

ПОРОДЗИНСКИЙ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С
РЕГУЛИРУЕМЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в акционерном обществе "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит" в отделе инновационного развития и перспективных технологий

Научный руководитель:

доктор технических наук
Самойлов Владимир Маркович
начальник отдела инновационного
развития и перспективных технологий АО
"Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита
"НИИГрафит", г. Москва

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Ножкина Алла Викторовна
научный руководитель лаборатории "Исследования
алмазов, синтеза СТМ и оценки соответствия изделий
из них" ОАО "ВНИИАЛМАЗ", г. Москва

доктор технических наук, доцент
Еремеева Жанна Владимировна
доцент кафедры порошковой металлургии и
функциональных покрытий НИТУ "МИСиС",
г. Москва

Ведущая организация:

Российский Химико-Технологический Университет
им. Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва

Защита состоится __ ____ 2015 года в __ часов на заседании диссертационного совета Д.002.060.04 в ИМЕТ им. А.А. Байкова Российской Академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.
тел. (499) 135-20-60, e-mail: imet@imet.ac.ru

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ОАО «НИИГрафит» и в технической библиотеке ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова

Автореферат разослан __ ____ 2015 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук

Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Карбидкремниевая керамика – это семейство высокотвёрдых, эрозионно- и коррозионно-стойких материалов, состоящих из карбида кремния, углерода и кремния. Эти материалы обладают высокой прочностью, жаростойкостью и жаропрочностью, стойкостью к многократным теплосменам, к тепловым ударам, химической инертностью по отношению к агрессивным средам, достаточно высокой теплопроводностью и низким коэффициентом трения.

В настоящее время основными областями применения деталей из карбидкремниевой керамики являются следующие: детали узлов трения и рабочие части насосов, форсунки и горелки, печная оснастка, химически стойкие детали трубопроводов, запорная аппаратура и теплообменники, работающие в агрессивной среде.

Однако главным направлением применения подобных материалов в 21 веке возможно станет ядерная энергетика. Материалы на основе SiC обнаруживают достаточно высокую размерную стабильность и сохраняют прочность даже при высоких дозах нейтронного облучения.

Все типы перспективных реакторов IV поколения и термоядерные установки, запланированные к созданию в ближайшие десятилетия, предусматривают повышение доз температуры облучения в активной зоне. В результате становится невозможным использование радиационно-стойких сталей, являющихся в настоящее время основным реакторным материалом. Именно материалы на основе SiC рассматриваются специалистами развитых стран, как наиболее перспективные для большинства разрабатываемых в мире реакторов и термоядерных установок IV поколения, поскольку только такие материалы способны сохранять длительную работоспособность под действием облучения до 150 сна и температурах 700-1000⁰С, при работе в агрессивных средах, в том числе в виде расплавленных металлов, водяного пара и т.д.

Анализ литературных данных показал, что современное состояние разработок в области получения карбидкремниевой керамики в РФ характеризуется значительным отставанием от уровня аналогичных разработок в развитых странах. Материалы на основе SiC, такие как силицированные графиты марок СГП и СГМ производятся в РФ по технологиям, разработанным более 50 лет назад.

В связи с этим, актуальным является проведение исследований по созданию перспективной технологии получения высококачественных конструкционных карбидкремниевых материалов, не уступающих по своим характеристикам зарубежным аналогам ведущих мировых производителей, с применением новой отечественной сырьевой базы и использованием новых технологических приемов.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Создание перспективных технологических схем получения высококачественных конструкционных карбидкремниевых материалов, не уступающих по своим характеристикам зарубежным аналогам ведущих мировых производителей, с применением новой отечественной сырьевой базы и использованием новых технологических принципов, в частности технологии получения изделий сложной формы с применением литья под давлением.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установить взаимосвязь физико-механических и теплофизических свойств керамических материалов на основе карбида кремния с фазовым составом материала.
2. С применением компьютерного моделирования исследовать влияние плотности и компонентного состава исходной заготовки на фазовый состав и конечную плотность карбидкремниевой керамики, получаемой по технологии силицирования пористого графита и по технологии реакционносвязанного карбида кремния.

3. Определить оптимальный компонентный и гранулометрический состав шихты пористого графитированного материала, предложить новые технологические схемы его получения и исследовать свойства полученных из него опытных образцов силицированного графита.

4. Разработать технологическую схему получения реакционносвязанного карбида кремния (РСКК) на основе тонкодисперсного карбида кремния со средним размером зерна менее 30 мкм. Получить опытные образцы карбидкремниевой керамики с высокими физико-механическими, теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC.

5. Определить оптимальный компонентный состав шихты, разработать технологическую схему процесса и технологические параметры операций для формования тонкостенных труб из РСКК в присутствии пластификаторов методом литья под давлением. Получить тонкостенные длинномерные трубы с максимальным содержанием фазы карбида кремния.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Впервые получены зависимости физико-механических и теплофизических свойств различных классов карбидкремниевых материалов от содержания карбида кремния.

2. С применением компьютерного моделирования установлены основные закономерности изменения плотности и фазового состава карбидкремниевой керамики в зависимости от плотности и компонентного состава исходной заготовки.

3. Показано, что размеры пор, определяющие полноту пропитки пористой основы в технологии получения силицированного графита, составляют 80-120 мкм. Сформулированы уточнённые требования к компонентному и гранулометрическому составу шихты пористой основы.

4. Показана возможность использования рецептур, установленных расчётным путём, для получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК с высоким содержанием SiC и незначительными отклонениями от стехиометрического состава.

5. Впервые в отечественной практике разработан способ получения карбидкремниевых изделий сложной формы (тонкостенные длинномерные трубы) по технологии реакционносвязанного карбида кремния, включающий процесс экструзионного формования высоконаполненной шихты со средним размером зерна наполнителя 3 мкм.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

1. Предложена новая, более экономически выгодная и экологически безопасная технологическая схема получения пористого графитированного материала, на новой сырьевой базе. Данная технология позволяет получать силицированный графит со следующими свойствами: плотность до 2,75 г/см³, содержание фазы SiC до 73 масс.%, прочность при сжатии до 610 МПа, модуль упругости до 225 ГПа.

2. Разработана технология получения карбидкремниевых материалов на основе РСКК, позволяющая получать материал с высоким содержанием фазы SiC. На основании расчетных данных по технологии РСКК были изготовлены образцы карбидкремниевой керамики, которые показали достаточно высокий уровень физико-механических свойств: плотность до 3,05 г/см³, содержание фазы SiC до 98 масс.%, прочность при сжатии до 2235 МПа, модуль упругости до 404 ГПа и не имели существенных отклонений от стехиометрии. Разработаны технические условия (№ 2155-091-00200851-2015) и директивный технологический процесс (№ 00200851-231-2015).

3. Разработана технологическая схема получения длинномерных тонкостенных карбидкремниевых труб, в основе которой заложен процесс экструзионного формования изделий сложной формы из высоконаполненной шихты. Подобрано сырьё, определен оптимальный состав шихты и технологические параметры, такие как: параметры предварительного смешения шихты, температурный режим экструзионного формования и газостатической карбонизации.

4. Полученные в диссертационной работе результаты обеспечили выполнение НИР с ОАО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара по темам: «Оптимизация технологии и изготовление образцов из жаропрочной керамической системы типа SiC/SiC» (2011г.), «Изготовление экспериментальных трубчатых образцов на основе жаропрочной керамической системы SiC/SiC по технологии РСКК и определение их плотности и фазового состава» (2012г.), «Получение образцов SiC/SiC оболочечного типоразмера» (2013 г.), а также выполнение НИР по государственному контракту № Н.2ж.16.05.09.2218 от 12 августа 2009 года.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ:

1. Новые обобщённые данные о влиянии фазового состава карбидкремниевой керамики на её физико-механические и теплофизические свойства.

2. Результаты численного моделирования, устанавливающие взаимосвязь между такими показателями исходной заготовки, как плотность и компонентный состав, и соответствующими показателями в конечном изделии, получаемого по технологии СГ и РСКК.

3. Анализ экспериментальных данных и сформулированные требования к пористой основе для получения однородного силицированного графита с высокими физико-механическими характеристиками по новой, более простой, экологически безопасной и экономически выгодной технологической схеме.

4. Состав шихты и основные параметры технологических процессов при получении РСКК состава, близкого к стехиометрическому, по предложенной технологической схеме. Принципиальные подходы к созданию высокоплотных карбидкремниевых материалов.

5. Технологическая схема и основные параметры экструзионного формования, термовакуумной стабилизации и газостатической карбонизации в технологии получения тонкостенных длинномерных труб из РСКК, данные о микроструктуре и фазовом составе экспериментальных образцов.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные положения и результаты работы были доложены на Международной молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» (ВИАМ, г. Геленджик, 2012 г.), 14-м международном форуме и выставке «Высокие технологии XXI века» (г. Москва, 2013 г.), «Конференции молодых учёных Уральского региона с международным участием» в 2011 году (г. Пермь), отраслевом семинаре «КОМАЗ БТР-2011» (ВНИИНМ, г. Москва, 2011г.).

ПУБЛИКАЦИИ

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в научных журналах (3 из которых рекомендованы ВАК РФ), тезисы к 4 докладам, получен 1 патент РФ, подана заявка на патент РФ (получено положительное решение).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Все эксперименты по подготовке образцов на основе исследуемых углеродных и карбидкремниевых материалов, анализ и обобщение полученных результатов выполнены лично автором, а физико-химические, физико-механические, рентгеноструктурные исследования, подготовка публикаций – при его непосредственном участии.

ОБЪЕМ РАБОТЫ

Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 37 таблиц, 61 рисунок, библиографический список состоит из 102 наименования, содержит 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит описание свойств и области применения карбидкремниевых материалов, таких как силицированные графит (СГ), реакционносвязанный карбид кремния

(РСКК) и самосвязанный карбид кремния (СКК), рассмотрены технологии их получения. Подробно описаны такие свойства данных материалов, как радиационная стойкость, химическая стойкость, физико-механические характеристики.

Рассмотрены основные факторы, определяющие радиационную стабильность карбидкремниевых материалов, такие как: прочность химической связи, плотность кристаллической решётки, отсутствие анизотропии, отсутствие гетерофазности, однородность структуры на микро- и макроуровне. Сделан вывод, что для достижения максимальной радиационной стабильности данной керамики, необходим материал с максимально высоким (более 90 масс.%) содержанием карбида кремния.

Высокие показатели твердости и прочности материалов на основе карбида кремния обуславливают значительную стоимость механической обработки изделий. Поэтому помимо традиционных методов формования заготовок, необходимо рассматривать сравнительно новые технологии получения керамики с использованием экструзионного оборудования, позволяющего получать изделия сложной формы.

В конце главы сформулированы задачи исследования.

Во второй главе приведены свойства используемых в работе материалов (коксы, пеки, графиты, смолы, карбиды кремния, пластификаторы), обоснован выбор компонентного состава шихты для получения карбидкремниевой керамики, приведены технические характеристики используемого в работе оборудования и описаны методики исследования полученных образцов (определение физико-механических характеристик, фазового состава, анализ микрооднородности шлифов материала и другие).

В третьей главе приведены экспериментальные данные, подтверждающие, что именно содержание фазы карбида кремния является наиболее важным фактором, определяющим физико-механические свойства материала (рис. 1).

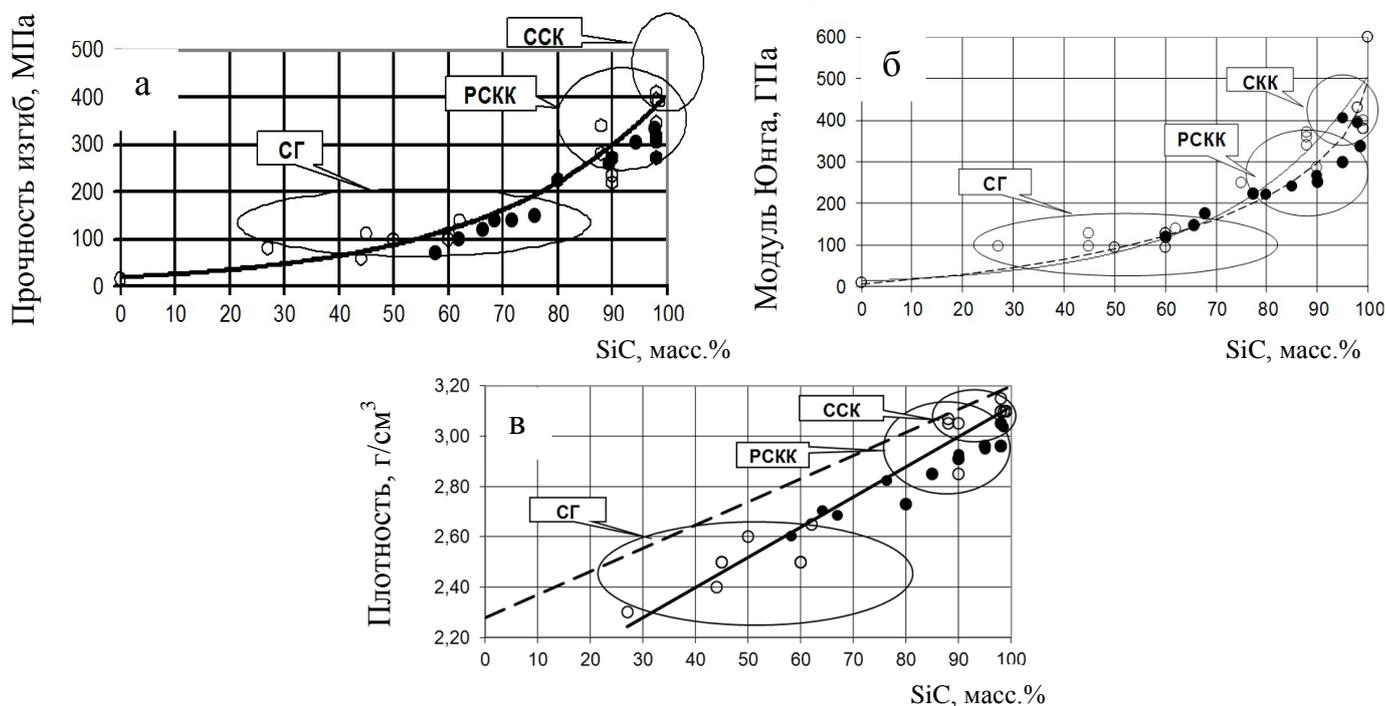


Рис. 1. Влияние содержания фазы SiC в изделии на предел прочности при изгибе (а), модуль Юнга (б) и плотность материала (в).

Как следует из данных графиков зависимость прочности и модуля Юнга от содержания фазы SiC в материале носит экспоненциальный характер. На рис. 1в также приведена зависимость плотности материала от содержания SiC в нем для композиции C-SiC, рассчитанная по аддитивной модели (пунктирная линия). Так как кремний и графит имеют близкие плотности - 2,33 и 2,28 г/см³, соответственно, наличие остаточного кремния при расчёте не учитывалось.

Отклонения расчетных точек от экспериментальных связаны с присутствием пористости и достаточно велики в случае силицированных графитов. Для керамики, полученной по технологии РСКК, эти отклонения уменьшаются. Материалы, полученные по технологии СКК, имеют лишь незначительную пористость. В тоже время, теплофизические свойства карбидкремниевой керамики мало меняются при увеличении содержания карбида кремния (рис. 2).

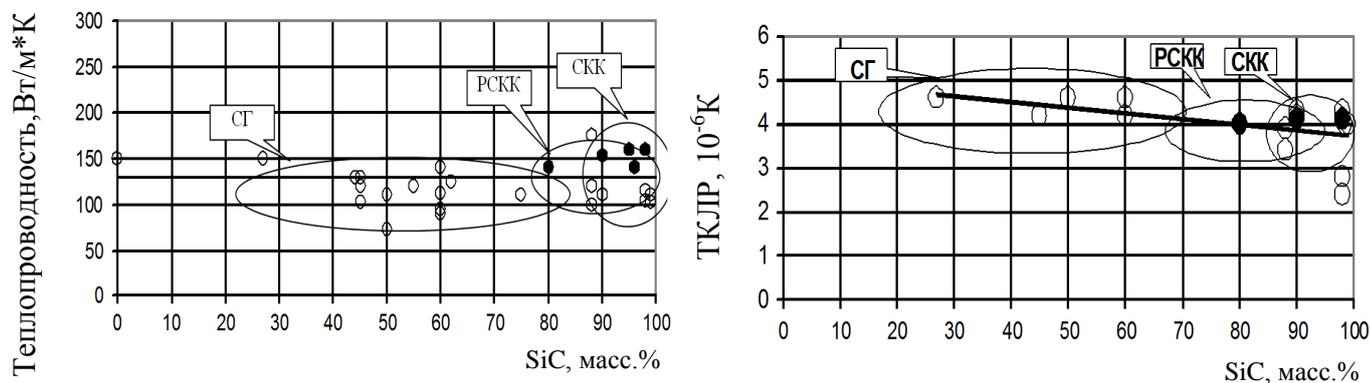


Рис. 2. Влияние содержания SiC в карбидкремниевой керамике, полученной по различным технологиям, на её теплофизические свойства:

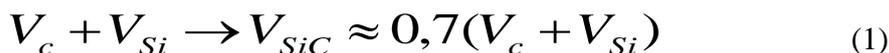
○ - серийные материалы; ● - экспериментальные материалы карбидкремниевой керамики.

Характер представленных данных свидетельствует и о том, что все карбидкремниевые материалы можно рассматривать с единых позиций. Соответственно для увеличения физико-механических характеристик, улучшения микрооднородности материала и, как следствие, их радиационной стабильности, необходим переход от технологии силицированного графита (СГ) к технологии реакционносвязанного карбида кремния (РСКК), и далее, к технологии самосвязанного карбида кремния (СКК).

Для выявления возможных методов создания карбидкремниевых материалов с высокими содержаниями SiC, были проведены расчёты плотности и фазового состава получаемых материалов, которые были проверены и подтверждены соответствующими технологическими экспериментами.

В экспериментах, проведённых по технологии СГ, пористую графитовую основу для силицирования получали на основе графита марки ГМЗ и пульвербаккелита (СФ-012А). Графит для изготовления изделий рассеивали на узкие фракции, смешивали со связующим, формовали, термообработывали и силицировали (силицирование образцов проводилось по техническому процессу, разработанному отделом углеродных карбидо-кремниевых материалов АО «НИИГрафит» Кошелевым Ю.И. и Бубненковым И.А.). Условный средний диаметр пор δ_p рассчитывали как $0,8\delta_{cp}$.

Реакция между углеродом пористой графитовой основы и кремнием притекает по следующей формуле: $C + Si = SiC$. Зная молярные массы и теоретические плотности указанных компонентов, можно рассчитать изменения объёма при реакции:



Отсюда видно, что образование карбида кремния из компонентов происходит при значительном уменьшении объёма реагентов. Расчеты показывают, что для достижения теоретических значений плотности карбида кремния, объём кремния, реагирующего с углеродной основой, имеющей пористость ϵ около 50% от объёма заготовки и, соответственно, плотность порядка $1,0 \text{ г/см}^3$, должен превосходить по объёму пористость заготовки в 1,7 раза. Параметр, показывающий во сколько раз объём требуемого количества кремния превышает по объёму пористость графитовой основы, в данном случае будем обозначать как коэффициент пропитки k_n .

Для определения оптимального гранулометрического состава наполнителя и величины k_n .

была получена серия образцов графита со средней плотностью порядка $1,10 \text{ г/см}^3$ и разным размером зерна. Образцы просилицировали и измерили плотность. Результаты приведены на рис. 3.

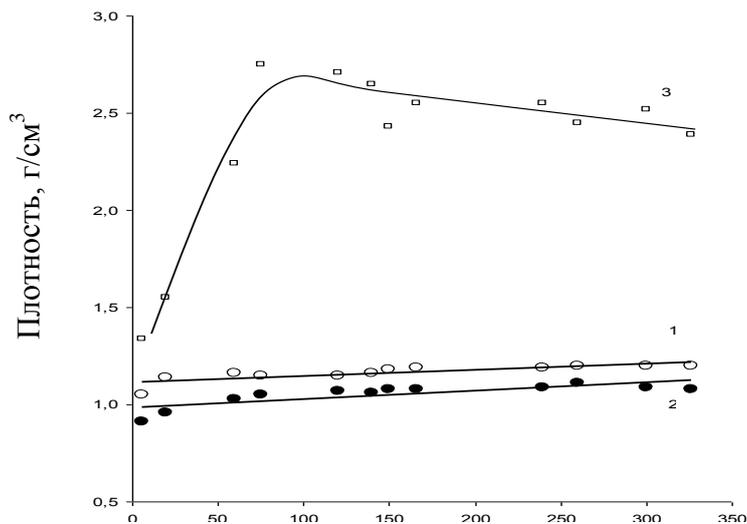


Рис. 3. Влияние расчетного среднего диаметра пор на плотность пресованных (1), обожженных (2) и силицированных (3) заготовок.

Очевидно, что с увеличением среднего размера пор наблюдается незначительный рост плотности пресованных и обожжённых заготовок. В принципе, это является обычной закономерностью при прессовании наполнителей с одинаковым количеством связующего и возрастающим средним размером частиц и связано с увеличением пластичности композиций.

Средний размер пор, $\mu\text{м}$

Однако после проведения силицирования картина меняется: при средних расчётных размерах пор $\delta_{\text{п}}$ менее $50 \mu\text{м}$, плотность силицированных образцов остаётся достаточно низкой – менее $2,4 \text{ г/см}^3$. Далее, при $\delta_{\text{п}}$ среднем расчётном размере пор порядка $80\text{-}120 \mu\text{м}$ наблюдается максимум – $2,80 \text{ г/см}^3$. Дальнейшее увеличение размера $\delta_{\text{п}}$ от 120 до $350 \mu\text{м}$, ведёт к постепенному снижению плотности силицированных образцов до $2,4\text{-}2,5 \text{ г/см}^3$. Значения $k_{\text{п}}$ при этом сначала росли до $1,4$ затем плавно снижались до $1,1$.

Для изучения влияния структуры материала на свойства изделий была сделана серия фотографий микроструктуры образцов, полученных после силицирования. Характерные снимки представлены на рис. 4. Для области, соответствующей максимальной плотности силицированного материала (рис. 4а, $d = 2,80 \text{ г/см}^3$), мы наблюдаем чётко различимые фазы свободного углерода (чёрные области), образовавшегося карбида кремния (серые области) и остаточного кремния (светлые области).

После силицирования образовался сплошной карбидкремниевый каркас, графитовые включения имеют размеры от 50 до $200 \mu\text{м}$, незначительное количество свободного кремния, который локализован в виде протяжённых включений, образовавшихся на месте пор. На рис. 4б ($d = 2,73 \text{ г/см}^3$) и 4в ($d = 2,62 \text{ г/см}^3$) мы видим, что в результате повышения $\delta_{\text{макс}}$ до $250 \mu\text{м}$, сплошной карбидкремниевый каркас также образуется, однако размеры графитовых включений увеличиваются. Образцы с укрупнённым наполнителем имеют пониженное содержание карбида кремния и более высокое содержание остаточного кремния.

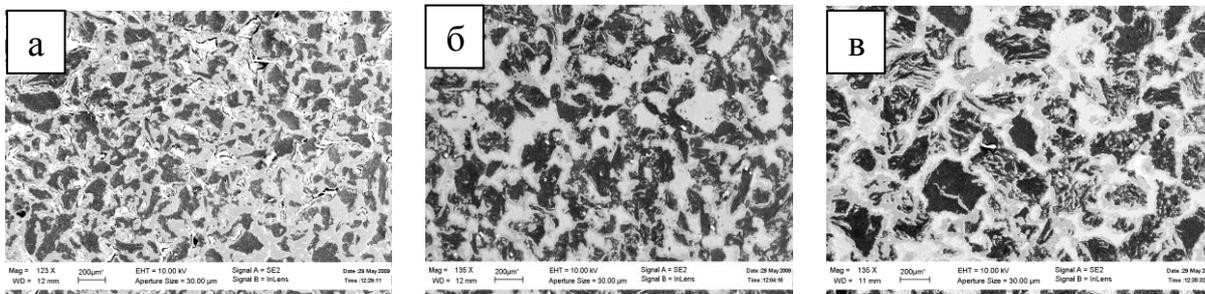


Рис. 4. Фотографии микроструктуры силицированных заготовок

Были произведены расчёты плотности, содержания SiC и фазового состава материала, полученного после силицирования пористых заготовок графита различной плотности. В качестве исходных рассматривали графитовые заготовки с плотностью, изменяющейся в диапазоне от $0,60$

до $1,80 \text{ г/см}^3$, при вариации значений $k_{\text{п}}$ от 1,0 до 1,7. Соответствующие расчётные зависимости приведены на рис. 5.

Таким образом, при оптимальном размере пор 80-120 мкм, когда значения $k_{\text{п}}$ достигают 1,4, плотность, содержание SiC и фазовый состав заготовки СГ может быть рассчитан по плотности исходной заготовки. При этом оптимальные значения плотности пористой основы составляют не $1,00-1,05 \text{ г/см}^3$, а $0,90 \text{ г/см}^3$, что эквивалентно общей пористости основы 60-65%. Следует, однако, учитывать, что снижение плотности целесообразно только в случае, когда оно не приводит к снижению прочности при сжатии исходной заготовки ниже 8,5 МПа.

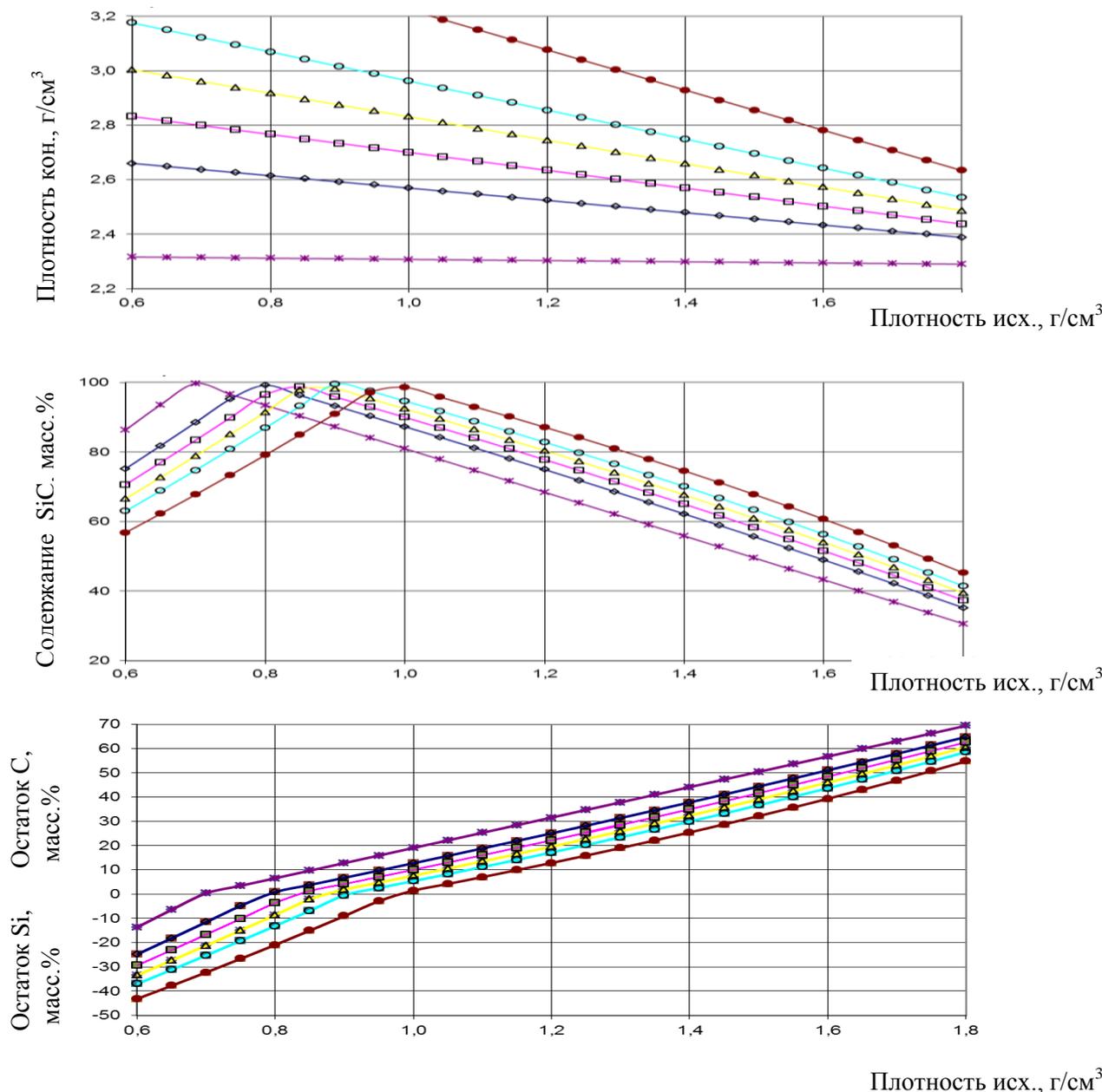


Рис. 5: а - зависимость плотности конечного материала от плотности пористого графита для силицирования при различных коэффициентах пропитки;
 б - зависимость процентного содержания фазы SiC в конечном материале от плотности пористого графита для силицирования при различных коэффициентах пропитки;
 в - зависимость процентного содержания фаз C и Si в конечном материале от плотности пористого графита для силицирования при различных коэффициентах пропитки.

— $k_{\text{п}}=1,0$; — $k_{\text{п}}=1,3$; — $k_{\text{п}}=1,5$;
 — $k_{\text{п}}=1,2$; — $k_{\text{п}}=1,4$; — $k_{\text{п}}=1,7$.

В случае получения РСКК, исходная заготовка состоит из трёх компонентов: SiC, углерода,

который мог быть введён в исходную шихту, и углерода, образовавшегося при карбонизации связующего. На экспериментальных образцах, полученных с использованием порошков SiC со средними размерами 90, 63, 40, 24, 14, 8 и 3 мкм и содержащих 5 % порошка графита и 15 % смолы СФ-012А, были изготовлены опытные образцы. Полученные данные показали, что плотность полученных по технологии РСКК образцов составляет 3,00-3,05 г/см³ и мало зависит от крупности частиц SiC (рис.6). Значения k_n при этом остаются постоянными и составляют 1,2.

Полученные результаты объясняются по-видимому тем, что смачиваемость зёрен SiC расплавленным кремнием оказывается более высокой, и получаемые результаты мало зависят от размера самих зёрен, однако меньшие размеры пор, чем в случае с СГ, приводят к снижению k_n .

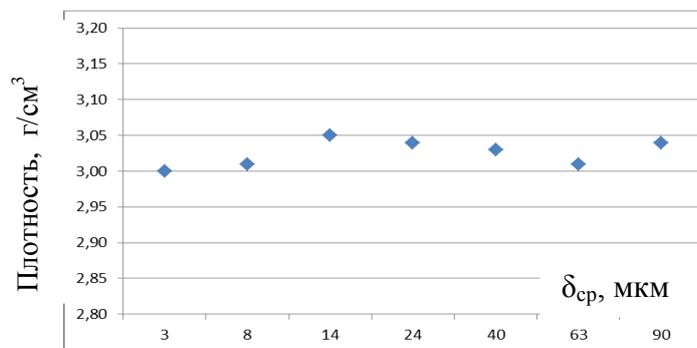


Рис. 6. Зависимость плотности карбидкремниевой керамики, полученной по технологии РСКК, от размера зерна наполнителя. Плотность отпрессованных заготовок составляла $d=1,90-1,95$ г/см³.

На основании полученных экспериментальных данных проведены расчёты плотности, содержания SiC и фазового состава заготовок РСКК, полученных после силицирования исходных

заготовок, имеющих различное содержание SiC и плотность.

По полученным данным построены 3D диаграммы, двухмерные проекции которых представлены на рис. 7 и 8.

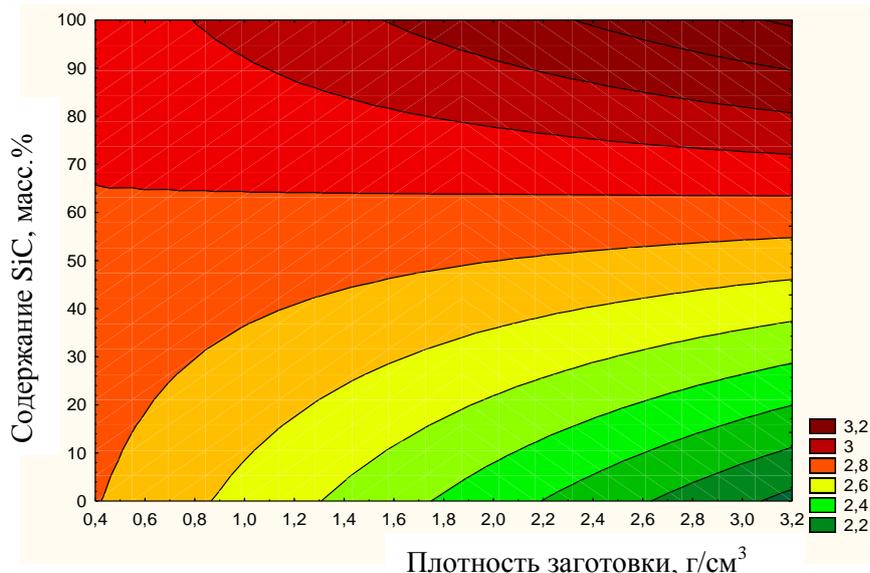


Рис. 7. 2D–диаграмма зависимости плотности образца карбидкремниевой керамики от плотности и содержания SiC в исходной заготовке.

Из диаграммы на рис. 7 следует, что исходной заготовке с максимальными плотностью и содержанием SiC соответствует конечный материал с максимальной плотностью и содержанием SiC (в отличие от требований, предъявляемых к пористой графитовой основе для силицирования). Приведенная на рис. 8 диаграмма позволяет определять компонентный состав исходной заготовки, обеспечивающий стехиометрическое соотношение углерода в ней и кремния, входящего в заготовку при силицировании, что позволяет руководствоваться результатами расчётов при составлении рецептов шихты, используемой в технологии РСКК.

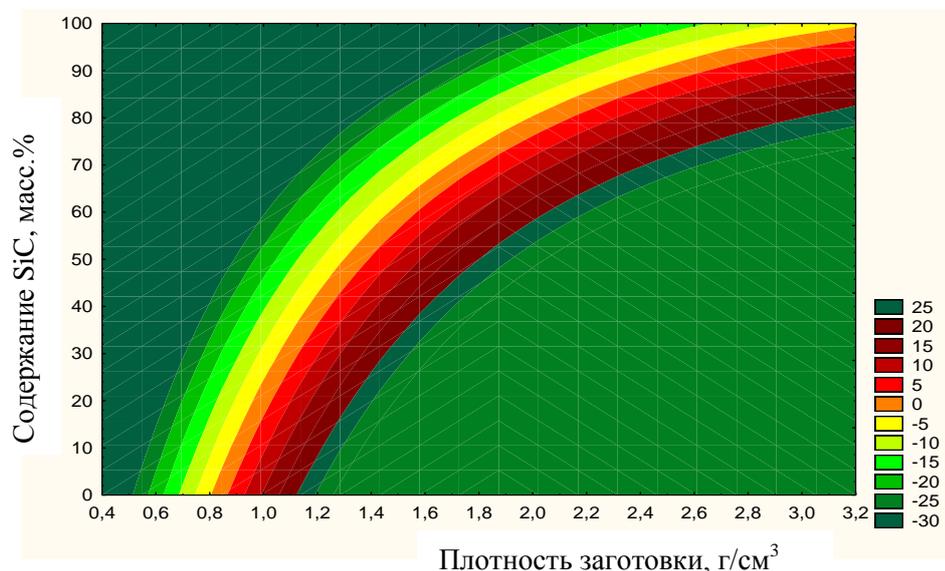


Рис. 8. 2D-диаграмма зависимости остаточного содержания графита и кремния в SiC-керамике от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках.

Таким образом, на основании проведённых расчётов, определены области значений параметров исходных заготовок, соответствующие получению конечного материала с максимальными плотностью и содержанием SiC, при минимальных количествах остаточного углерода и кремния. На основании полученных данных предложено оптимизировать изготовление образцов по технологии СГ путём создания пористости за счёт использования зёрен фракции 100-150 мкм, что соответствует порам в диапазоне размеров 80-120 мкм, и снижения плотности исходной заготовки до 0,9 г/см³. Для образцов, изготавливаемых по технологии РСКК, получены данные, позволяющие прогнозировать плотность, содержание SiC и фазовый состав заготовок и направленно регулировать эти параметры. Расчёты, подтверждённые экспериментально, показывают, что необходимо увеличивать плотность исходных заготовок до 1,90 г/см³ и выше, при этом возможно уменьшение размера зерна до 3 мкм.

В четвертой главе предложены две новые технологические схемы получения пористой графитовой основы для силицирования с использованием различной сырьевой базы.

В первой схеме использовали пористый графит для силицирования, полученный на основе пекового кокса (наполнитель), высокотемпературного каменноугольного пека (связующее) и порообразователя NaCl. Использование высокотемпературного связующего позволило применить стадию совместного вибропомола шихты, в отличие от существовавшей ранее технологии, включающей горячее смешивание. После смешения из полученного пресспорошка формовали опытные образцы на вертикальном гидравлическом прессе. Изделия проходили двустадийную термообработку до 900⁰С, после чего графитировались. При получении данного материала были проведены эксперименты по влиянию таких технологических параметров, как время размола (5-15 мин) и давление прессования изделий (20-60 МПа), на пористую структуру графита. Увеличение давления прессования приводило к значительному возрастанию плотности заготовок и, как следствие, снижению общей пористости материала. Увеличение времени размола приводило к ухудшению связности агломератов пресспорошка и формированию нехарактерной для этого класса материалов мелкопористой структуры. В то же время, обогащение наполнителя более тонкими фракциями приводило к дефициту связующего.

На основании данных о необходимой пористости и плотности материала для силицирования, представленных в главе 3, для получения силицированного графита с максимальным содержанием фазы SiC оптимальным оказалось использование заготовки пористой графитированной основы с низким значением плотности и малым содержанием мелкой фракции. Поэтому вариант с

минимальным временем размола и малым давлением прессования представлял наибольший интерес для поиска оптимальной технологической схемы.

Для уточнения компонентного состава шихты проведены исследования влияния компонентного состава шихты на свойства силицированного графита. Базовые требования, предъявляемые к пористым графитовым заготовкам, сформулированы в ТУ 48-20-63-82, а именно: плотность (0,95-1,08 г/см³), прочность при сжатии (не менее 7,8 МПа), зольность (не более 0,6 масс.%), электросопротивление (не более 40 мкОм*м) и пористость (50-57 %). Однако для более точной оценки качества графита, нами использовались снимки силицированного материала, полученные на рентгеновском дефектоскопе.

Образец, с массовым содержанием пекового кокса 35%, высокотемпературного каменноугольного пека 30% и NaCl 35%, временем совместного вибропомола 5 мин. и давлением прессования 30 МПа отвечал всем сформулированным выше требованиям, а так же полностью пропитался на стадии силицирования, как показано на рис. 9а. Данные технологические параметры были признаны оптимальными для данных сырьевых компонентов. Образцы 9б и 9в пропитались кремнием лишь поверхностно, что видно по черным областям внутри.

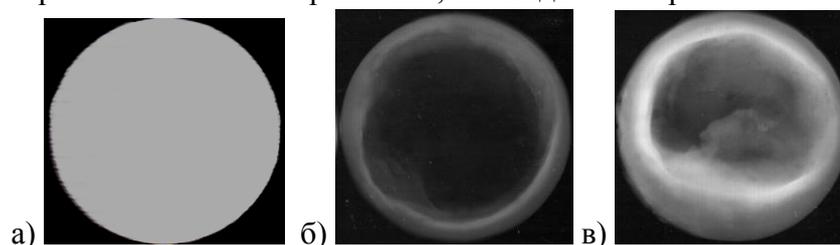


Рис. 9. Рентгеновская дефектоскопия некоторых силицированных заготовок

Для анализа размеров пор заготовки был проведён микроскопический анализ шлифов. На рис. 10 приведена фотография микроструктуры лучшего образца, полученного в ходе экспериментов. По данным фотографиям исследовано распределение пор по размерам, рассчитанное по сумме площадей, занимаемых порами определённого диаметра, которое представлено на рис. 11.

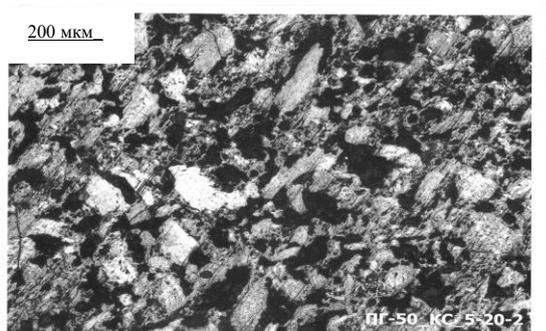


Рис. 10. Фотография шлифа полученного материала

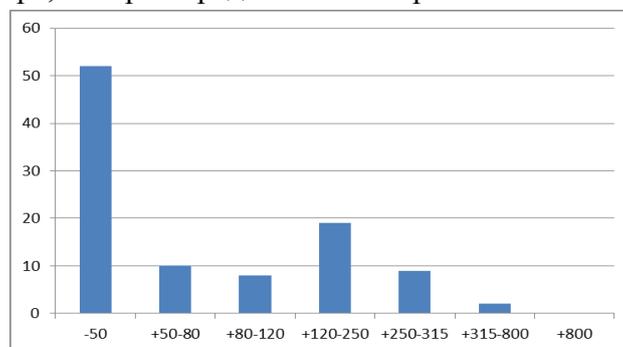


Рис. 11. Распределение пор по размерам в полученном материале

Путём сравнения серии фотографий шлифов образцов пористого графита, было предложено оптимальное распределение пор по размерам в графитовой заготовке для обеспечения максимально полного прохождения процесса силицирования. Было показано, что поры со средним диаметром менее 50 мкм не обеспечивают возможность прохождения кремния внутрь заготовки, и нужно минимизировать их количество. В тоже время, большое содержание пор диаметром более 100 мкм приводило к протеканию кремния сквозь заготовку на стадии пропитки, что отражалось на большем количестве фазы непрореагировавшего углерода и свободного кремния в материале. Эти данные полностью совпадают с данными, представленными в главе 3.

Во второй части главы рассмотрена технологическая схема получения пористого графита для силицирования на основе искусственного графита марки ГМЗ (наполнитель) и фенольной смолы СФ-012А (связующее). В данном случае, как и в предшествующей главе, пористость формировалась путём варьирования гранулометрического состава наполнителя. Данная технологическая схема позволяет исключить стадию графитации, тем самым упростив технологический процесс получения изделий. Особенностью предложенной технологической схемы также является использование роторного измельчения для получения узкой фракции порошка графита. Искусственный графит после предварительного измельчения до крупности менее 3000 мкм пропускали через роторную установку, после чего отсеивали фракцию -50 мкм. Гранулометрический состав графита после ротора представлен на рис. 12.

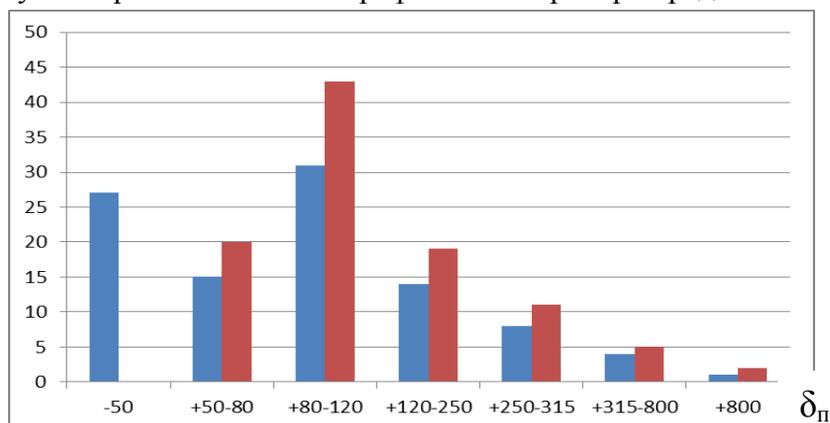


Рис. 12 – Гранулометрический состав графита после роторного измельчения:

- до классификатора;

 - после классификатора.

Таким образом, достигался оптимальный гранулометрический состав наполнителя для получения пористой графитовой основы для силицирования (см. главу 3). Графит смешивали с фенольной смолой и прессовали в матрицу. Термообработку изделий проводили под давлением до 180 °С, а потом без давления до 900 °С. После силицирования, материал имел следующие свойства, (табл. 1).

Табл. 1. Свойства и фазовый состав силицированного графита

Шихта		Кокс + Пек + NaCl	Графит + Смола ФФС
Плотность, г/см ³		2,70	2,75
Фазовый состав образца, масс. %	SiC	66	73
	Si	25	19
	C	9	8
Предел прочности при сжатии, МПа		493	608

Использование роторного измельчения во второй технологической схеме позволило получить узкий диапазон размеров зерна наполнителя, что отразилось на более высоких физико-механических характеристиках и лучшем фазовом составе полученного материала.

Дальнейшее совершенствование процесса роторного измельчения (регулирования скорости вращения ротора, размера и геометрии щели) позволит получать необходимый гранулометрический состав порошка без последующей сепарации.

На основании экспериментальных данных подтверждены сформулированные требования к пористой графитированной основе для силицирования, позволяющие достичь однородного силицированного графита с высокими физико-механическими характеристиками по более простой, экологически безопасной и экономически выгодной технологической схеме. Установлено, что необходимо снижать количество как мелкой фракции наполнителя (-50 мкм), так и крупных частиц (+100 мкм) в исходном пресспорошке. Эти результаты полностью коррелируют

с данными, представленными в главе 3.

Большое количество технологических параметров, которые необходимо регулировать при получении пористого графита для силицирования на основе коксопечевой смеси (время размола, давление прессования, гранулометрический состав шихты), значительно усложняет процесс получения заготовок, что, в свою очередь, может приводить к большему количеству брака. Вторая технологическая схема представляется наиболее простой и поэтому более предпочтительной, и может рассматриваться как вариант получения графитовых заготовок, позволяющий не только сократить количество стадий, но и существенно снизить стоимость процесса в целом.

В пятой главе предложена технологическая схема получения образцов жаропрочной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК.

Достоинство данной схемы – использование стандартных сырьевых материалов, без какой либо их дополнительной обработки. Состав шихты подбирали в соответствии с результатами расчётов, приведённых в главе 3. В качестве исходных компонентов взяты карбид кремния зеленый (65-90 масс.%) со средним размером частиц 30 мкм, смола фенольная СФ-012А (5-25 масс.%) и искусственный графит марки ГМЗ (5-10 масс.%) со средним размером частиц 30 мкм.

Компоненты подвергали совместному вибропомолу. Прессование заготовок проводили на вертикальном гидравлическом прессе в необогреваемую прессформу. Термостабилизацию образцов проводили в сушильном (вакуумном) шкафу СНОЛ под давлением 700 кПа. Обжиг заготовок проводили в восстановительной среде в электропечи СНОЛ до 900⁰С. После чего образцы силицировали.

Некоторые свойства полученных материалов приведены в табл. 2.

Табл. 2. Свойства полученной карбидкремниевой керамики

Содержание фазы SiC в заготовке, масс.%	Содержание фазы SiC в конечном материале, масс.%	Плотность материала, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Динамический модуль упругости, ГПа
70	90	2,90	1540	272	267
75	95	2,94	1863	300	349
85	98	3,05	2235	319	404

Образцы с большим содержанием карбида кремния в первоначальной шихте и большей плотностью исходных заготовок имели большую плотность и содержание SiC в итоговых образцах и наиболее высокие физико-механические характеристики. Эти результаты подтверждают выводы, сделанные в главе 3, о необходимой плотности карбидкремниевых заготовок для силицирования. В результате установлены основные параметры технологических процессов по предложенной технологической схеме при получении реакционносвязанного карбида кремния, состава, близкого к стехиометрическому.

В шестой главе описаны эксперименты по отработке технологической схемы формования изделий сложной формы из высоконаполненной карбидкремниевой керамики, в частности тонкостенных длинномерных труб. Вследствие высокой твердости данных материалов, получение изделий сложной формы из них методом механической обработки не представляется возможным, ввиду чрезвычайной сложности и высокой стоимости процесса.

Учитывая новизну разработки, рассмотрены литературные данные по методу экструзионного (плунжерного) формования. Согласно этим данным, основными особенностями данного метода являются: использование высоконаполненной шихты; использование в качестве добавки к шихте пластификатора, придающего пластичность шихте, с последующим полным удалением его при обжиге; применение метода литья под давлением; спекание в различных средах (окислительная, вакуум, инертная). Однако в нашем случае возникала необходимость в создании подобной технологии с использованием высокоабразивного материала в качестве наполнителя и

термореактивной фенолформальдегидной смолы в качестве связующего, что приводило к необходимости использовать формующее оборудование особой конструкции, обеспечивающее высокие давления на выходе.

В качестве основного наполнителя использовали α -SiC различного гранулометрического состава: со средним размером зерна 3 мкм и 30 мкм. В качестве связующего использовали смолу фенольную, содержащую уротропин в качестве отвердителя (СФ-012А), смолу фенольную без отвердителя (СФ-015), высокотемпературный каменноугольный пек. Из данных компонентов готовили базовую шихту методом совместного вибропомола. Однако, коксовый остаток фенольной смолы имеет большую реакционную способность по отношению к кремнию. Также установлено, что шихта на основе пека имеет более высокую вязкость, что приводит к необходимости значительного увеличения давления формования. В тоже время, присутствие отвердителя в фенольной смоле приводит к значительно большему вспучиванию заготовок при термообработке за счет более интенсивного газовыделения.

Для выбора наилучшего пластификатора поставлена серия опытов по смешению и формованию шихты с такими добавками как: парафин, стеарин, стеарат цинка, этиловый спирт экстра, глицерин, полистирол. К пластификаторам предъявляли следующие требования: высокая однородность смешивания с базовой шихтой, снижение вязкости формовочной массы при прессовании, интервал температур полного удаления пластификатора из материала не должен совпадать с температурой отверждения смолы.

Данные, представленные в табл. 3, показывают, что лишь образцы с этиловым спиртом в качестве пластификатора оказались полностью непригодны для формования. Это связано с тем, что температура кипения этилового спирта ниже, чем температура плавления связующего (ФФС). При перегреве пары спирта под давлением «выстреливали» из пресса, целостность изделия при этом нарушалась. Остальные варианты шихт позволяли проводить процесс прессования и получать изделия.

Однородность массы оценивали визуально. Оценка 5 означает, что наполнитель, связующее и пластификатор равномерно распределились во всем объеме шихты, нет слипшихся комков и т.п. Оценка 1 означает, что компоненты шихты распределились неравномерно, имеются крупные слипшиеся куски, границы раздела компонентов наблюдаются визуально.

Табл. 3. Опробованные варианты пластификаторов

№	Пластификатор	Процентное содержание пластификатора, масс. %	Возможность формования	Однородность массы по пятибалльной шкале
1	Этанол	10	-	1
2	Глицерин	5	+	2
3		5	+	3
4		10	+	3
5	Парафин	10	+	3
6	Стеарин	10	+	4
7	Стеарат цинка	5	+	5
8		7	+	5
9		10	+	5

Выбор метода смешения зависит от природы связующего и пластификатора. Как следует из табл. 3, при одинаковом составе шихты (шихта 2 и 3), образцы, получаемые с использованием Y-образного смесителя ERWEKA (шихта 3), имели значительно большую однородность, чем образцы, получаемые при использовании вибрационного истирателя (шихта 2). Формовочные массы под номером 1 и 2, представляли собой крупные куски слипшегося порошка, которые разламывались в руках. Формовочные массы под номерами 3-9, представляли собой

мелкодисперсный порошок с редкими вкраплениями более крупных частиц. Образец брака, получаемого при формовании смеси с малой однородностью (шихта 5), представлен на рис. 13а.

В ходе работы сделан вывод о том, что параметры размола и помольное оборудование должно быть подобрано индивидуально под каждую шихту. Шихта, в которой в качестве пластификатора использовали стеарат цинка, а смешение проводили на высокочастотном истирателе (без штатной роликовой загрузки), обладала наилучшей однородностью и имела широкий диапазон рабочих температур.

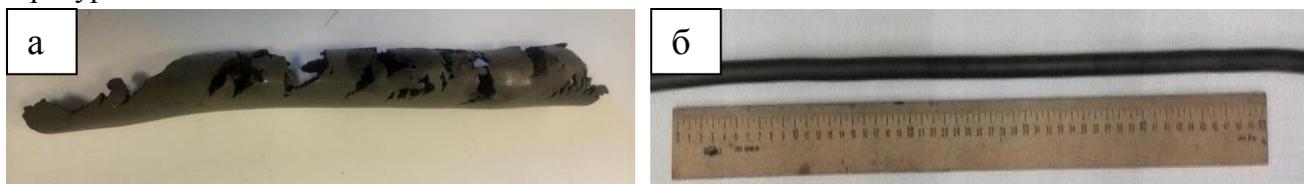


Рис. 13 Формованные материалы:

а – однородность массы – оценка 3; б – однородность массы – оценка 5.

Формование трубчатых изделий так же проводили с использованием различного оборудования, такое как: горизонтальный шранг-пресс ШП-01, одношнековый экструдер Э 32-35 и вертикальный гидравлический пресс ПСУ-10. При использовании ПСУ-10 возникали сложности конструкционно характера, такие как ограничение по длине получаемого изделия и отсутствие возможности плавной подачи материала через головку. При использовании ШП-01 требовалось увеличивать время предварительного смешивания шихты со связующим, а так же высокая вязкость шихты приводила к частым выходам из строя узлов оборудования.

Оптимальным оборудованием для формования был выбран экструдер, обеспечивающий высокое качество перемешивания шихты, регулируемую в широком интервале температуру нагрева, плавную подачу шихты под более высоким давлением.

Использование термореактивного связующего вводило дополнительные ограничения на диапазон рабочих температур. Соответственно для определения оптимальных параметров формования была поставлена серия экспериментов по изучению зависимости усилия формования от температуры нагрева. В качестве экспериментального оборудования был выбран ШП-01, так как его конструкция позволяла легко разбирать все рабочие узлы в случае закоксовывания шихты, в отличие от экструдера, где приходилось бы полностью менять корпус. Данная зависимость представлена на рис. 14.

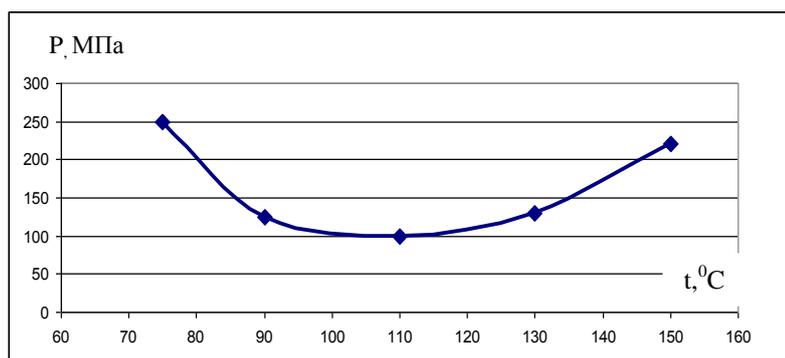


Рис. 14. Зависимость удельного давления формования от температуры рабочей зоны.

Как следует из данного рисунка, рабочий интервал температур очень мал. При недостаточном нагреве (ниже 90⁰С), шихта не успевала приобрести необходимую пластичность, что приводило к резкому росту усилий

формования. При температурах выше 120⁰С, пластичность также падала, а длительная выдержка при такой температуре (или выше) приводила к закоксовыванию шихты за счёт полимеризации смолы. Однако особенность конструкции одношнекового экструдера заключалась в том, что в корпусе нагревается тонкий слой пресспорошка, а не крупная таблетка, как на ШП-01. Эта особенность обусловила ещё более узкий диапазон и привела к небольшому снижению интервала рабочих температур (78-85⁰С).

Значительное внимание было уделено термообработке формованных изделий. Для составления режима термообработки проведен термогравиметрический анализ образцов формовочной массы, пластификатора и связующего. Полученные данные приведены на рис. 15.

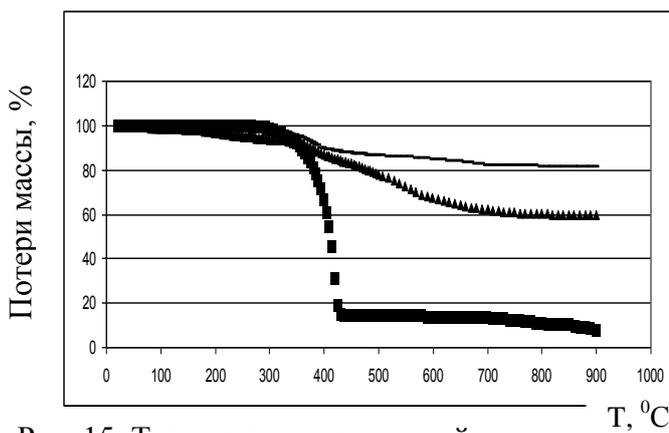


Рис. 15. Термогравиметрический анализ образцов:

■ – пластификатор; ▲ – связующее; — – шихта.

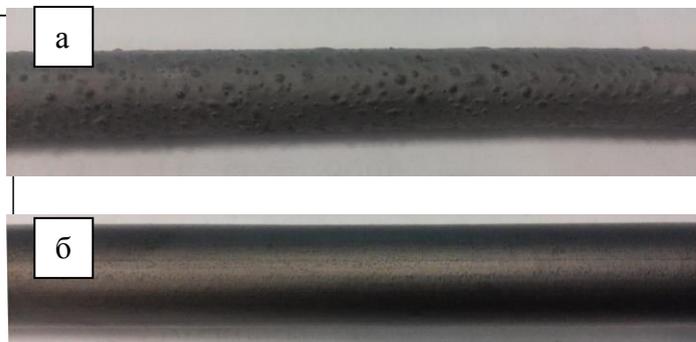


Рис. 16. Термообработанные трубы:
а – под вакуумом; б – под давлением.

В соответствии с приведенными данными, был составлен режим термообработки. При термообработке в восстановительной среде при атмосферном давлении образцов с более крупным размером зерна наполнителя ($\delta_{cp}=30$ мкм) сложностей не возникало, а образцы с мелкодисперсного наполнителем ($\delta_{cp}=3$ мкм) вспучивались и теряли форму. Образцы с мелкодисперсным наполнителем термообработывали под давлением инертного газа и под вакуумом. Особенностью термообработки под вакуумом являлась интенсификация газовыделения до потери пластичности связующего, что приводило к возникновению на поверхности изделия большого количества мелких пузырей (рис.16а).

Однако после термообработки под давлением 20 МПа до 900⁰С образцы не имели внешних изменений или дефектов (рис.16б), что связано, по-видимому, со смещением диапазона газовыделения в область более высоких температур, когда пластичность изделия уменьшается. Конечные изделия – трубы диаметром 10 мм, с толщиной стенки 1 мм и длиной более 500 мм получены после силицирования карбонизованных изделий по стандартному режиму.

Использование данной шихты позволило минимизировать размерные усадки изделий. Так, усадки по диаметру после термообработки до 900⁰С составляли 2,9%, а после силицирования – 3,6%.

Для исследования микроструктуры полученных образцов на электронном микроскопе Hitachi TM3000 сделана серия снимков поверхности скола трубы при различном увеличении. Данные снимки представлены на рис. 17.

Анализ данного рисунка показал, что снижение среднего размера зерна наполнителя с 30 мкм до 3 мкм привело к значительному повышению микрооднородности материала.

Таким образом, было установлено, что оптимальным оборудованием для формования труб из карбида кремния является одношнековый экструдер с обогреваемой трубной головкой. В соответствии с данными, приведенными в главе 3, был подобран оптимальный компонентный состав шихты. Снижение среднего размера зерна наполнителя (до 3 мкм) привело к увеличению однородности материала (см. рис. 17б), а, следовательно, и прочностных свойств. Важнейший раздел работы – выбор пластификатора. Наилучшие показатели по смешиванию, обеспечению необходимых реологических свойств, а также по температуре удаления пластификатора (значительно более высокой, относительно температуры отверждения смолы) показал стеарат цинка. Однако широкое разнообразие подобных соединений не позволяет назвать его однозначно лучшим.

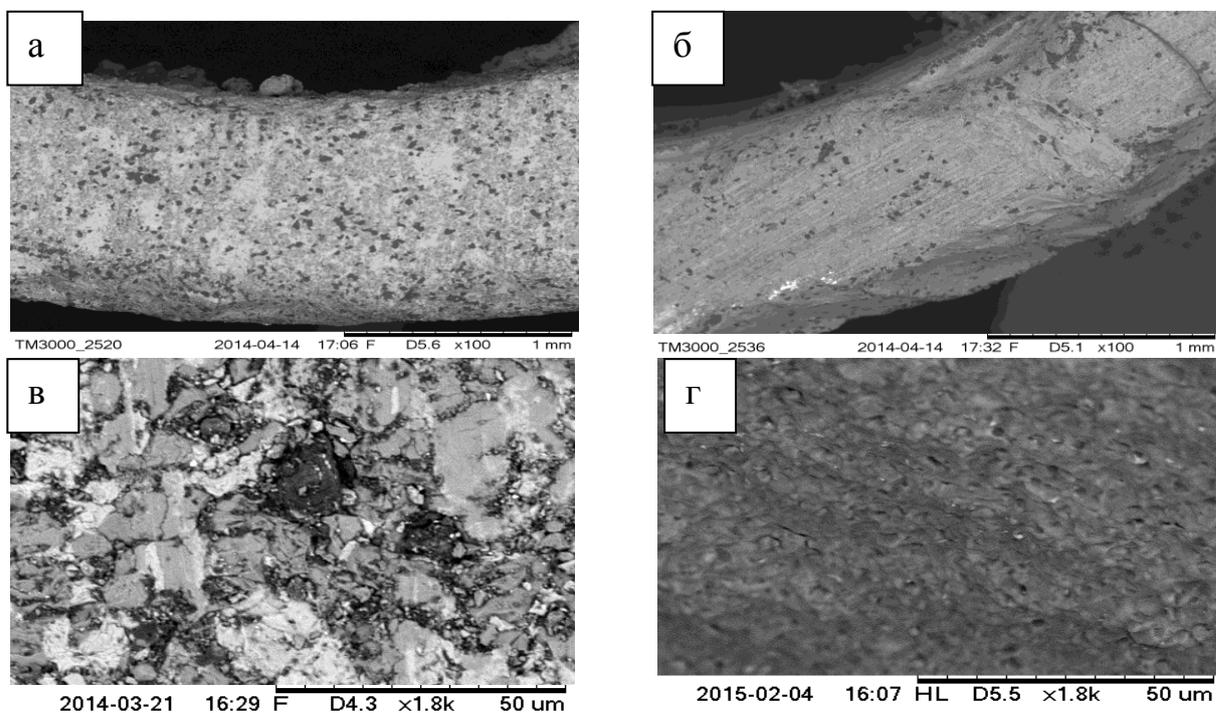


Рис. 17. Фотографии поверхности скола карбидкремниевых труб:

а, в - образец со средним размером зерна SiC 30 мкм, при увеличении в 100 и 1800 раз;
 б, г – образец со средним размером зерна SiC 3 мкм, при увеличении в 100 и 1800 раз.

В результате отработки технологии, получены тонкостенные трубы длиной более 500 мм с содержанием фазы карбида кремния до 93 масс.%, фазы Si – порядка 7 масс.% и не имеющих свободного углерода.

Важной особенностью технологии является то, что карбонизацию изделий необходимо проводить в газостате, для которого установлен необходимый режим термообработки, позволяющий получить бездефектные изделия. Для повышения газоплотности, эти изделия могут быть дополнительно уплотнены из газовой фазы.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность применения компьютерного моделирования плотности и фазового состава карбидкремниевой керамики для оптимизации технологического процесса и прогнозирования физико-механических свойств, получаемых материалов. Расчётным путём показано, что оптимальная плотность углеродных пористых заготовок для получения силицированных графитов составляет 0,80 – 0,90 г/см³. Показано, что при получении карбидкремниевых материалов по технологии реакционносвязанного карбида кремния, плотность исходной заготовки следует выбирать максимально возможной, исходя из условий прессования заготовки, а оптимальное содержание карбида кремния определяется по полученным диаграммам или рассчитывается по представленному алгоритму.

2. Разработаны новые технологические схемы получения пористого графитированного материала (аналога графита ПГ-50) на основе высокотемпературного пека и пекового кокса с применением виброизмельчения, а также на основе фенолформальдегидной смолы и графита с применением роторного измельчения. Для каждой схемы определены оптимальные компонентные и гранулометрические составы исходной шихты. Предложено использовать эти схемы полностью или частично для снижения себестоимости продукции и улучшения экологических характеристик технологического процесса. При этом вторая схема предполагает меньшее количество технологических стадий и позволяет исключить дорогостоящую стадию графитации. По данным технологическим схемам получены опытные образцы силицированного графита с высокими физико-механическими (σ_c до 608 МПа), теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC (до 75 масс.%).

3. Установлено, что для пористых углеродных материалов, полученных на основе нового сырья и по новым технологическим схемам, показатель общей пористости не определяет полноту силицирования, необходима детализация распределения пор по размерам. Установлено, что оптимальными, для обеспечения полноты силицирования, является размер пор от 80 до 120 мкм. Поры размером 50 мкм и менее препятствуют инфильтрации расплавленного кремния внутрь заготовки.

4. Разработана технологическая схема получения реакционносвязанного карбида кремния на основе тонкодисперсного карбида кремния со средним размером зерна порядка 30,0 мкм. Получены опытные образцы карбидкремниевой керамики с высокими физико-механическими (σ_c до 2235 МПа), теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC (до 98 масс.%). Разработаны технические условия (№ 2155-091-00200851-2015) и директивный технологический процесс (№ 00200851-231-2015) получения реакционносвязанного карбида кремния.

5. Разработана технологическая схема получения изделий сложной формы - тонкостенных длинномерных труб из реакционносвязанного карбида кремния. Особенностью данной технологической схемы является применение метода экструзии для формования изделий. Определен оптимальный компонентный состав и технологические параметры процесса формования. Получены тонкостенные длинномерные трубы с содержанием фазы карбида кремния по массе до 90-93%.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Самойлов В.М. Получение и исследование карбидкремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния / В.М. Самойлов, И.А. Породзинский // Перспективные материалы. – 2014. - № 3. – С. 67-71.

2. Трофимова Н.Н. Количественный рентгенофазовый анализ карбидкремниевой керамики / Н.Н. Трофимова, И.А. Породзинский, Е.Г. Чеблакова, В.М. Самойлов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56 Вып. 5 – С. 45-48

3. Породзинский И.А. Влияние гранулометрического состава наполнителя графитовой основы на структуру и плотность силицированного графита / И.А. Породзинский, В.М. Самойлов, Н.А. Яштулов // Материаловедение. 2015. Вып. 10 (принято к печати).

4. Породзинский И.А. Влияние распределения пор по размерам в графитированной подложке на полноту силицирования / И.А. Породзинский, В.М. Самойлов, Е.И. Тимошук, А.Н. Петров // Тез. докл. конференции молодых учёных Уральского региона с международным участием по теме: «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». Пермь, 6-7 октября 2011 г. – С. 121-123

5. Патент № 2514041 Российская Федерация. Углеродсодержащая композиция для получения реакционно-связанного карбида кремния / И.А. Породзинский, В.М. Самойлов (Россия); заявитель ОАО «НИИграфит»; заявка № 2012127190 от 29.06.2012; опубликовано 25.02.2014. – 6 с.

6. Заявка на патент № 2014118314 от 7.05.2014 Российская Федерация (Положительное решение). Композиция тонкостенных трубчатых элементов и способ получения тонкостенных трубчатых элементов.

7. Самойлов В.М. Современные радиационнотойкие и жаростойкие карбидкремниевые материалы: Composites versus ceramics / В.М. Самойлов, И.А. Породзинский // Тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк, 25-28 сентября 2012 г. – С. 428-432.

8. Породзинский И.А. Смена поколений карбидкремниевых материалов /И.А. Породзинский, В.М. Самойлов / Тез. докл. Междунар. научно-технической конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». Геленджик, ВИАМ, 10-12 июля 2012 г. – С. 5.