответствующие максимальной плотности конечного образца при минимальных количествах остаточного углерода и кремния. На основании полученных данных по технологии РСКК были изготовлены образцы карбидкремниевой керамики, которые показали достаточно высокий уровень физико-механических свойств, плотность от 2,75 до 3,01 г/см³, прочность при изгибе 300 – 350 МПа, модуль упругости 350 – 430 ГПа и не имели существенных отклонений от стехиометрии. Разработанная технология РСКК позволяет получать материал по плотности, модулю упругости, прочности при сжатии и изгибе занимающий промежуточное положение между материалами, полученными по технологии силицированного графита (СГ) и по технологии самосвязанного карбида кремния (СКК).

Ключевые слова: реакционносвязанный карбид кремния, SiC керамика.

For the reaction bonded silicon carbide (RBSC) technology, intervals of optimal density as well as of SiC content corresponding to maximum density of the final sample with minimal amounts of residual carbon and silicon were calculated and experimentally proven. On the basis of the data obtained for the RBSC technology samples of silicon carbide ceramics were manufactured, which showed rather high level of physical and mechanical properties, density being 2.75 to 3.01 g/cm³, flexural strength of 300 to 350 MPa, elastic modulus 350 – 430 GPa and had no significant deviations from stoichiometry. The developed technology of silicon carbide materials on the basis of a reaction bonded silicon carbide (RBSC) produces material density, modulus of elasticity, compressive strength and flexural occupies an intermediate position between the materials, obtained by the technology siliconized graphite (SG) and the materials, obtained by the technology sintered silicon carbide (SSC).

Keywords: reaction bonded silicon carbide, SiC-ceramics.

Введение

Современные керамические материалы на основе SiC, или карбидкремниевая керамика — это семейство высокотвёрдых, эрозионно- и коррозионностойких материалов, состоящих из карбида кремния, углерода и кремния [1 – 4]. Эти материалы обладают высокой радиационной стабильностью, прочностью, жаростойкостью и жаропрочностью, вплоть до температур 1500 – 1650 °С в кислород-содержащей и инертной среде, стойкостью к многократным теплосменам, к тепловым ударам, хими-

ческой инертностью по отношению к агрессивным средам, герметичностью для газов и жидкостей, достаточно высокой теплопроводностью и низким коэффициентом трения, имея при этом низкую плотность и высокую теплопроводность [1 – 4].

Получение карбидкремниевой керамики может осуществляться несколькими способами [1, 2]. Можно выделить три основные группы материалов, различающихся по технологии изготовления, но имеющих сходные физико-механические и химические свойства и близкие области применения: силицированный графит (СГ), реакционносвязанный

карбид кремния (РСКК) и самосвязанный карбид кремния (СКК) [1–9]. Изделия из карбидкремниевой керамики широко применяют в уплотнениях насосов, подшипниках, запорных устройствах, соплах и горелках, газовых турбинах, для изготовления тиглей для плавки алюминия, печной оснастки, нагревателей, теплообменников, работающих в агрессивных средах и т.д. Сопоставление свойств современных карбидкремниевых материалов, полученных по различным технологиям, дано нами в работе [10].

Цель настоящей работы — получение и исследование карбидкремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния.

Экспериментальная часть

В основу работы были положены принципы, позволяющие применять компьютерное моделирование для оптимизации свойств конечного материала, таких как плотность и содержание карбида кремния в получаемом материале, а также для снижения остаточного содержания углерода и кремния. Использовали известные из общей химии принципы расчёта плотности многокомпонентных материалов, часто применяющиеся при разработке процессов получения керамики и композиционных материалов [11, 12]. Рассматривали систему, содержащую SiC и углерод. Плотность исходного SiC принимали равной теоретической — $3,21 \text{ г/см}^3$, плотность графита — $2,28 \text{ г/см}^3$, плотность кремния в расплаве — $2,33 \text{ г/см}^3$ [1, 2, 13]. Задавали компонентный состав и плотность исходной заготовки, после чего рассчитывали её пористость. По объёмной доли пористости, то есть по свободному объёму, рассчитывали количество кремния, вошедшего в заготовку при силицировании, и образующего вторичный SiC.

На рис. 1 представлены 2D диаграммы плотности и состава SiC-керамики в зависимости от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках. На основании проведённых расчётов, были определены области значений плотности заготовки и содержания SiC, соответствующие максимальной плотности конечного образца при минимальных количествах остаточного углерода и кремния. Как видно из рис. 1, такие области соответствуют максимальной плотности заготовок и максимальному содержанию SiC в исходных заготовках.

Очевидно, что максимальной плотности заготовки при максимальном содержании SiC соответствует максимальная плотность конечного материала. Однако увеличение плотности исходной заготовки приводит к снижению свободного объёма

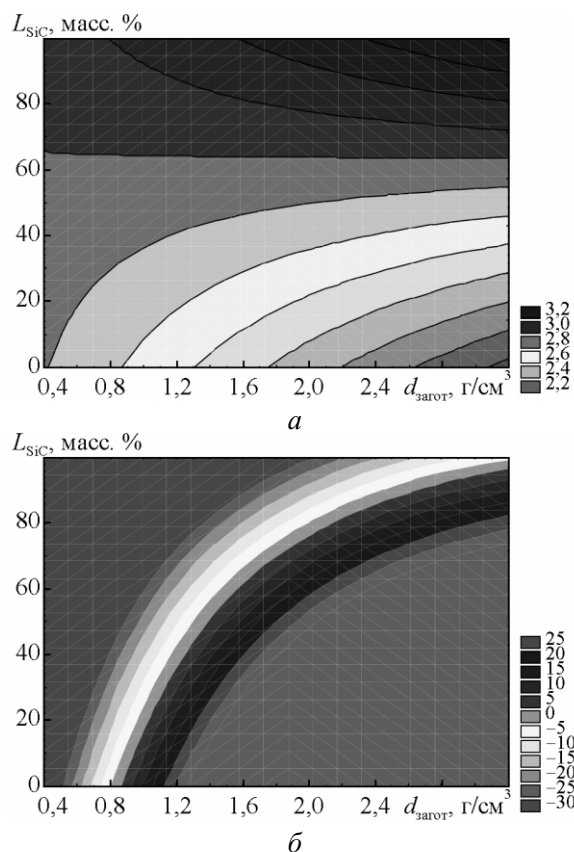


Рис. 1. 2D-диаграммы зависимости плотности и состава SiC-керамики от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках: а — 2D-диаграмма зависимости плотности образца карбидкремниевой керамики от плотности и содержания SiC в исходной заготовке; б — 2D-диаграмма зависимости количества избыточного кремния и углерода от плотности и содержания SiC в исходной заготовке.

и, соответственно, к снижению количества расплавленного кремния, реагирующего с углеродом с образованием вторичного SiC. При этом будет нарушено не только стехиометрическое соотношение Si и C, но и снизится прочность конечного материала из-за недостаточности объёмной доли матрицы, которая, согласно общим принципам создания композиционных материалов, не должна быть менее 15 % от объёма заготовки [11, 12, 14].

Диаграмма, представленная на рис. 1б, позволяет определять компонентный состав исходной заготовки, обеспечивающий стехиометрическое соотношение углерода в составе заготовки и кремния, входящего в заготовку при силицировании. Из рисунка видно, что, в принципе, стехиометрический состав получаемого материала обеспечивается в сравнительно широком диапазоне значений плотности исходных заготовок и содержания SiC в исходной заготовке. Однако, в силу

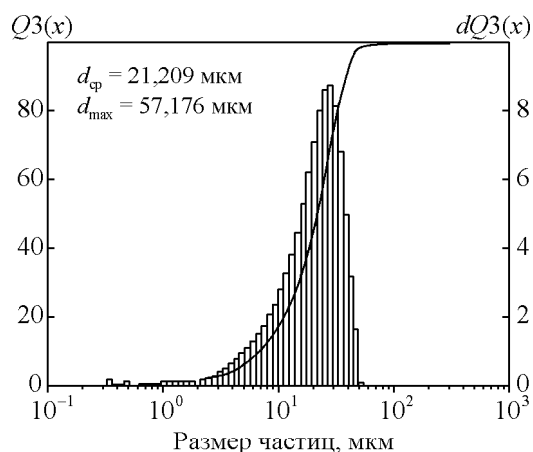


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная функция распределения по размерам частиц для порошка SiC, использованного для получения образцов по технологии РСКК.

того, что требования к стехиометрии и по плотности образцов предъявляют одновременно, для получения экспериментальных образцов целесообразно использовать шихту с максимальным содержанием первичного карбида кремния.

Для получения экспериментальных образцов SiC/SiC керамики использовали стандартные порошки SiC, применяемые для изготовления абразивного инструмента, с плотностью 3,15 – 3,25 г/см³, с содержанием железа 0,29 % по ГОСТ 26327-84 и ГОСТ Р 52381-2005 со средней крупностью частиц менее 60 мкм. В качестве добавки, составляющей от 5 до 20 масс.% от SiC, использовали порошок искусственного графита со средней крупностью частиц менее 15 мкм. Средний размера и функции распределения

зёрен в конечном материале, размеры частиц компонентов наполнителя контролировали измерениями на лазерном дифрактометре Analysette-22 фирмы Fritsch.

На рис. 2 приведены интегральная и дифференциальная функция распределения частиц по размерам для порошка SiC, использованного для получения экспериментальных образцов SiC/SiC керамики. Проведённые измерения показывают, что средний размер частиц SiC составлял 10 – 20 мкм, максимальный — 60 – 80 мкм.

В качестве связующего использовали фенольную смолу ГОСТ 18694-80, в качестве отвердителя связующего — уротропин. Порошкообразные компоненты дополнительно измельчали в шаровой вибромельнице, до крупности частиц менее 50 мкм и смешивали со связующим. Из полученной смеси путём одноосного прессования в матрицу, под давлением 40 – 100 МПа, формовали заготовки диаметром 80 мм и высотой 20 мм, с плотностью от 1,9 до 2,0 г/см³. После термостабилизации на воздухе при 150 °С, полученные заготовки термообработывали в инертной среде до 900 °С. Суммарные объёмные усадки заготовок составляли 1 – 3 %.

Силицирование заготовок расплавленным кремнием проводили при температуре 1600 – 1700 °С в вакуумной печи. Полученные образцы карбидкремниевой керамики имели плотность от 2,75 до 3,01 г/см³ в зависимости от состава исходной смеси и плотности исходной заготовки. Определение физико-механических и теплофизических характеристики карбидкремниевой керамики проводили в испытательном центре ОАО “НИИГрафит”. В таблице представлены основные свойства РСКК в сравнении с СГ отечественного производства и СКК Hexoloy SA.

Таблица

Физико-механические и теплофизические свойства карбидкремниевых материалов

Свойства карбидкремниевых керамик	ГАКК	СГМ	СГТ	СГП	СКК (Hexoloy SA)	РСКК, экспериментальные образцы SiC/SiC
Плотность, г/см ³	2,4 – 2,6	2,2 – 2,4	2,5 – 2,7	2,4 – 2,6	3,04 – 3,10	2,9 – 3,05
Пористость, %	—	—	—	—	2	—
Прочность при сжатии, МПа	170 – 450	130 – 160	300 – 320	420 – 450	3900	2000
Прочность при изгибе, МПа	60 – 120	70 – 90	90 – 110	100 – 120	380 – 428	300 – 350
Модуль упругости, ГПа	7,5 – 9,5	10,4	9,5	12,7	410	350 – 430
Коэффициент линейного термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ (20 – 1000 °С)	4,3	4,6	4,6	4,2	4,3	4,1
Теплопроводность (300 К), Вт/(м·К)	120 – 140	140 – 200	100 – 120	120 – 140	110 – 126	140 – 160
Содержание SiC, масс. %	44 – 45	27	50	45	98 – 92	92 – 98
Содержание Si, масс. %	1 – 20	15	25	20	—	2 – 8

ГАКК — графит алюминий карбид кремния; СГМ — силицированный графит мягкий; СГТ — силицированный графит твердый; СГП — силицированный графит пористый.

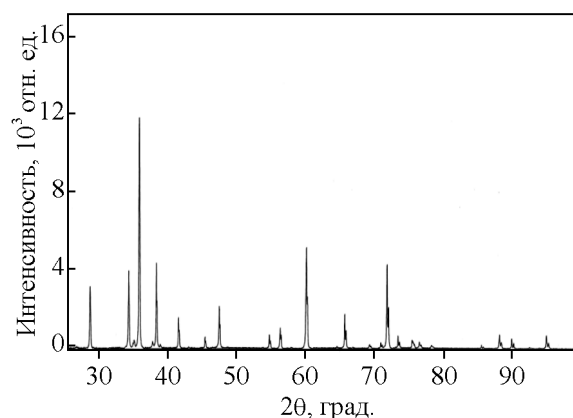


Рис. 3. Дифрактограмма образца карбидкремниевой керамики полученной по технологии РСКК.

Из представленных в таблице данных видно, что образцы карбидкремниевой керамики, полученные по технологии РСКК, показали достаточно высокий уровень физико-механических свойств. По плотности, модулю упругости, прочности при сжатии и изгибе полученные образцы занимают промежуточное положение между материалами, полученными по технологии СГ и материалами, полученными по технологии СКК.

Результаты определения фазового состава не выявили существенных отклонений от стехиометрии. Дифрактограмма полученного образца керамики SiC/SiC приведена на рис. 3.

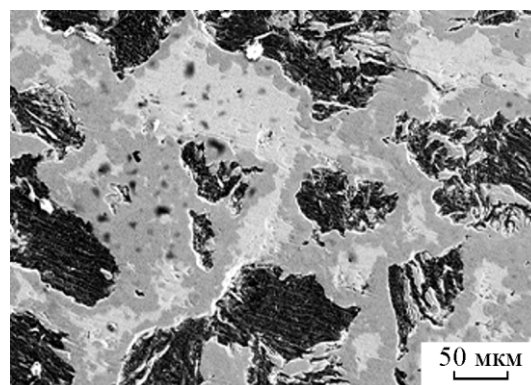
На дифрактограмме имеются дифракционные линии как α -SiC, так и β -SiC. Однако состав материала соответствует формуле "SiC".

Микроструктуры образцов керамики, полученных методами РСКК, СГТ и СКК, исследованы методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega TS5130MM (рис. 4).

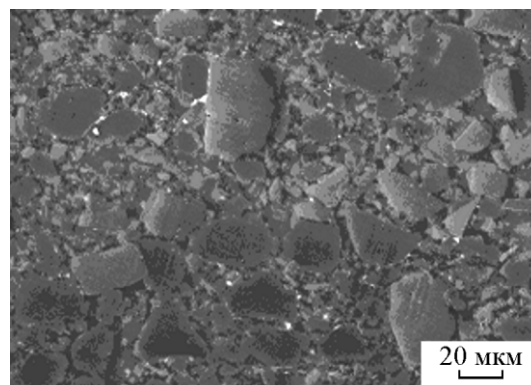
Как видно из рис. 4, карбидкремниевая керамика, созданная по технологии РСКК, имеет структуру характерную для тонкозернистых материалов, получаемых по керамической технологии [8]. Средний размер зерна составляет 20 мкм (рис. 2). На поверхности шлифа также видны вкрапления непрореагировавшего кремния в виде точек белого цвета. По данным энергодисперсионного элементного микроанализа, содержание непрореагировавшего кремния в экспериментальных образцах, составляло от 1 до 8 %, содержание углерода — от 2 до 3 %.

Заключение

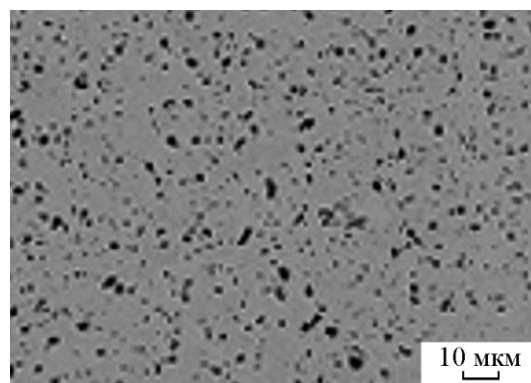
Разработанная технология получения карбидкремниевых материалов на основе РСКК позволяет



а



б



в

Рис. 4. Микроструктура поверхности карбидкремниевых образцов: а — силицированный графит марки СГТ; б — экспериментальный образец карбидкремниевой керамики, полученной по технологии РСКК; в — карбидкремниевая керамика марки Nexo100, полученная по технологии СКК.

получать материал со свойствами, в несколько раз превышающими свойства известных марок силицированных графитов ГАКК, СГМ, СГТ и СГП. Образцы карбидкремниевой керамики, полученные по технологии РСКК, показали достаточно высокий уровень физико-механических свойств. По плотности, модулю упругости, прочности при сжатии и изгибе

полученные образцы занимают промежуточное положение между материалами, полученными по технологии СГ и материалами, полученными по технологии СКК.

Экспериментально подтверждены результаты расчёта компонентного состава и плотности исходных заготовок с целью достижения максимальной плотности и минимального содержания остаточного количества Si и C в SiC/SiC керамике, полученной по технологии РСКК. Регулируя состав исходной основы можно регулировать состав конечного материала, минимизируя суммарное содержание свободного кремния и углерода до 2 %.

Рассматриваемая технология имеет ряд преимуществ, таких как возможность использования стандартных порошков SiC с известными размерами частиц, возможность добавки наночастиц и формирования изделий с размерами, максимально приближенными к размерам конечного изделия. Если добавить к этому отсутствие дорогостоящего процесса высокотемпературного (до 2200 °C) горячего прессования, и минимальное количество и длительность технологических операций, метод получения карбидкремниевых материалов на основе технологии реакционносвязанного карбида кремния (РСКК) следует рассматривать как наиболее перспективный.

Литература

1. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977, 208 с.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977, 215 с.
3. Margiotto J.C., Zhang D., Nagle D.C., Feeser C.E. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure. Materials Research Society, 2008, v. 23, no. 5, p. 1237 – 1248
4. Wang, Y., Tan, S., Jiang, D. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC. Carbon, 2004, v. 42, no. 8, p. 1833 – 1839.
5. Narciso-Romero F.J., Rodriguez-Reinoso F., Diez M.A. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide. Carbon, 1999, v. 37, no. 11, p. 1771 – 1778.
6. Hyung-Woo J., Hae-Weon L., Huesup S., Hyunick S., Joosun K., Jowoong H. Fabrication of near-net-shaped reaction-bonded silicon carbide tubes by thermoset molding and reaction infiltration of silicon melt. Journal of Ceramic Processing Research, 2002, v. 3, no. 1, p. 15 – 21.
7. Guo X., Yang H. Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment. Journal of Zhejiang University Science, 2004, v. 5, no. 8, p. 950 – 955.
8. Munro R.G. Material Properties of a sintered α -SiC. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1997, v. 26, no. 5, p. 1203 – 1205.
9. Bhaumik S. K., Divakar C., Usha Devi S., Singh A. K. Synthesis and sintering of SiC under high pressure and high temperature. Journal of Materials Science, v. 14, no. 3, p. 901 – 906.
10. Самойлов В.М., Водовозов А.Н., Смирнов В.К., Зайцев Г.Г. Физико-механические и теплофизические свойства керамики на основе SiC. Неорганические материалы, 2011, т. 47, № 8, с. 1004 – 1009.
11. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Перевод с английского под ред. Г.С. Кац и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981, 736 с.
12. Браутман Л. Современные композиционные материалы. Под ред. Л.Браутмана, Р. Крока. М.: Мир, 1970, 672 с.
13. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины. Справочник под редакцией Е.З. Мейлихова. М.: Энергоиздат, 1991, 1232 с.
14. Промышленные полимерные композиционные материалы. Под редакцией М.Ричардсона. М.: Химия, 1980, 472 с.

Статья поступила в редакцию 11.11.2013 г.

Самойлов Владимир Маркович — ОАО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита” (“НИИГрафит”) (г. Москва), доктор технических наук, начальник отдела, специалист в области конструкционных графитов и керамики. E-mail: vsamoylov@niigrafit.org.

Породзинский Игорь Александрович — ОАО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита” (“НИИГрафит”) (г. Москва), аспирант, специализируется в области конструкционных графитов и керамики. E-mail: i.porodzinskiy@gmail.com.