

Акционерное общество
«Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на
основе графита «НИИграфит»

На правах рукописи

ПОРОДЗИНСКИЙ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С
РЕГУЛИРУЕМЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. Самойлов В.М.

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	13
1.1 Основные сведения о карбидкремниевой керамике.....	13
1.2 Технологии получения карбидкремниевой керамики.....	14
1.3 Применение изделий из карбидкремниевой керамики.....	18
1.4 Основные свойства карбидкремниевых керамических материалов.....	22
ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Свойства исходных материалов.....	43
2.2 Оборудование.....	46
2.3 Методы исследования.....	58
ГЛАВА 3 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЕЁ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	64
3.1 Применение компьютерного моделирования для прогнозирования плотности и фазового состава силицированного графита.....	66
3.2 Исследование влияния плотности и структуры пористости исходной заготовки на плотность и фазовый состав материала, полученного по технологии РСКК.....	76
ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ СИЛИЦИРОВАНИЯ. ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ НА СВОЙСТВА КОНЕЧНОГО МАТЕРИАЛА.....	83
4.1 Получение пористой основы для силицирования на основе высокотемпературного каменноугольного пека и пекового кокса.....	83

4.2 Получение пористой основы для силицирования на основе искусственного графита и пульвербакелита.....	96
ГЛАВА 5 ОПРОБОВАНИЕ ОПЫТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПО ТЕХНОЛОГИИ РСКК	101
5.1 Получение карбидкремниевой керамики по технологии РСКК.....	101
5.2 Технологическая схема получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК.....	105
ГЛАВА 6 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ ТОНКОСТЕННЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ ТРУБ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ.....	107
6.1 Формование длинномерных изделий из керамики.....	107
6.2 Отработка технологии получения тонкостенных длинномерных труб.....	115
6.3 Технологическая схема получения тонкостенных карбидкремниевых труб.....	128
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	145

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a_0 – постоянная решётки – расстояние между соседними атомами.

v_{SiC} – объемная доля SiC, %;

d – плотность, г/см³;

σ_c – прочность при сжатии, МПа;

$\sigma_{и}$ – прочность при изгибе, МПа;

σ_p – прочность при разрыве, МПа;

E – модуль упругости (модуль Юнга), ГПа;

α – линейный коэффициент термического расширения (КТЛР), 10⁻⁶К⁻¹;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/ (м·К);

δ_{\max} – максимальный размер зерна, мкм;

δ_{\min} – минимальный размер зерна, мкм;

$\delta_{\text{ср}}$ – средний (преобладающий) размер зерна, мкм;

$\delta_{\text{п}}$ – средний размер пор, мкм;

E_d – пороговая энергия дефектообразования;

d_k – кажущаяся плотность;

а.е.м. – атомные единицы массы;

СГ – силицированный графит;

РСКК – реакционносвязанный карбид кремния;

СКК – самосвязанный карбид кремния;

ПГ-50 – марка пористого графита, используемого для силицирования;

СГП, СГМ, СГТ, ГАКК, СГПЭ-65, СГПЭ-60, СГПЭ15, СГ-Е, АСГ-1 – марки силицированного графита;

КР-0, КР-1 – марки кремния, используемые для силицирования;

КНПС – кокс нефтяной пиролизный специальный;

ГМЗ – графит малозольный;

ЧЭЗ – Челябинский электродный завод;

ФФС – фенолформальдегидная смола;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ТУ – технические условия;

ДТП – директивный технологический процесс;

СТА – синхронный термический анализ;

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент;

Ni-Nicalon Type S, Tyranno SA3, Sylramic, Sylramic iBN – марки SiC волокон;

NITE - от англ. Nano-powder Infiltration and Transient Eutectoid – технология, включающая использование каркаса из SiC волокон и матрицу, созданную инфильтрацией наночастиц карбида кремния;

PIM - от англ. Powder Injection Molding – порошковая технология литья под давлением;

MIM - от англ. Metal Injection Molding – порошковая технология литья металлов под давлением;

CIM – от англ. Ceramic Injection Molding – порошковая технология литья керамических изделий под давлением;

LSI – от англ. Liquid Silicon Infiltration – технология силицирования графита, осуществляемая с помощью расплава кремния;

PIP - от англ. Polymer Impregnation and Pyrolysis – технология силицирования графита с применением кремний-органических соединений;

CVI - от англ. Chemical Vapor Infiltration – технология силицирования графита из газовой фазы;

SEM - от англ. Scanning Electron Microscopy – сканирующая электронная микроскопия;

HR-TEM - от англ. Transmission Electron Microscopy – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;

XRD – от англ. X-Ray Diffraction – рентгеновский дифракционный анализ;

VHTR – от англ. Very-High-Temperature Reactor – высокотемпературный реактор с графитовым замедлителем, гелиевым теплоносителем и открытым урановым топливным циклом;

SCWR – от англ. Supercritical water reactor – высокотемпературный реактор с водным теплоносителем под высоким давлением, работающий выше термодинамической критической точки воды;

GFR – от англ. Gas-cooled Fast Reactor – реактор на быстрых нейтронах с гелиевым теплоносителем и замкнутым ядерным циклом;

LFR – от англ. Lead-cooled Fast Reactor – реактор на быстрых нейтронах со свинцовым или свинцово-висмутовым жидкометаллическим теплоносителем и замкнутым ядерным циклом;

MSR – от англ. Molten Salt Reactor – реактор на быстрых нейтронах, генерирующий энергию за счет реакции деления при надтепловом спектре, с циркуляцией теплоносителя и топлива в виде смеси расплавленных солей и полным выжиганием актинидов;

SFR – от англ. Sodium-cooled Fast Reactor – реактор на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем и замкнутым ядерным циклом, обеспечивающим эффективное обращение с актинидами и воспроизводство делящегося материала;

Fusion – термоядерный реактор.

ВВЕДЕНИЕ

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 $700\text{-}1000^\circ\text{C}$, 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 $2,75 \text{ г/см}^3$, содержание фазы SiC до 73 масс.%, прочность при сжатии до 608 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 $3,05 \text{ г/см}^3$, 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 сырье, 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 «Конференции молодых учёных Уральского региона с международным участием» в 2011 году (г. Пермь), 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.), Отраслевой семинар «КОМАЗ БТР-2011» (ВНИИНМ, г. Москва, 2011г.).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ

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

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Все эксперименты по подготовке экспериментальных 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 наименований и 3 Приложения.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Основные сведения о карбидкремниевой керамике.

Карбидкремниевая керамика – это высокотвёрдый, эрозионно- и коррозионностойкий материал, состоящий из карбида кремния, углерода и кремния [1-6]. Карбидкремниевая керамика обладает высокой жаростойкостью, жаропрочностью, стойкостью к многократным теплосменам и тепловым ударам, стойкостью по отношению к агрессивным средам, герметичностью для газов и жидкостей, отличной теплопроводностью, низким коэффициентом трения, имея при этом низкую плотность и высокую теплопроводность. [1-6].

Существуют многочисленные (более 200) политипов для SiC, но только некоторые из них распространены. Однако все они могут визуализироваться как составленные из единственной основной единицы, тетраэдра, в котором тетраэдрально связаны каждый атом Si с четырьмя атомами C, и каждый атому C тетраэдрально связан с четырьмя атомами Si. Разница между существующими политипами SiC – ориентационные последовательности, которыми уложены тетраэдры. Поочередно слои тетраэдров могут быть уложены только одним из двух способов или ориентаций, но со многими возможными последовательными комбинациями, каждая из которых представляют различный кристаллический политип [1-4].

Общая система терминологии, используемая для описания различных кристаллических политипов, включает число, соответствующее числу слоев в элементарной ячейке кристаллической решётки, сопровождаемая буквенным индексом, определяющим тип кристаллической симметрии – «C» для кубического, «H» для гексагонального и «R» для ромбоэдрического. Наиболее распространёнными политипами SiC являются 3C, 4H, 6H, 15R и 9T. Кубический

политип 3С обычно образуется при температурах более 1400°С и обычно упоминается как бета – карбид кремния, или β -SiC, (см. рисунок 1). При температурах более 2200°С образуются гексагональные политипы, главным образом, 6Н, упоминаемые обычно как альфа-карбид кремния, или α – SiC [5] (рисунок 1). Для идентификации полученного SiC и количественного определения соотношения политипов в полученной керамике обычно пользуются рентгеноструктурным анализом [7].

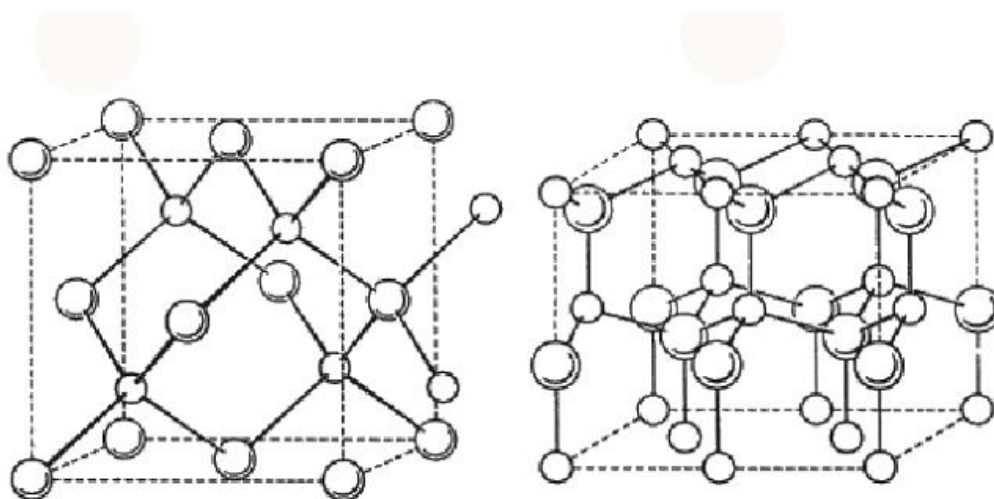


Рисунок 1 – Кристаллическая структура SiC:

a – структура кубического β -SiC (аналог элементарной ячейки цинка);

б – структура гексагонального α -SiC (аналог элементарной ячейки вюрцита).

Сырьевыми компонентами для производства изделий из SiC являются: графит или другие углеродные материалы в виде порошков или заготовок, синтетические углеродсодержащие смолы, металлический кремний или содержащие кремний газы и полимеры, порошкообразный карбид кремния, карбидкремниевые волокна, в виде добавок применяют бор и его соединения, алюминий, индий, титан, иттрий, лантан и т.д. В последние годы с целью получения повышенных характеристик получаемых материалов используют наночастицы отдельных компонентов. Для производства необходима охлаждающая вода и инертный газ (аргон или азот), иногда водород. При получении SiC обычно применяют термические процессы в вакууме, а также процессы спекания под давлением [1-6].

1.2 Технологии получения карбидкремниевой керамики

В настоящее время основная номенклатура изделий из SiC производится по четырём технологиям, несмотря на различные вариации, присущие производителям [1-4, 8-14]. Детали технологии в открытой литературе не приводятся, основные технические решения патентуются и рассматриваются как интеллектуальная собственность фирм производителей.[8-14].

В основе технологии СГ лежит инфильтрация внутрь графитовой заготовки кремния (в виде расплава кремния или его паров или газа, разлагающегося с образованием кремния, например силана или окиси кремния) [1, 5, 14-17]. В результате взаимодействия с кремнием при температуре порядка 1600°C, часть графита образует β -SiC, однако в составе заготовки остаётся как не прореагировавший графит, так и свободный кремний. Полученный материал обычно имеет плотность от 2,2 до 2,8 г/см³ [1, 5], хотя, применяя силицирование из газовой фазы, можно добиться более высокой плотности [18].

В основе технологии самосвязанного карбида кремния (СКК) лежит горячее (2000–2200°C) спекание под давлением порошка карбида кремния, с небольшим количеством добавок (как правило, бор или борсодержащих соединений). В результате образуется керамический материал, содержащий до 98–99 % α -SiC, практически не содержащий примесей, с плотностью близкой к теоретической (от 3,1 до 3,2 г/см³), с чрезвычайно высокими физико-механическими свойствами и максимальной химической стойкостью. Изделия из СКК чрезвычайно трудно поддаются мехобработке, имеют максимальную стоимость и применяются в чрезвычайно агрессивных средах при экстремальных давлениях и максимальных скоростях скольжения (например, в оборудовании газоперекачивающих станций), когда содержание избытка кремния недопустимо [2, 6, 8-10, 19-20].

Технология РСКК занимает промежуточное положение между первыми двумя технологиями. Вместо графитовой основы создаётся заготовка, уже содержащая в своём составе значительное количество (до 90 %) карбида кремния (обычно α -SiC) и графит [2, 6, 15-17]. При проведении силицирования содержащийся в заготовке графит образует вторичный карбид кремния (обычно β -SiC),

связывающий зёрна первичного карбида кремния. Регулируя состав исходной основы можно регулировать состав конечного материала, минимизируя содержание свободного кремния и достигая высоких значений плотности (обычно 2,8–3,1 г/см³).

В последние годы интенсивно разрабатываются композиты на основе SiC – волокон – SiC_f/SiC композиты [21, 22]. Сейчас наилучшие результаты по свойствам SiC_f/SiC достигнуты методом NITE (Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic Phase), предложенным недавно в Японии [21]. Он заключается в пропитке ткани из жгутов волокон SiC наноразмерными порошками β-SiC в присутствии незначительных количеств Al₂O₃, Y₂O₃ и SiO₂ с последующим горячим прессованием при T=1750-1800°C и давлении 15-20 МПа. Этот технологический процесс обеспечивает образование плотных кристаллических волокон и матрицы с близкими размерами зерен. Для получения высоких свойств композита значительную роль играет чистота и кристалличность волокон. Однако в настоящее время процесс получения SiC – волокон освоен только в Японии [23].

Привлекательными свойствами таких композитов являются хорошая сопротивляемость при высоких температурах излому, ползучести, коррозии, стойкость к термическим ударам, трещиностойкость, стабильность термомеханических и химических характеристик в широком диапазоне изменения температур, низкое распухание при облучении в области высоких температур, низкая наведенная активность (по сравнению с другими возможными конструкционными материалами) и быстрое ее уменьшение со временем [21]. Недостатками данных материалов являются микронеоднородность и высокая стоимость, более 5000 \$/кг [21].

Сравнение микроструктуры материалов, получаемых по всем четырем технологиям, приведено на рисунке 2.

Особое внимание необходимо обратить на процесс силицирования образцов. Пропитку полученной основы можно осуществлять расплавом кремния (LSI - Liquid Silicon Infiltration), кремний-органическими соединениями (PIP - polymer impregnation and pyrolysis), газофазным способом (CVI - chemical vapor

infiltration) [24]. Возможно получение пористого углерод-карбидокремниевое материала ($P_{\text{общ}} \approx 30\%$) «внутренним силицированием» (Inner siliconizing), при котором высокотемпературной обработке ($T > 1412^{\circ}\text{C}$) подвергаются изделия,

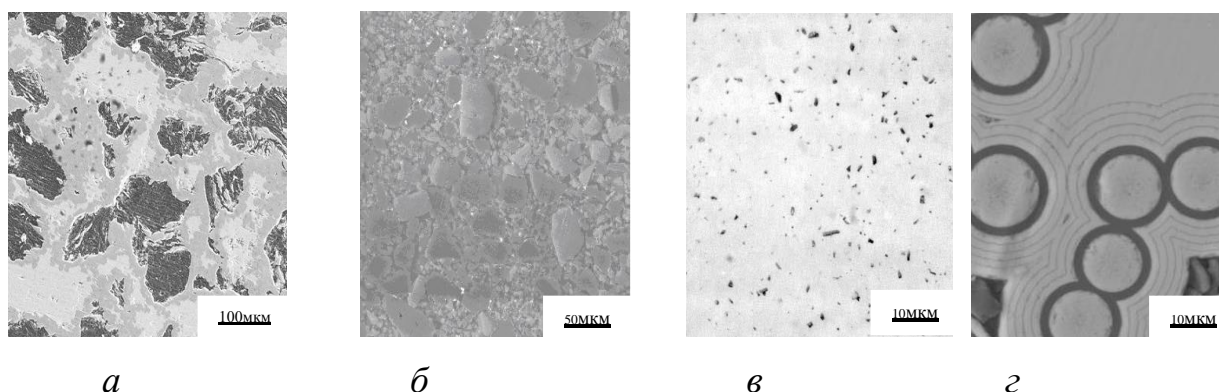


Рис. 2 – Фотографии микроструктуры шлифов SiC материалов:

а – графит марки СГТ;

б – образец SiC- керамики, полученной по технологии РСКК;

в - образец SiC- керамики, полученной по технологии СКК (Hexoloy);

г – SiC_f/SiC композит (технология NITE).

полученные совместным прессованием порошков кремния и углеродного материала [25].

Пропитка основы для силицирования расплавом Si включает в себя ряд физико-химических процессов – смачивание материала расплавом Si с его одновременным растеканием, капиллярную пропитку, взаимодействие углерода с расплавом Si, образование и рост слоя SiC, изменение вязкости расплава Si за счет насыщения углеродом, тепловые эффекты, возникающие при силицировании, и другие. Для успешного проведения стадии силицирования, необходимо сформировать заготовку с определенными параметрами пористой структуры, такими как: удельная поверхность материала, открытая (закрытая) пористость, распределение пор по размерам [26]. Все эти параметры оказывают огромное влияние на полноту пропитки материала при силицировании [27].

Обычно для силицирования в промышленности используется кремний марок КР-0, КР-1, суммарное содержание примесей в котором строго регламентируется и не превышает 2 масс.%. Содержание железа не должно превышать 0,4 масс.%.

Однако даже такие концентрации примесей в составе кремния влияют на фазовый состав получаемого силицированного графита. Например, присутствие Fe способствует образованию ферросилиция, а при повышенных температурах в присутствии углерода – карбида железа, который разлагается под воздействием водяного пара с выделением метана и других жидких и твердых углеводородов.

Примесные включения могут оказывать и положительное воздействие [2]. Однако комплексное влияние всех возможных примесных элементов ещё полностью не изучено и вносит серьезные изменения в процесс силицирования.

Из вышесказанного следует, что исходные материалы (кремний, графит) должны проходить строгий входной контроль примесного состава по каждому из элементов (Fe, Al, Ca, Mn, S, и др.), а также по возможности магнитную сепарацию, необходимую для удаления частиц железа, появившихся в углеродном материале на стадии его измельчения.

1.3 Применение изделий из карбидкремниевой керамики

Основными областями применения деталей из карбидкремниевой керамики являются следующие [8-14]:

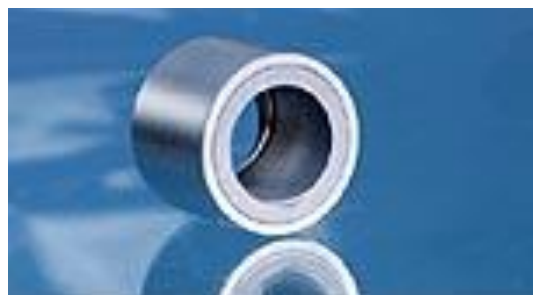
- 1) Детали узлов трения и рабочие части насосов.

Наиболее массовое применение изделий из карбидкремниевой керамики – детали узлов трения, главным образом, уплотнительные кольца торцевых уплотнений насосов (рисунок 3), а также подшипники скольжения. Преимуществом карбидкремниевой керамики перед другими материалами является низкий коэффициент трения в сочетании с высокой износостойкостью и химической стойкостью, что позволяет перекачивать как жидкости (в т.ч. агрессивные), так и газы. Срок службы изделий из карбидкремниевой керамики в несколько раз превышает срок службы материалов на основе углерода и графита, и они обладают высокой устойчивостью к воздействию химических сред. Разработаны технологии, позволяющие получать изделия диаметром до 1000 мм. Кольца из карбидкремниевых материалов применяются в производстве

насосов в нефтегазовой, нефте- и газодобывающей, химической, пищевой,



а



б



в



г

Рисунок 3 – Применение изделий из SiC в качестве торцевых уплотнений и деталей узлов трения:

- а – торцевое уплотнение (Schunk Materials);
- б – радиальный подшипник (Schunk Materials);
- в – номенклатура колец торцевых уплотнений (Sant-Gobain Ceramics);
- г – конструкция торцевого уплотнения насоса.

автомобильной промышленности, а также в коммунальном водоснабжении, отоплении, канализации и т.п. Элементы узлов трения из карбидкремниевой керамики работоспособны при температурах порядка 350°C, удельных давлениях до 25 МПа и скоростях скольжения свыше 200 м/с. Срок службы не менее 50-100 тыс. часов. При необходимости использования насосов в агрессивных средах, кроме уплотнительных колец и подшипников, из РСКК могут быть изготовлены и такие рабочие части насосов, как валы и турбины.

2) Форсунки и горелки.

Благодаря высокой устойчивости к окислению, к эрозионному уносу и

истиранию, в сочетании с достаточной термостойкостью и химической стойкостью, форсунки и горелки из карбидкремниевой керамики могут быть использованы там, где срок службы аналогичных материалов ограничен, например распылительные форсунки, работающие в агрессивных средах в химической промышленности, в десульфурующих устройствах угольных электростанций (рисунок 4). Высокая термостойкость (до 1600 °С) позволяет использовать специальную керамику в горелках в качестве окончательных деталей.



Рисунок 4 – Форсунки (а) и горелки (б) из карбидкремниевой керамики (Schunk Materials)

3) Печная оснастка (нагреватели, чехлы для термопар, подложки, подставки, экраны, тигли, другая печная оснастка).

Благодаря высокой устойчивости к окислению на воздухе, а также способности выдерживать мгновенный нагрев и охлаждение, нагревательные элементы из РСКК широко используются в качестве печной оснастки для изготовления нагревателей, чехлов для термопар, разнообразных подложек, подставок, экранов, другой печной оснастки (рисунок 5). Эти изделия имеют преимущество перед другими материалами, обеспечивая температуру до 1650°С в течение сотен часов, в условиях, когда специальные сплавы (нихром, фехраль и др.), сохраняют работоспособность не более 1-2 час. Из РСКК могут быть изготовлены чехлы для термопар, а также ролики, решётки и другие части печного оборудования, предназначенного для работы при повышенных температурах в воздушной среде. Тигли из РСКК являются оптимальными для плавки алюминия, превосходя графитшамотные тигли по длительности эксплуатации в десятки и сотни раз.



Рисунок 5 – Печная оснастка и тигли из карбидкремниевой керамики:

a – подложки, подставки, захваты, направляющие и экраны (Saint-Gobain Ceramics);

б – чехлы для термопар (Saint-Gobain Ceramics);

в – карбидкремниевые нагреватели (Selfa, Польша-Германия);

г – карбидкремниевые тигли для плавки алюминия (Morgan).

4) Арматура и трубопроводы.

Для тяжёлых условий энергетики, химической, бумажной промышленности поставляются керамические шаровые задвижки и вкладки в нагруженные части труб, трубы теплообменников, в особенности в случае агрессивных жидкостей или повышенных температур (рисунок 6).

В последние годы изделия в виде карбидкремниевых керамических труб интенсивно разрабатываются и исследуются для использования в перспективных ракетных двигателях [28], в крупнотоннажной аппаратуре нового поколения газификации и сжигания угля, в установках конверсии этилена [19], в перспективных атомных и термоядерных энергетических установках [21, 22].

5) Другие применения.

Благодаря высокому уровню электросопротивления и лёгкости регулирования его величины, высокой стабильности и износостойкости детали из РСКК используются в переменных резисторах, мишенях магнетронного распыления.



Рисунок 6 – Детали трубопроводов предназначенных для агрессивных жидкостей и высоких температур из карбидкремниевой керамики:

а – запорная арматура и клапаны (Saint-Gobain Ceramics);

б – трубы для теплообменников (Saint-Gobain Ceramics).

1.4 Основные свойства карбидкремниевых керамических материалов

В зависимости от области применения свойства современных карбидкремниевых материалов характеризуются различными показателями, которые могут сильно варьироваться в необходимом направлении. Радиационная стабильность исследовалась главным образом в плоскости возможного использования в реакторах на быстрых нейтронах нового поколения, а так же в связи с проблемой обеспечения работоспособности электроники на основе SiC в условиях жёсткого облучения. Результаты исследований радиационной стабильности SiC анализируются в разделе 1.4.1 настоящей работы.

Современные карбидкремниевые материалы, предназначенные для широкого промышленного применения, обычно характеризуются плотностью, пористостью,

а также комплексом физико-механических свойств (модуль упругости, прочность при сжатии, изгибе и разрыве) [1-6]. В ряде случаев дополнительно определяют коэффициент Пуассона, параметры распределения Вейбулла, определяющие однородность материала и его поведение при разрушении [1-6]. Среди теплофизических характеристик указывают коэффициент термического линейного расширения (КТЛР), теплопроводность и удельную теплоёмкость [1-6].

В литературе [5, 8-14, 19] содержится значительное число данных о свойствах карбидкремниевой керамики конкретных марок. По многочисленным данным [5, 8-14, 19], плотность известных материалов варьируется в пределах от 2,10 до 3,15 г/см³, динамический модуль упругости от 95 до 430 до ГПа, прочность при сжатии от 120 до 4200 МПа, прочности при изгибе от 70 до 410 до Мпа, КТЛР, измеренный при комнатной температуре, от 2,2 до $4,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Коэффициент теплопроводности составляет от 110 до 170 Вт/м·К при 300 К. Однако эти данные не систематизированы и трудно поддаются анализу из-за отсутствия информации о технологии получения материала.

Для применения в условиях высоких температур физико-механические и теплофизические свойства карбидкремниевой керамики определяются в диапазоне температур 20-1500°C [5, 19]. Результаты этих исследований для двух марок материалов, полученных по технологиям СГ и СКК, приведены в разделе 1.4.2 настоящей работы. Для применения при перекачке газов определяется газопроницаемость [1-6, 21], для применения в изделиях антифрикционного назначения – коэффициент трения, иногда – износ в стандартных условиях испытания [1-6, 21].

При применении изделий из карбидкремниевой керамики в агрессивных средах указывают элементный состав материала – содержание SiC, остаточное количество Si и C [1-6]. Химическую устойчивость по отношению к кислороду, водяному пару или химическим реагентам характеризуют количеством прореагировавшего материала в единицу времени, при конкретных условиях [1-6]. Некоторые результаты оценки химической стойкости карбидкремниевой керамики в разделе 1.4.3 настоящей работы.

1.4.1 Радиационная стойкость карбидкремниевой керамики

Повышение надежности работы атомных электростанций и устройств космической техники требует использования радиационно-стойких материалов. В связи с этим в последнее десятилетие резко возросло количество публикаций, посвящённых использованию карбидкремниевых материалов в качестве радиационно-стойкого конструкционного материала, в частности для создания оболочек ТВЭЛ и систем охлаждения перспективных реакторов [30-39].

Производство аналогичных изделий существует в США, Японии, Франции, Германии, интенсивные разработки в области технологии таких изделий ведутся в Китае и Индии. Помимо перспективы использования карбидкремниевых материалов в ядерной энергетике [21, 35, 40-46], следует отметить, что аналогичные изделия используются в системах охлаждения современных реактивных двигателей, установках газификации твёрдого топлива, в химической аппаратуре и теплообменниках, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных сред [1-5, 8-14, 28, 29, 47].

Известно, что радиационная стойкость материала существенно зависит от вида радиации, величины и мощности поглощенной дозы, режима облучения (непрерывное или импульсное, кратковременное или длительное), условий эксплуатации материала (температура, высокое давление, механические нагрузки, магнитное или электрическое поле), размеров образца материала, его удельной поверхности, пористости и других факторов [48, 49].

На практике изменение свойств материала сопоставляется с величиной, характеризующей величину воздействующего излучения, например с потоком (флюенсом) нейтронов или поглощенной дозой излучения. Количественной характеристикой часто служит также предельное значение поглощенной дозы и (или) мощности поглощенной дозы излучения, при котором материал становится непригодным для конкретных условий применения или до заданной степени меняет значение какого-то характерного параметра. Обычно проводят ускоренные радиационные испытания в лабораторных условиях, имитирующих эксплуатационные [48, 49].

Радиационную среду принято характеризовать нейтронным спектром и нейтронным потоком. Спектр определяется дискретными уровнями энергии нейтронов. В зависимости от энергии нейтронов, используемых для осуществления цепной ядерной реакции, различают реакторы на тепловых (медленных) и быстрых нейтронах. Нейтронный поток характеризует интенсивность радиационной среды и выражается числом нейтронов с энергией $E > 0,1$ МэВ, пересекающих площадь 1 см^2 за 1 с (нейтрон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Нейтронный поток, суммированный по времени (нейтрон/ см^2), или флюенс нейтронов, характеризует суммарную дозу облучения и является мерой накопления радиационного воздействия. Более точной характеристикой дозы облучения является суммарное количество радиационных повреждений, возникающих при соударении высокоэнергетических нейтронов с атомами кристаллической решетки, в основном смещений в расчете на один атом (сна, англ.- dpa). Соударения вызывают смещения атомов или каскад смещений в решетке в зависимости от количества энергии, передаваемой нейтроном атому металла [48, 49].

Известно, что радиационная стойкость неорганических веществ в первую очередь зависит от типа химической связи [48-51]. Карбид кремния с его сильными ковалентными связями имеет пороговую энергию дефектообразования не менее 25-35 эВ [50], другие экспериментальные данные указывают на более высокие значения этого параметра - до 100 эВ [51], в то время как расчётные значения этого параметра составляют 40-150 эВ [51].

Кроме энергии связи, радиационная стойкость материала зависит от его структуры [49]. Известно, что плотные структуры с высокой симметрией наиболее устойчивы к воздействию излучений, что также способствует радиационной стойкости карбида кремния, имеющего плотную кубическую или гексагональную кристаллическую решётку [49]. Известно также, что свойства металлов изменяются в зависимости от повреждений кристаллической решетки. Одиночные дефекты обычно упрочняют металл, но снижают его пластичность [49]. В случае поликристаллического SiC, концентрация собственных дефектов

столь велика, что для образования радиационных дефектов в количестве, способном серьёзно изменить свойства материала, необходимы достаточно высокие дозы облучения [51].

Наконец, для поликристаллических, керамических и композиционных материалов особое значение приобретают такие факторы, как фазовый состав, анизотропия на микро и макроуровне, размеры зерна и однородность структуры [52, 53]. Разнонаправленные размерные изменения, вызванные наличием чередующихся фаз или анизотропией материала, как на микро, так и на макроуровне, может приводить к значительному изменению структуры и свойств материала [47].

Большинство проведённых работ были направлены на исследования эффектов, связанных с нейтронным облучением карбида кремния до 40 сна, при температурах 300, 650 и 800°C [30, 31]. На образцах материалов на основе SiC, прошедших облучение, были определены такие характеристики как размерные изменения, плотность, теплопроводность, удельная теплоёмкость, прочность и модуль упругости, а также электропроводность. Исследования показали, что наблюдаются лишь незначительные изменения основных свойств карбидкремниевых образцов под действием облучения при вышеупомянутых условиях. Например, максимальные изменения плотности не превышают 2,5 % (см. рисунок 7) [30]. Облучение при 300 °C не вызывает никаких изменений предела прочности при изгибе (см. рисунок 8) [31]. Лишь незначительные изменения прочности наблюдаются после облучения при 650 °C [31]. Обнаружены незначительные положительные размерные изменения, а также эффекты понижения теплопроводности и электропроводности после облучения в указанных пределах, как это видно из данных, представленных на рисунках 9 и 10 [30, 31].

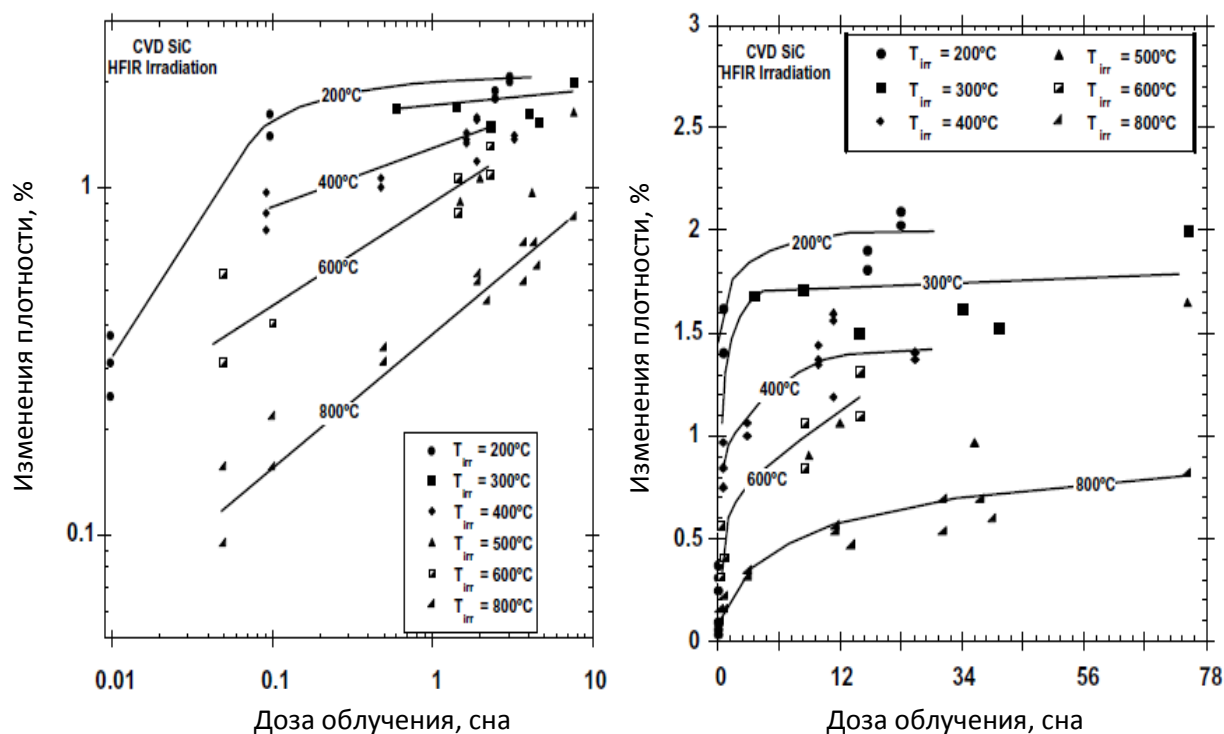


Рисунок 7 - Зависимость относительных изменений плотности от дозы облучения при различных температурах для карбидкремниевых образцов [30].

В целом, выдающаяся устойчивость керамики из чистого карбида кремния была подтверждена, вплоть до доз 30-40 сна и температурах облучения от 300 до 800 °С [30-39]. Следует отметить, что большинство исследований по рассматриваемой тематике относится к композиционным материалам на основе карбида кремния. В основе создания современных композиционных материалов на основе карбида кремния лежит использование непрерывных SiC-волокон третьего поколения. Высокая стойкость к облучению для подобных материалов сохраняется при незначительных отклонениях от стехиометрического состава, причём такое требование действует не только по отношению ко всему материалу в целом, но и к исходному SiC- волокну[54].

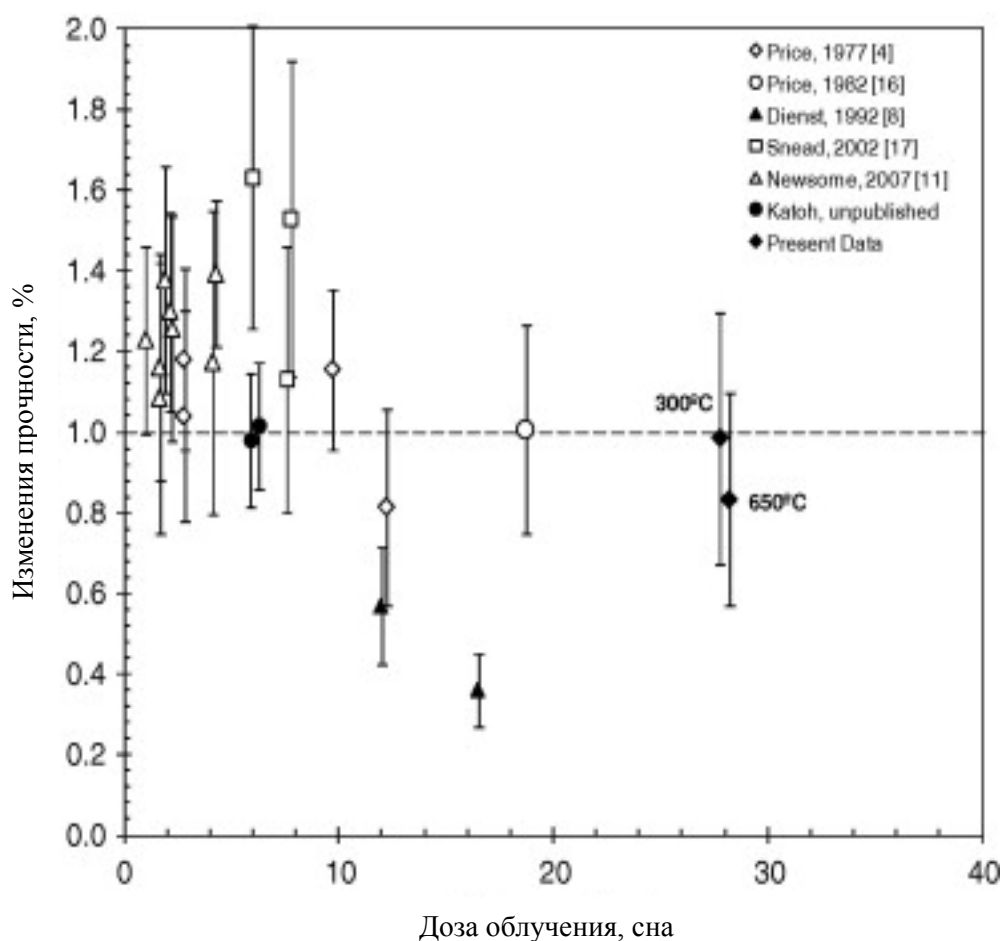


Рисунок 8 - Зависимость относительных изменений прочности от дозы облучения при различных температурах для карбидкремниевых образцов [31].

В таблице 1 приведены основные характеристики и стоимость SiC- волокон третьего поколения, предназначенных для использования в ядерной энергетике.

Таблица 1 - Основные характеристики и стоимость SiC-волокон третьего поколения различных производителей.

Класс	Производитель	Элементарный состав, (масс.%)	Плотность, (г/см ³)	Средний диаметр, (мкм)	Цена, (\$/кг)
Hi-Nicalon Type S	Nippon Carbon	69Si+31C+0.2O	3.05	12	13000
Tyranno SA3	Ube Ind.	68Si+32C+0.6Al	3.10	7.5-10	5000
Sylramic	COI ceramics	67Si+29C+0.8O+ 2.3B+0.4N+2.1Ti	3.05	10	1000
Silramic iBN	COI ceramics	67Si+29C+0.8O+ 2.3B+0.4N+2.1Ti	3.05	10	>10000

На основании данных таблицы 1 может быть сделан вывод о том, что первоначальная оценка стоимости карбидкремниевого волокна остаётся крайне высокой.

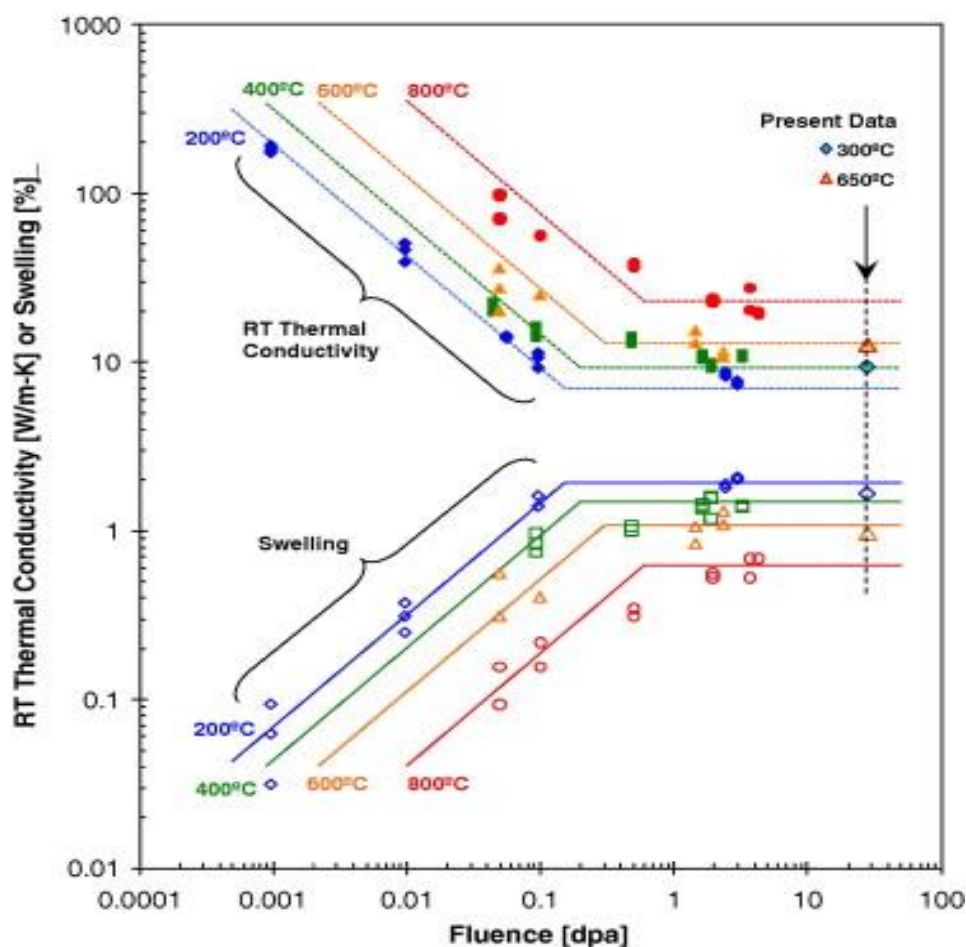


Рисунок 9 - Зависимость теплопроводности (300К) и размерных изменений от дозы облучения при различных температурах для карбидкремниевых образцов [31].

При производстве карбидкремниевых композиционных материалов используется целая гамма сложных технологических приёмов, таких как осаждение карбида кремния из газовой фазы, осаждение пироуглерода, пропитка расплавленным кремнием, предварительная обработка каркаса кремний содержащим полимером с последующей термообработкой, высокотемпературная газостатическая обработка [30]. Необходимо отметить, что стоимость таких композиционных материалов, содержащих от 40 до 50 % SiC-волокон должна составлять не менее 10000-15000 долларов США, что в три раза превышает

оценку стоимости таких материалов, сделанную в предшествующее десятилетие (5000 USD/кг).

Проявляется отчётливая тенденция к использованию многослойных ТВЭЛов, содержащих слои пироуглерода [31, 32, 37, 38].

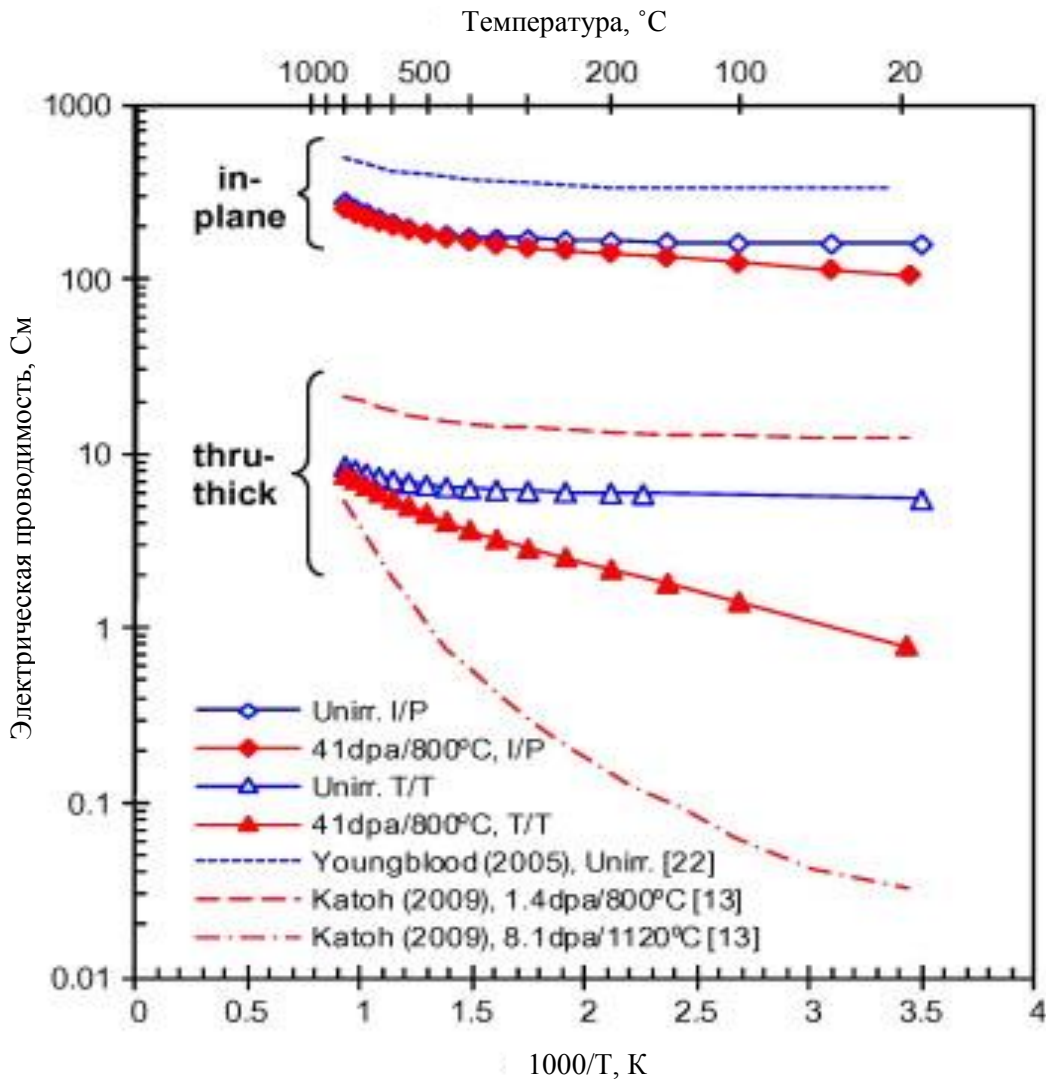


Рисунок 10 - Зависимость электропроводности от температуры измерения до и после облучения карбидкремниевых образцов [31].

Высокая сложность технологии, в сочетании с высокими требованиями к структуре материала, как это видно из работы [39] привело к использованию новых подходов к исследованиям структуры карбидкремниевых материалов, предназначенных для использования в ядерной энергетике. В частности, потребовались методы, оценивающие уровень дефектности материала на микро- и макроуровне. В частности, использовалась сканирующая (SEM) и

просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HR-TEM), рентгеновский дифракционный анализ (XRD), и микро-Романовская спектроскопия [39].

Предложенный в данной работе комплекс методов позволяет характеризовать степень анизотропии материала, его фазовый состав, оценивать конфигурацию и границы зёрен, а также фиксировать микродефекты, способствующие развитию микротрещин [39]. Следует также отметить справочник [30], в котором приведены новейшие данные и обширная библиография, касающиеся зависимостей основных физических свойств карбида кремния от температуры и дозы облучения.

Существующие данные позволяют сделать вывод о перспективности использования материалов на основе SiC в различных типах перспективных реакторов [21, 35, 40-46] (см. рис. 11).

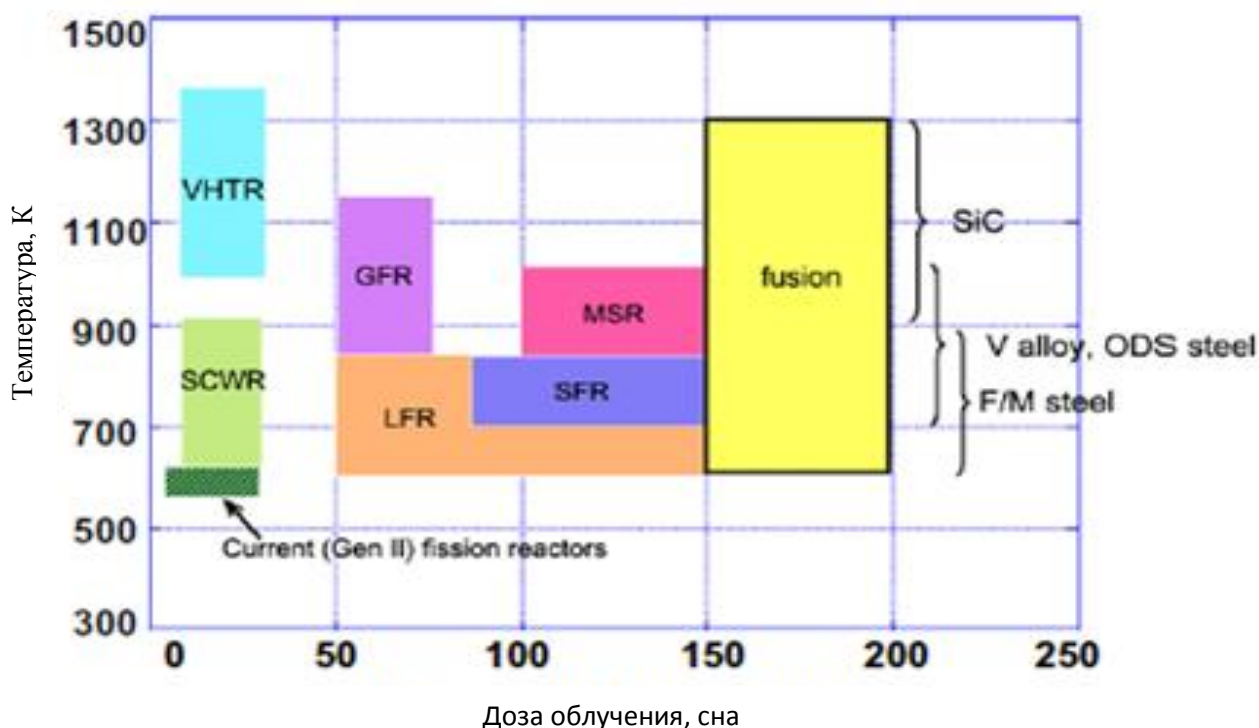


Рисунок 11 – Рабочие температуры и дозы облучения в перспективных реакторах

В перспективе материалы на основе SiC могут заменить радиационно-стойкие стали, которые в настоящее время являются основным материалом, используемым в реакторостроении [55-58]. Исследования в указанном

направлении сосредоточены в Окриджской национальной лаборатории (Oak Ridge National Laboratory) США, уже выпустившей и выпускающей сотни публикаций по указанной тематике [официальный сайт <http://www.ornl.gov/>].

1.4.2 Теплофизические свойства карбидкремниевой керамики

В настоящее время известны основные закономерности изменения физико-механических и теплофизических характеристик карбидкремниевой керамики в диапазоне температур 20–1500 °С. Систематические и надёжные измерения большинства свойств выполнены на образцах материала Hexoloy SA фирмы Sant-Goban Ceramics и материала SuperSiC–1 фирмы POCO [5, 19]. По технологии получения указанные материалы принадлежат к разным классам (СГ и СКК), производятся серийно, в значительных масштабах – десятками тонн. В работах [5, 19] достаточно подробно описаны используемые методы измерения, известны основные свойства этих материалов, измеренные при 20 °С. Детали технологического процесса не приводятся, однако состав образцов известен [5, 19].

В таблице 2 даны основные физико-механические и теплофизические свойства указанных материалов [5, 19].

На рисунке 12 приведены зависимости основных физико-механических характеристик материалов Hexoloy SA и SuperSiC–1 от температуры измерения в диапазоне температур 20–1500 °С. Из рисунка 12 видно, что модуль упругости карбидкремниевой керамики мало меняется в указанном диапазоне температур. Прочность при сжатии и изгибе образцов Hexoloy SA даже увеличивается с ростом температуры измерения, в то время как прочность образца SuperSiC–1 мало меняется. Работа [19] не содержит объяснений причин роста прочности материала при температурах порядка 1000 °С. Следует отметить, что подобная закономерность наблюдается для конструкционных графитов при температурах 2000–2500 °С и объясняется «закрытием» микротрещин, присутствующих в материале в результате термического расширения кристаллитов [59].

Таблица 2 – Основные физико-механические и теплофизические свойства образцов материалов Hexoloy SA фирмы Sant-Goba Goban Ceramics и SuperSiC-1 фирмы РОСО, измеренные при 20°C [5,19].

Характеристики и свойства	Hexoloy SA	SuperSiC-1
Тип материала	СКК	СГ
Состав материала	α -SiC (6H)	β -SiC
Содержание SiC, масс.%	98±1	~70
Плотность, г/см ³	3,16	2,55
Пористость общая, %	2	20,5
Модуль упругости, ГПа	376	214
Прочность при сжатии, МПа	359	-
Прочность при изгибе, МПа	311	147
Прочность при разрыве, МПа	250	129
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	114	151
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,3	2,4

Вполне вероятно, что аналогичное явление наблюдается для материала Hexoloy SA, имеющего плотность близкую к теоретической и пористость, не превышающую 2 %. Для материала SuperSiC-1 подобное явление может не наблюдаться, так как материал имеет достаточно высокую пористость – порядка 20%. На рисунке 13 и 14 приведены зависимости коэффициента теплопроводности и КТР тех же материалов в диапазоне температур 20–1500 °С. Из приведённых на рисунке данных видно, что экспериментальные зависимости теплопроводности и КТР от температуры измерения этих материалов достаточно похожи и указывают на быстрое снижение теплопроводности материала с ростом температуры и медленный рост КТР.

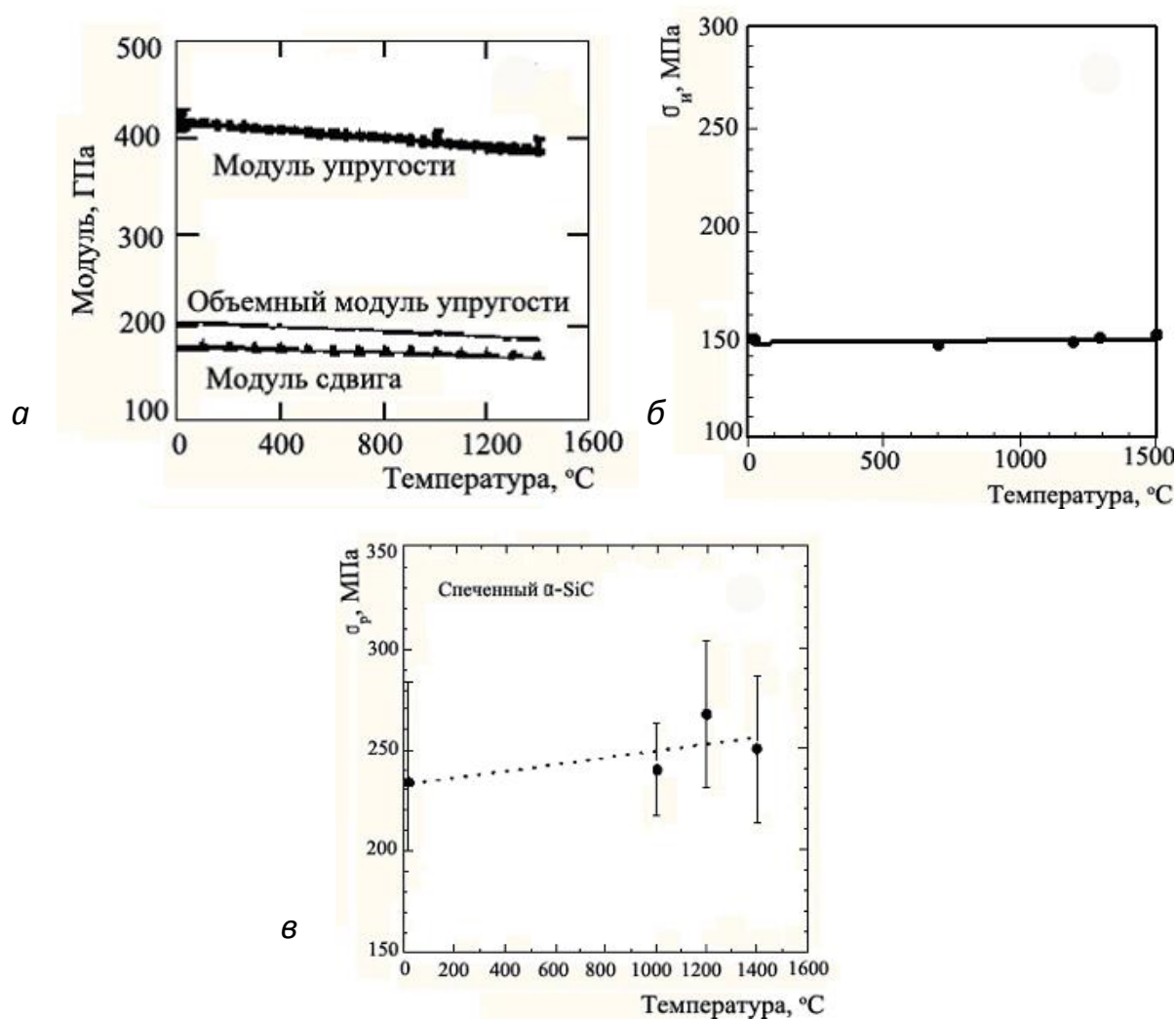


Рисунок 12 – Изменения основных физико-механических свойств в диапазоне температур 20–1500°C [5, 19]:

- a* – модуль упругости материала Nixoloy SA,
- б* – прочность при изгибе материала Nixoloy SA,
- в* – прочность при разрыве материала Nixoloy SA.

Таким образом, на основании рассмотренных зависимостей может быть сделан вывод о возможности применения изделий из карбидкремниевой керамики при температурах до 1500 °C. Очевидным недостатком материала является резкое снижение теплопроводности – с ростом температуры от 20 до 1500 °C. Теплопроводность уменьшается в 3–4 раза, что следует учитывать при использовании карбидкремниевой керамики при высоких температурах. Следует отметить также, что при применении изделий в условиях температур

1500–1600°С под большими нагрузками, следует учитывать изменения коэффициента Пуассона и пластическую деформацию материала [1-6,19, 59]. Кроме того, в доступной литературе не удалось обнаружить столь же подробные данные о свойствах карбидкремниевой керамики, полученной по технологии РСКК, в диапазоне температур 20–1500°С, что безусловно потребует дополнительных исследований.

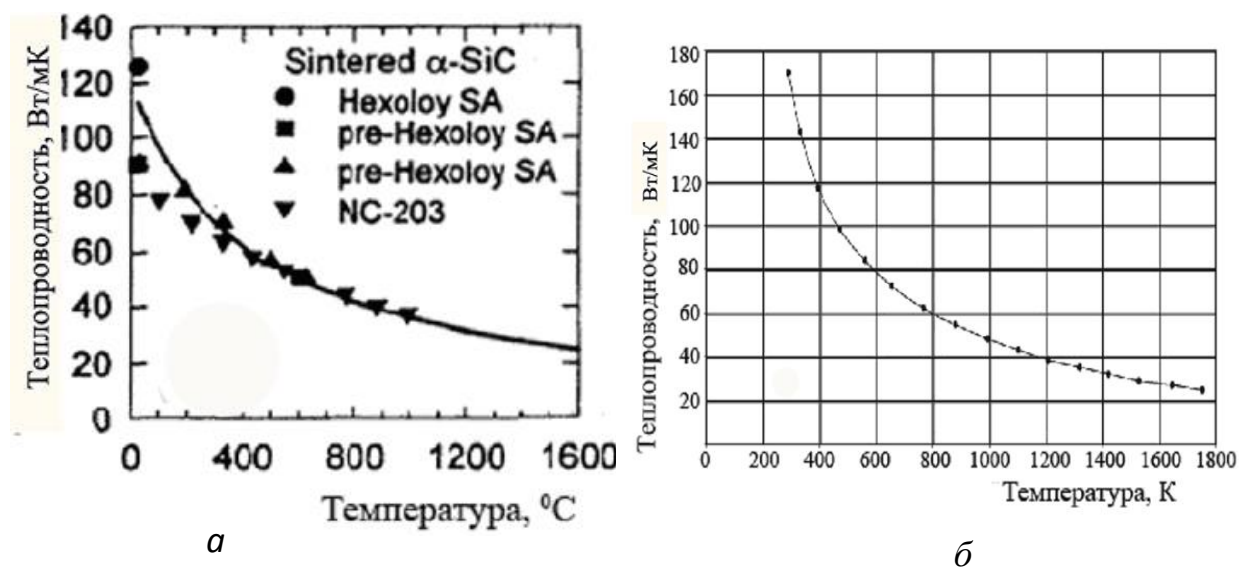


Рисунок 13 – Зависимость теплопроводности карбидкремниевой керамики от температуры измерения [5,19]:

a – Hexoloy SA; *б* – SuperSiC-1.

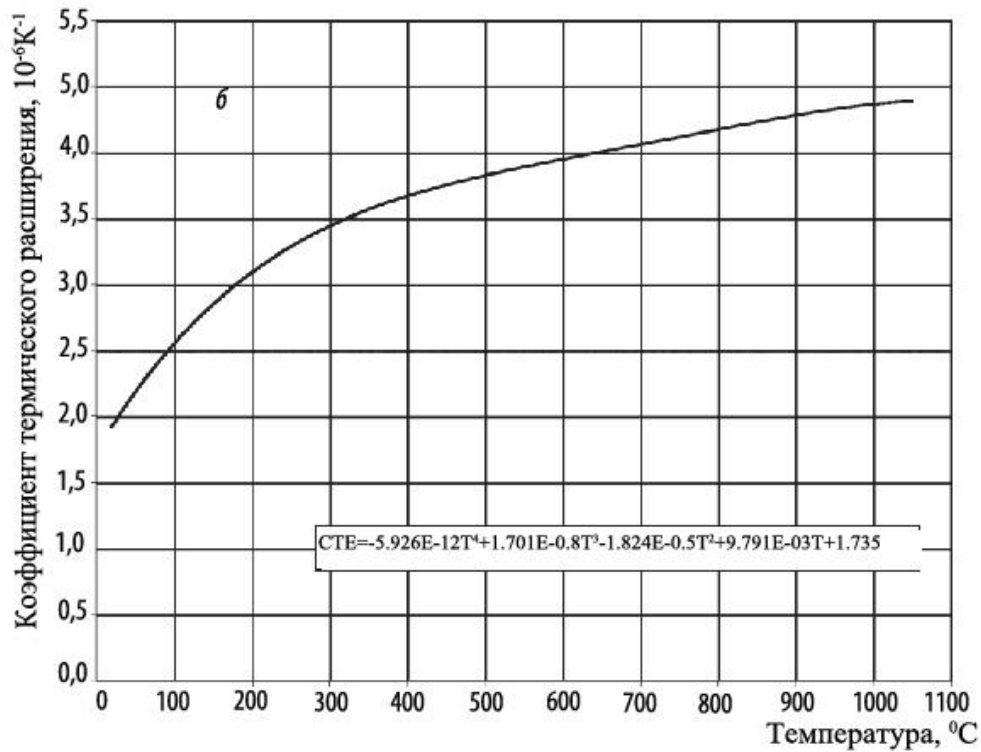
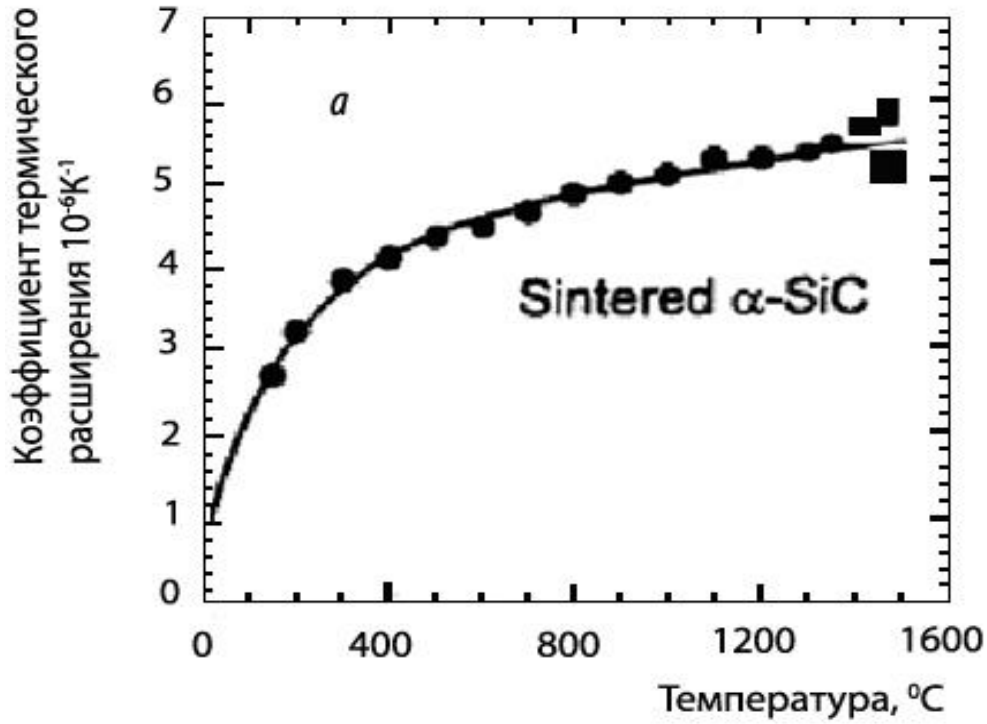


Рисунок 14 – Зависимость коэффициента термического расширения карбидкремниевой керамики от температуры [5, 20]:

a – Hexoloy SA, *б* – SuperSiC-1.

1.4.3 Химическая стойкость карбидкремниевых материалов

Силицированный графит характеризуется достаточно высокой стойкостью к воздействию различных агрессивных сред: концентрированных кипящих кислот, растворов щелочей и солей, расплавов черных и цветных металлов и нагретых до высоких температур газов. В таблице 3 приведены результаты, показывающие изменение массы образцов из силицированного графита марки СГТ, после испытаний в агрессивных средах [1].

Таблица 3 – Стойкость силицированного графита марки СГТ к воздействию агрессивных сред* [1].

Среда	Концентрация, %	Температура среды, °С	Продолжительность испытания, сут.	Потеря по массе, %
Соляная кислота	34	Кипение	60	0,02
Уксусная кислота	98	То же	60	0,02
Фосфорная кислота	85		60	0,10
Серная кислота	94	288	60	0,50
Азотная кислота	70	121	60	0,14
Муравьиная кислота	100	101	60	0,01
Едкий натр	20	Кипение	10	10
Уксусный ангидрид	70	140	200	0,09
Плавиковая кислота	42	20	30	1,5
Метилхлорид	100	20	60	0,01

Примечание – * внешний вид и размер образцов не изменились.

Из таблицы 3 видно, что только кипящая азотная кислота, 94 % серная кислота и раствор щелочи реагирует с силицированным графитом.

В таблице 4 приведены данные о коррозионной стойкости материалов

Hexoloy® SA/SP и РСКК в агрессивных средах. Длительность испытания составляла 125-300 часов при непрерывном перемешивании. Из таблицы 4 видно, что Hexoloy® SA/SP обладает высокой коррозионной стойкостью в среде горячих газов и жидкостей, включая сильные кислоты и основания, даже при высоких температурах [8].

Таблица 4 – Коррозионная стойкость Hexoloy® SA/SP и РСКК в агрессивных средах [8].

Вещество	Концентрация, %	Температура, °C	Hexoloy® SA/SP (не содержит свободного Si)	Реакционно- связанный SiC (12 % Si)
Серная кислота	98	100	1,8	55,0
Едкий натр	50	100	2,5	>1000
Плавиковая кислота	53	25	< 0,2	7,9
Ортофосфорная Кислота	85	100	< 0,2	8,8
Азотная кислота	70	100	< 0,2	0,5
Едкое кали	45	100	< 0,2	>1000
Соляная кислота	25	70	< 0,2	0,9
Плавиковая азотная кислота	10–57	25	< 0,2	>1000

Примечание – >1000 мг/см² – полностью разрушается в течение дня; 50-100 мг/см² – не рекомендуется использовать более одного года; 0,3–9,9 мг/см² – рекомендуется для длительного использования; < 0,2 мг/см² – рекомендуется для длительного использования, коррозия отсутствует.

Силицированный графит менее стоек в щелочах. В таблице 5 приведены результаты лабораторных исследований химической стойкости силицированных

графитов в 25 % растворе КОН при температуре 20 °С и длительности испытаний в течении 7 месяцев [1].

Таблица 5 – Стойкость силицированных графитов в щелочах [1].

Материал	Химический состав, %			Потеря по массе, %
	SiC	Si	C	
Si	–	100	–	72
СГПЭ–65	49	45	1	33
СГПЭ–60	63	28	8	16,4
СГПЭ–15	52	17	27	1,4
СГ–Е	67	14	15	1,2
АСГ–1	55	1,7	42	0,2

Из таблицы 5 видно, что с увеличением в силицированном графите содержания свободного кремния и уменьшением SiC стойкость материала уменьшается. Чистый кремний в этих условиях разрушается почти полностью.

Наиболее стойким к щелочам является материал, в составе которого содержится максимальное количество карбида кремния и минимальное свободного кремния.

Силицированный графит отличается хорошей стойкостью при высоких температурах в агрессивных газах и парах. Анализ результатов испытаний показывает наличие повышенной стойкости силицированных графитов, в состав которых входит небольшое количество углерода. Кремний в составе силицированного графита при 1500°С окисляется.

На рисунке 15 приведены зависимости скорости окисления материалов Hexoloy SA и SuperSiC–1 при различных температурах. Очевидно, что скорость окисления материала Hexoloy SA намного ниже, чем материала SuperSiC–1. Этот факт вполне объясним, учитывая, что материал Hexoloy SA практически не содержит графита и кремния, окисление которых на воздухе начинается с 600 и 1200°С, соответственно [5, 19, 59].

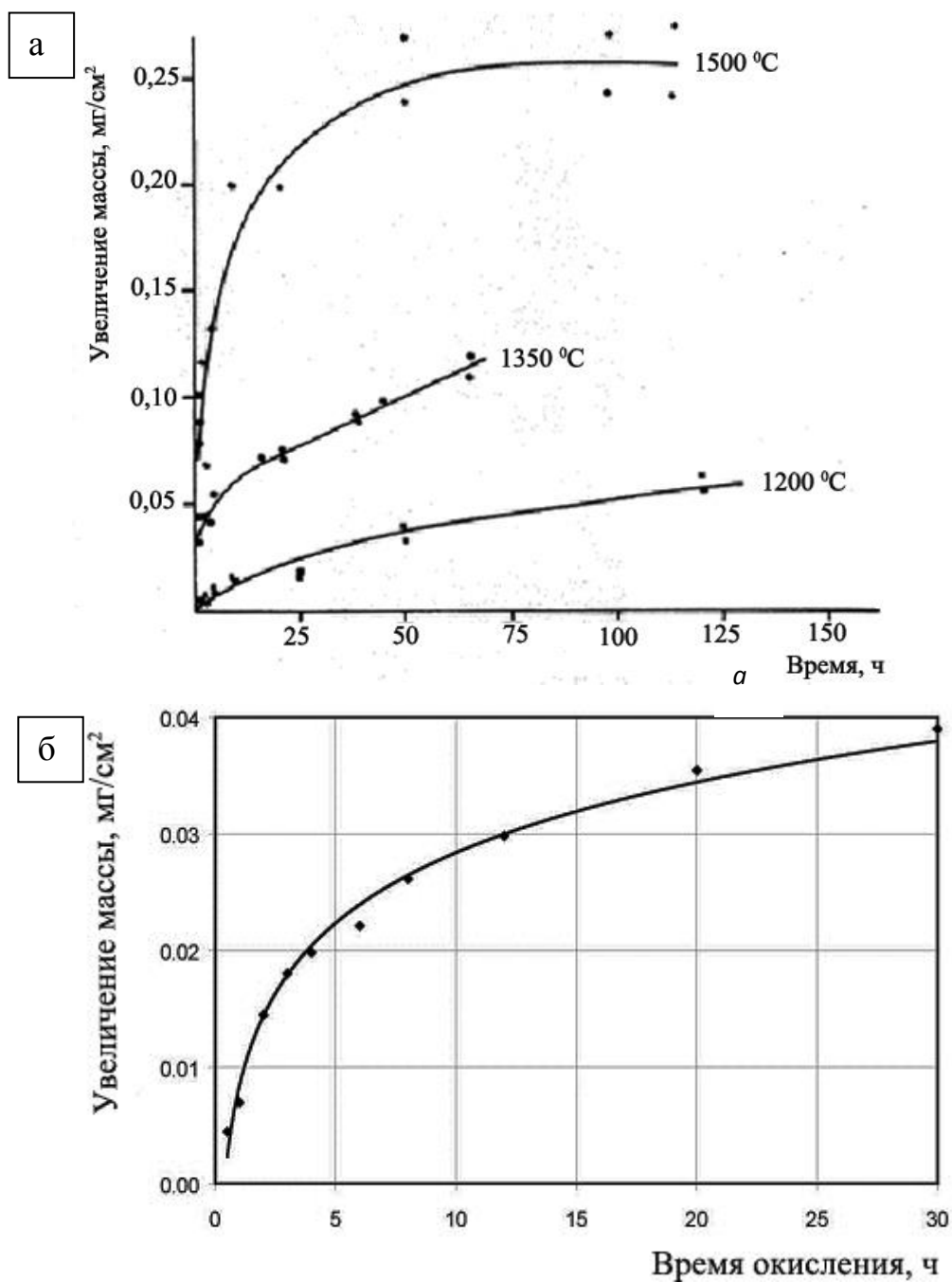


Рисунок 15 – Зависимость скорости окисления карбидкремниевой керамики на воздухе при различных температурах [5,19]:

а – Hexoloy SA, *б* – SuperSiC-1 при температуре 1200 °С.

Таким образом, на основании рассмотренных данных может быть сделан вывод о химической стойкости изделий из карбидкремниевой керамики. Наилучшую химическую стойкость имеют материалы, в составе которых содержится максимальное количество карбида кремния и минимальное свободного кремния и графита. К таким материалам относятся материалы, полученные по технологии СКК.

Материалы, полученные по технологии РСКК, по уровню химической стойкости занимают, промежуточное положение между материалами, полученными по технологии СКК и СГ, однако при увеличении фазы SiC в их составе, также показывают высокую инертность.

ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенный анализ литературных данных показал, что карбидкремниевая керамика является термостойким, радиационно-стойким и химически стойким материалом с обширным и постоянно расширяющимся спектром областей применения.

Особого внимания заслуживают данные о требованиях к конструкционным материалам для перспективных типов ядерных реакторов, которые свидетельствуют о безальтернативной необходимости использования карбидкремниевых материалов с высоким содержанием SiC.

В литературном обзоре обоснована перспективность совершенствования технологии получения имеющихся марок карбидкремниевой керамики и разработки технологий получения более современных марок материалов на основе SiC, в том числе по технологии РСКК, а в перспективе и СКК, состава, близкого к стехиометрическому.

В соответствии с изложенными выводами из литературного обзора сформулированы следующие задачи настоящей работы:

1. С применением компьютерного моделирования провести исследования влияния плотности и компонентного состава исходной заготовки на плотность и фазовый состав SiC-керамики.

2. Определить оптимальный компонентный и гранулометрический состав шихты пористого графитированного материала, предложить новую упрощённую технологическую схему его получения и исследовать свойства опытных образцов силицированного графита, полученного по данной технологии.

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

4. Разработать новую технологическую схему, определить оптимальный компонентный состав и технологические параметры для формования тонкостенных труб из РСКК методом литья под давлением. Получить тонкостенные длинномерные трубы с высоким содержанием фазы карбида кремния по массе для использования в качестве защитных оболочек ТВЭЛ и систем охлаждения для перспективных реакторов 4-го поколения и термоядерной энергетики.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Свойства исходных материалов

2.1.1 Свойства исходных материалов для получения пористой графитированной основы для силицирования

Технологический процесс материала ПГ-50 был создан в конце 60-х годов прошлого века. При этом в качестве сырьевых материалов использовали среднетемпературный каменноугольный пек и прокаленный кокс КНПС (выпуск которого был прекращен).

Исследования, проведённые ранее институтом АО «НИИГрафит», показали, что в качестве связующего для конструкционных графитов может быть использован каменноугольный пек с температурой размягчения 135-140°C. Это недефицитное сырьё в большом количестве выпускается на коксохимических производствах ряда металлургических заводов (например, ОАО «Северсталь»). Кроме того, специальной обработкой из него на коксохимических заводах получают кокс пригодный в качестве наполнителя для производства конструкционного графита. По своей микроструктуре и свойствам такой кокс близок к специальному нефтяному коксу, который ранее использовался для производства специальных марок графита. Однако технология производства графита на основе такого кокса должна иметь ряд особенностей по сравнению с традиционной технологией.

Анализ Череповецкого ОАО «Северсталь» пека, соответствующего ГОСТ 1038-75, показал удовлетворительные результаты по всем показателям качества. Череповецкий пек в настоящее время рекомендован для проведения промышленных испытаний, как производящийся в течение более 15 лет в промышленных масштабах по ГОСТ 1038-75, а по фактическим показателям соответствующий нормам ранее действовавших ТУ 14-6-84-72 на пек марки «Г». Единственный параметр, который значительно отличается это выход коксового

остатка. Характеристики данного пека представлены в таблице 6 в сравнении с нормами ГОСТ № 1038-75.

Таблица 6 - Характеристики череповецкого пека

Показатели качества	ТУ 14-6-84-72	Нормы ГОСТ
Температура разм. °С	141	135-150
Масс. доля веществ, нераствор. В хинолине, $\alpha 1$, % В толуоле, α , %	26,0 47,8	Не нормир. Не нормир.
Выход кокса, %	51,4	Факультативно > 51
Зольность, %	0,27	Не более 0,4
Потеря массы до 360 0С, %	7,8	Не нормир.

В таблице 7 представлены свойства прокалённого пекового кокса.

Таблица 7 - Свойства прокаленного пекового кокса

Наименование показателя	Показатель	Метод испытаний
Действительная плотность после прокаливания, кг/м ³	1980	По ГОСТ 10220-82
Массовая доля золы, %, не более	0,5	По ГОСТ 22692-77
Массовая доля серы, %, не более	0,5	По ГОСТ 4339-74 или ГОСТ 8606-94

Исходя из данных технического анализа сырья, можем прийти к выводу, что прокаленный пековый кокс близок по свойствам к КНПС. Поэтому для получения ПГ-50 использовался: прокаленный пековый кокс и высокотемпературный пек с ОАО «Северсталь».

В качестве порообразователя использовали поваренную соль «Экстра» фр. (-0,8+1,2) мм по ГОСТ Р 51574-2000. Выбор был обусловлен тем, что это

недефицитный и не дорогой материал. Температура кипения 1413 °С. Следовательно, на стадии графитации (при температуре 2700 °С) этот компонент должен полностью улетучиться, тем самым увеличив пористость образцов.

Альтернативный способ получения материала-аналога ПГ-50 заключается в использовании графитированного материала в качестве наполнителя. Это позволяет сократить количество стадий получения материала. В качестве такого материала был выбран среднезернистый искусственный графит марки ГМЗ (ТУ 48-20-86-81) производства ООО «ГрафитЭл» (Москва), широко используемый в практике АО «НИИГрафит» для получения материалов ПГ-50 и ПРОГ-2400. Данный графит имеет достаточно высокую реакционную способность по отношению к кремнию [1]

В качестве связующего использовали фенольную смолу (СФ-012А) производства завода «Карболит», Орехово-Зуево, содержащую уротропин в качестве отвердителя (ТУ 6-05751768-35-94). Выбор связующего так же обусловлен высокой реакционной способностью данного материала [1, 2], прошедшего стадию термообработки до температуры 700-900⁰С, по отношению к расплавленному кремнию, высоким выходом коксового остатка (60 масс.%), а так же минимальной токсичностью в сравнении с другими смолами, имеющими подобный выход коксового остатка (фурановые смолы) [1, 2].

Для проведения процесса силицирования использовали технический кремний Кр-0 (ГОСТ 2169 – 69), как обладающий достаточно низким содержанием примесей (см. пункт 1.2).

2.1.2 Свойства исходных материалов для получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК

В качестве наполнителя для получения экспериментальных образцов карбидкремниевой керамики использовали стандартные порошки α -SiC, применяемые для изготовления абразивного инструмента, с плотностью 3,15–3,25 г/см³, с содержанием железа 0,29 % по ГОСТ 26327-84.

В качестве добавки использовали порошок искусственного графита марки ГМЗ ТУ 48-20-86-81.

В качестве связующего использовался пульвербакелит СФ-012А ТУ 6-05751768-35-94, содержащий уротропин в качестве отвердителя, а так же фенольное связующее СФП-015 ГОСТ 18694-80 с изм.1-3 без отвердителя.

В качестве пластификаторов использовали различные компоненты: парафин (ГОСТ 23683-89), стеарин (ГОСТ 6484-96), стеарат цинка (ТУ 6-09-17-316-96), этиловый спирт экстра (ГОСТ 18300-87), гликамед (с содержанием глицерина не менее 99.5 масс.%), полистирол (ГОСТ 28250-89).

Для проведения процесса силицирования также использовали технический кремний Кр-0 (ГОСТ 2169 – 69).

2.2 Оборудование

2.2.1 Щековая дробилка ЩД-10

Для размолва крупных фракций компонентов шихты (пек, кокс, графит), использовали щековую дробилку. Технические характеристики дробилку представлены в таблице 8, общий вид представлен на рисунке 16.

Таблица 8 – Технические характеристики щековой дробилки ЩД-10

Размеры загрузочного окна, мм	100x200
Диапазон регулировки выходной щели, мм	3-25
Производительность, кг/ч, не более	500
Мощность эл/дв., кВт	2,2
Габаритные размеры (ДхШхВ), мм	1100x500x1300
Масса дробилки, кг	300



Рисунок 16 – Щековая дробилка ЩД-10

2.2.2 Вибромельница СВМ-3

Для проведения операций совместного вибропомола использовалась лабораторная вибромельница СВМ-3. Технические характеристики вибромельницы представлены в таблице 9, общий вид представлен на рисунке 17.

Таблица 9 – Технические характеристики лабораторной вибромельницы СВМ-3

Объем помольной камеры, дм ³	10
Максимальная масса загрузки, кг	1
Частота колебаний, Гц	25
Амплитуда колебаний, мм	3
Мощность двигателя, кВт	3
Габаритные размеры (ДхШхВ), мм.	1200х470х90
Масса мельницы, кг	300



Рисунок 17 – Вибромельница СВМ -3

2.2.3 Вертикальный гидравлический пресс ПСУ–10

Для формования заготовок использовали лабораторный гидравлический пресс ПСУ-10. Технические характеристики пресса указаны в таблице 10, общий вид приведен на рисунке 18.

Таблица 10 – Технические характеристики лабораторного гидравлического пресса ПСУ-10

Наибольшая создаваемая нагрузка, кН	100
Тип привода и силоизмерителя	Электрогидравлический, торсионный
Диапазон измерения основной /дополнительный, кН	10-100/5-50
Погрешность при нагружении, %	±2
Размеры плит сжатия, мм.	210x210
Габаритные размеры (ДxШxВ), мм.	960x650x1500
Масса, кг.	450
Мощность, кВт.	1,2



Рисунок 18 – Лабораторный гидравлический пресс ПСУ-10

2.2.4 Сушильный шкаф SNOL 24/200 LP

Для проведения процессов низкотемпературной обработки (до 200 °С) габаритных изделий использовали сушильный шкаф SNOL 24/200 LP. Технические характеристики оборудования представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Технические характеристики сушильного шкафа SNOL 24/200 LP

Максимальная температура нагрева, °С	200
Объём камеры, л	24
Потребляемая мощность, кВт	1
Габаритные размеры (ДхШхВ), мм	555х520х360
Масса, кг	60

2.2.5 Печь обжига СНОЛ 6/11-В

Для проведения высокотемпературной обработки в окислительной или восстановительной среде использовали муфельную печь СНОЛ 6/11-В. Технические характеристики и общий вид печи представлены в таблице 12 и на рисунке 19 соответственно.

Таблица 12 – Технические характеристики муфельной печи СНОЛ 6/11-В

Объём, л	6
Максимальная температура, 0С	1150
Мощность, кВт	2,2
Напряжение, В	220
Размеры рабочей камеры, мм	180x270x130
Габаритные размеры печи, мм	450x680x675
Вес, кг	42



Рисунок 19 – Муфельная печь СНОЛ 6/11-В

2.2.6 Печь графитации

Графитация изделий проводилась в печи ачесона. Технические характеристики печи представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Технические характеристики печи графитации

Мощность, кВт	2500
Сила тока, кА	25
Расход энергии на тонну материала, кВт/тонну	5000
Габаритные размеры печи (ДхШхВ), мм	8800x1800x1800

2.2.7 Вакуумная печь для силицирования ЭВП-750

Силицирование образцов проводилось в электровакуумной печи ЭВП-750.

Технические характеристики печи представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Технические характеристики печи ЭВП-750

Мощность, кВт	300
Максимальная рабочая температура, °С	2100
Рабочее давление в камере, кПа	Менее 4
Расход воды, м ³ /час	11
Размер камеры (ØxВ), мм	300x250
Габаритные размеры печи (ДxШxВ), мм	1045x1045x2230

2.2.8 Роторный измельчитель

Для размола компонентов шихты и получению узкого распределения по гранулометрическому составу использовался роторный измельчитель с изменяемым размером щели. Технические характеристики и общий вид роторного измельчителя приведены в таблице 15 и на рисунке 20 соответственно.

Таблица 15 – Технические характеристики роторного измельчителя

Производительность, кг/час	4
Скорость вращения лопастей, об/мин	600
Размер щели, мм	0,5-1,0
Мощность двигателя, кВт	2,0
Габаритные размеры, мм	630x630x1050
Масса, кг	250



Рисунок 20 – Роторный измельчитель

2.2.9 Истиратель высокочастотный

Для смешения компонентов шихты использовался высокочастотный истиратель ИВЧ-3 без штатной загрузки с роликами. Вместо роликов для улучшения смешения в чаши со смесью добавлялись металлические шары, в количестве 10 шт., общей массой 100 г. Технические характеристики и общий вид истирателя приведены в таблице 16 и на рисунке 21 соответственно.

Таблица 16 – Технические характеристики высокочастотного истирателя ИВЧ-3

Количество чаш, шт.	3
Амплитуда колебаний рабочего органа, мм, не более	6
Частота колебаний рабочего органа, Гц, не менее	24
Мощность двигателя, кВт	1,5
Габаритные размеры, мм	680x620x970
Масса, кг	280



Рисунок 21 – Истиратель высокочастотный ИВЧ-3

2.2.10 Шранг-пресс ШП-01

Для формования тонкостенных труб использовали шранг-пресс ШП-01 с обогреваемой трубной головкой. Технические характеристики и общий вид шранг-пресса представлены в таблице 17 и рисунке 22 соответственно.

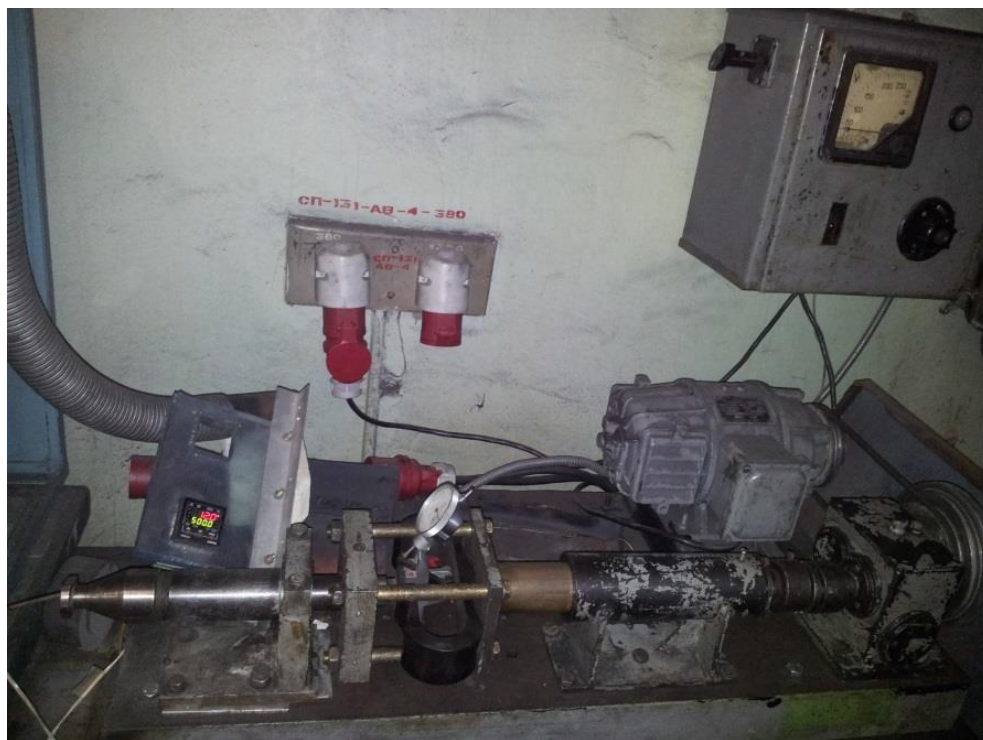


Рисунок 22 – Шранг-пресс ШП-01

Таблица 17 – Технические характеристики шранг-пресса.

Электропитание, В	220
Потребляемая мощность, кВт	3
Передаточное число мотора-редуктора	1:300
Плунжерный пресс	
- длина, мм	130
- диаметр внутренний, мм	40
- диаметр наружный, мм	50
- ход пуансона, мм	130
Трубная головка	
- толщина стенок на выходе, мм	0,6-1,0
- отверстие, мм	6-10
Рабочая температура, °С	20 -200

2.2.11 Экструдер Э 32-35

Для формования тонкостенных труб из карбидкремниевой керамики использовали одношнековый экструдер Э 32-35. Технические характеристики экструдера и общий вид представлены в таблице 18 и на рисунке 23.

Таблица 18 – Технические характеристики экструдера Э 32-35

Обогрев корпуса экструдера	Нагревателями сопротивления
Число обогреваемых зон, шт	7
Максимальная температура нагрева, °С	400
Установленная мощность, кВт	7
Диаметр шнека	32
Отношение L/D	35
Частота вращения шнека, 1/мин	До 25



Рисунок 23 – Экструдер Э 32-35

2.2.12 Вибросито CISA BA 200N

Для получения узких фракций порошков использовали вибросито CISA BA 200N с набором сит различного диаметра. Технические характеристики и общий вид вибросита представлены в таблице 19 и на рисунке 24 соответственно.

Таблица 19 – Технические характеристики вибросита CISA BA 200N

Максимальная амплитуда вибрации, мм	2
Диаметр сит, мм	200
Напряжение, В	230
Частота тока, Гц	50



Рисунок 24 – Вибросито CISA BA 200N.

2.2.13 Газостат АНРТ 6501

Газостатическую термообработку образцов проводили в газостате АНРТ 6501. Технические характеристики и внешний вид оборудования представлены в таблице 20 и на рисунке 25.

Таблица 20 – Технические характеристики газостата АНРТ 6501

Максимальная температура, °С	1250
Максимальное давление в рабочей камере, МПа	160
Расход охл. жидкости, м ³ /час	8
Общая мощность, кВт	200
Размеры рабочей камеры (ØxВ), мм	600x1000
Масса, кг	44000



Рисунок 25 - Газостат АНРТ 6501

2.2.14 Шкаф вакуумный Vacuum Oven DZF-6051

Для проведения термообработки под вакуумом использовали вакуумный шкаф Vacuum Oven DZF-6051. Технические характеристики и общий вид вакуумного шкафа представлены в таблице 21 и на рисунке 26 соответственно.

Таблица 21 – Технические характеристики вакуумного шкафа Vacuum Oven DZF-6051

Потребляемая мощность, кВт	1,4
Максимальная температура нагрева, °С	200
Степень вакуума, Па	133
Габариты (ДхШхВ), мм	415×370×345
Масса, кг	50



Рисунок 26 – Вакуумный шкаф Vacuum Oven DZF-6051

2.2.15 Универсальный привод ERWEKA AR403 с Y-образным смесителем.

Для смешения компонентов шихты и получения формовочной массы использовали универсальный привод ERWEKA AR403 с Y-образным смесителем. Технические характеристики и общий вид смесителя представлены в таблице 22 и на рисунке 27 соответственно.

Таблица 22 – Технические характеристики универсального привода ERWEKA AR403 с Y-образным смесителем

Тип мотора	Трехфазный двигатель переменного тока
Мощность, Вт	750
Тип передачи	Червячная
Выходная скорость, об/мин	20-400
Макс. Крутящий момент, Н*м	23
Габариты (ДхШхВ), мм	400x450x440
Масса, кг	30
Макс. Объем смешивания, л	1,5



Рисунок 27 - Универсальный привод ERWEKA AR403 с Y-образным смесителем.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Методика определения зольности

ГОСТ 17818.4 – 90

Настоящий стандарт распространяется на скрытокристаллический графит, полученный при отдельном или совместном обогащении природных руд, графитосодержащих отходов металлургического и других производств, и устанавливает весовой метод определения зольности.

Сущность метода заключается в определении остатка, полученного после озоления навески графита в электрической печи при температуре $(900 \pm 100) ^\circ\text{C}$.

2.3.2 Анализ микроструктуры материала

Анализ структуры шлифов материала проводился при увеличении $\times 50$ и $\times 100$ на микроскопе Axio Observer.A1m. Расчёт пористости образцов проводили с помощью программного обеспечения Axio Vision 4.6 и модулей Panorama, AutoMeasure Plus по степени серости фотографии.

Фотографии сколов материала были выполнены на электронном микроскопе Hitachi TM3000 при увеличении $\times 100$ и $\times 3000$.

2.3.3 Рентгенографический контроль

Методика: МИ 00200851 – 309 – 2007

Методика предназначена для рентгенографического контроля графитовых деталей, с целью обнаружения в объёме материала дефектов типа трещин.

Рентгенографический метод состоит в том, что при прохождении через материал контролируемой детали рентгеновское излучение претерпевает ослабление в зависимости от толщины детали, плотности и структуры материала.

Метод основан на сравнении плотности почернения отдельных участков рентгенограммы детали с её общим фоном и контрольным образцом. Толщина контрольного образца не должна превышать 10% от толщины контролируемой детали.

При рентгенографическом контроле деталей из графитового материала при фокусном расстоянии $1000 \text{ мм} < F < 1200 \text{ мм}$ в интервале $1,5 \text{ опт.ед.} < D < 2,0 \text{ опт.ед.}$ относительная погрешность различия дефекта не ниже 10 % толщины контролируемой детали составляет не более 7,0 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.3.4 Определение плотности заготовок

Кажущуюся плотность полученных заготовок определяли методом обмера и методом гидростатического взвешивания.

2.3.5 Определение предела прочности при сжатии углеграфитовых материалов при температуре от 298 до 303 К.

Методика: МИ 00200851-142-2007

Настоящая методика устанавливает метод выполнения измерений предела прочности при сжатии и предназначена для использования при проведении исследований и контроля качества материалов.

Границы допускаемой относительной погрешности измерения по данной методике с вероятностью $P = 0,95$ составляют $\pm 1,7 \%$.

Сущность метода состоит в том, что к установленному на самоцентрирующуюся опору образцу прикладывают возрастающую сжимающую нагрузку при постоянной скорости перемещения активной траверсы

испытательной машины до его разрушения с измерением величины разрушающей нагрузки.

Предел прочности при сжатии определяется как отношение величины разрушающей нагрузки к первоначальной площади поперечного сечения образца в его рабочей части.

2.3.6 Определения удельного электросопротивления на образцах конструкционных графитов

Методика: МИ 4807-54-87

Настоящая методика предназначена для определения удельного электросопротивления на образцах конструкционных графитов.

Диапазон определяемой величины УЭС от 6,8 до 20,3 мкОм·м

Сущность метода

Удельное электрическое сопротивление на образцах определяется двухзондовым методом. Через торцевые грани образца пропускается постоянный ток. Вдоль линии тока в средней части образца на его поверхности размещается два потенциальных зонда, между которыми измеряется разность потенциалов. Удельное электросопротивление образца рассчитывается в мкОм·м по формуле:

$$\rho = U \cdot S / J \cdot l$$

U – разность потенциалов между зондами, В;

S – площадь поперечного сечения образца, мм²;

J – сила тока через образец, А;

l – расстояние между потенциальными зондами, мм.

Погрешность методики определяется погрешностью используемого прибора ИЭГ-2У в диапазоне измеряемой величины от 6,8 до 20,3 мкОм·м которая устанавливается соответствующим протоколом метрологической аттестации и составляет 5 -7%.

2.3.7 Определение предела прочности при изгибе силицированного графита при температуре от 292 до 303 К

Методика: МИ 00200851-188-2007.

Сущность метода состоит в том, что к установленному на двух опорах образцу прикладывают в средней его части сосредоточенную сжимающую нагрузку при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения с измерением величины разрушающей нагрузки.

Предел прочности при изгибе определяется как отношение величины максимального изгибающего момента к моменту сопротивления сечения образца. Результаты измерений предела прочности при изгибе образцов производят по формуле (18):

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot l_0}{2 \cdot b \cdot h^2},$$

где σ – предел прочности при изгибе, МПа;

l_0 – расстояние между опорами, мм;

P – разрушающая нагрузка, Н;

b – ширина образца, мм;

h – высота образца, мм.

Границы допустимой относительной погрешности измерения по данной методике с вероятностью $P=0,95$ составляет не более $\pm 2,5$ %.

2.3.8 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре D8 Advance ("Bruker AXS GmbH", Германия), оснащенным рентгеновской трубкой с медным анодом. Дифрактограммы снимались в диапазоне углов 2θ $20-130^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией $60,8$ с, вращение образца проводили со скоростью 15 оборотов в минуту. Исследуемый порошок насыпали в кювету и выравнивали по ее краю.

Качественный фазовый анализ образцов проводился с помощью базы данных порошковой дифракции PDF-2 (2009).

Количественный фазовый анализ проводился в программе полного профильного уточнения TOPAS методом Ритвельда без уточнения положения атомов.

2.3.9 Определение гранулометрического состава порошка

Определение гранулометрического состава порошка проводилось на лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch «Analysette22 COMPACT» с оригинальным программным обеспечением, с применением методики МИ 00200851-324-2009.

Так же гранулометрический состав образцов проводили на установке Fritsch «Analysette-3» в соответствии с ГОСТ 17818.2-90.

2.3.10 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ образцов проводился методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F1 Jupiter с оригинальным программным обеспечением (Германия).

Анализ проводился в тиглях из двуокиси циркония, в атмосфере аргона.

Образцы нагревали в 4 стадии:

- до 80°C со скоростью 10 °C/мин,
- затем до 300°C со скоростью 2,5 °C/мин,
- затем до 500°C со скоростью 5 °C/мин,
- затем до 900°C со скоростью подъема температуры – 10 °C/мин.

ГЛАВА 3 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЕЁ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

Содержание фазы карбида кремния в SiC-керамике является наиболее важным фактором, определяющим свойства материала, что может быть проиллюстрировано графиками, представленными на рисунке 28.

Как видно из данных графиков зависимость прочности и модуля Юнга от содержания фазы SiC в материале носит экспоненциальный характер. На рисунке 28в также приведена зависимость 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. 29).

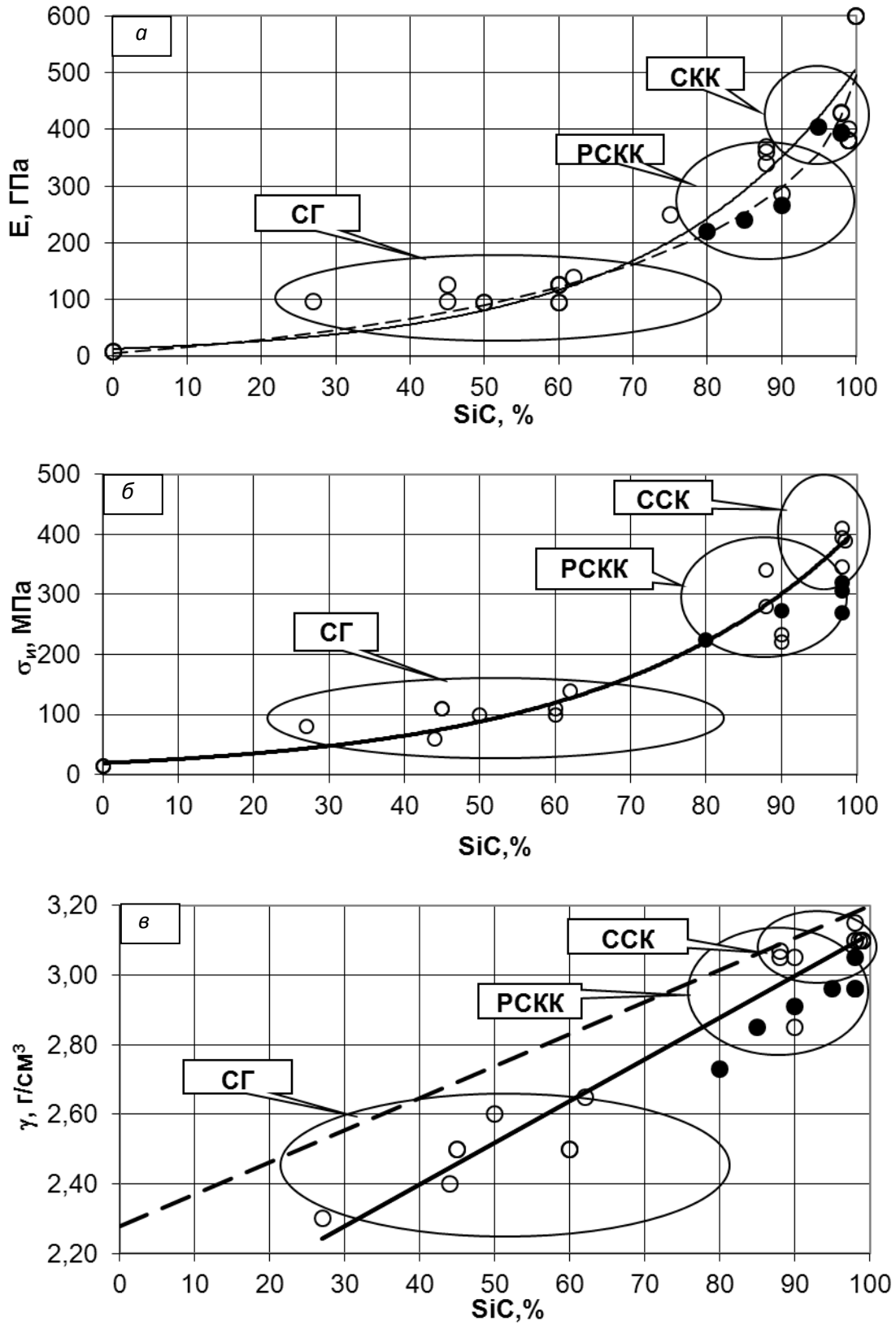


Рисунок 28 - Влияние содержания фазы SiC в изделии на физико-механические свойства и плотность материалов:

- а – модуль упругости (E); б – предел прочности при изгибе (σ_n);
- в – плотность конечных изделий (γ).

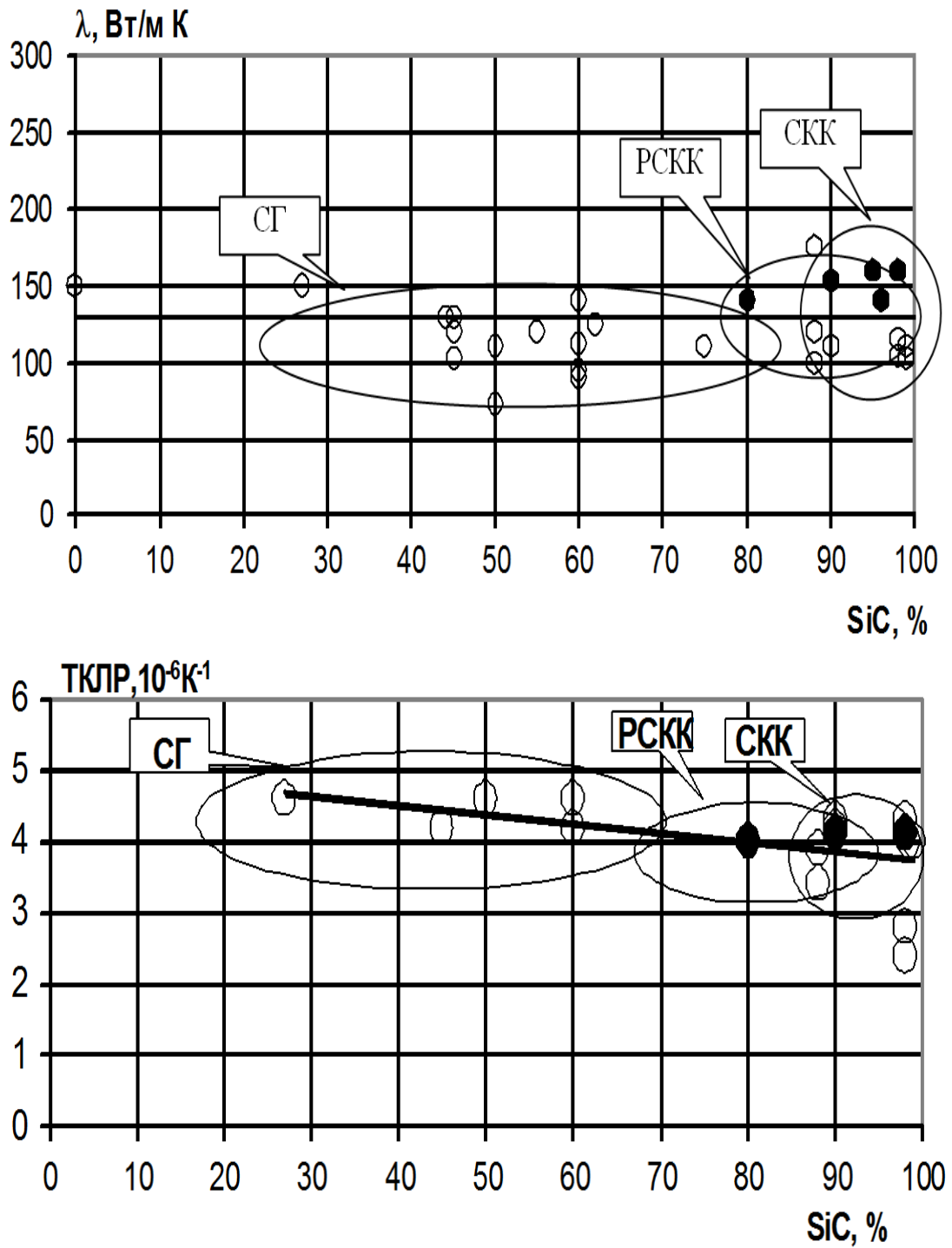


Рисунок 29 – Зависимость теплофизических свойств карбидкремниевой керамики от содержания SiC в ней:

○ - 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). Соответственно требования, предъявляемые к исходным материалам для различных технологий – так же сильно варьируются. Облегчить разработку подобных материалов можно с помощью компьютерного моделирования (проведения численных расчетов), которое позволит существенно уменьшить количество технологических экспериментов.

На основании экспериментальных данных, представленных в работе, и литературных данных, приведённых в главе 1, требованиям, предъявляемыми к радиационно-стойким материалам, можно сделать вывод, что радиационная стойкость изделий будет увеличиваться при переходе от технологии СГ к технологии РСКК, и далее, к технологии СКК. При этом все карбидкремниевые материалы можно рассматривать с единых позиций.

3.1 Применение компьютерного моделирования для прогнозирования плотности и фазового состава силицированного графита

Материал, используемый в качестве графитовой основы для получения изделий по технологии СГ, должен отвечать сформулированным ранее требованиям по физико-механическим свойствам, и иметь оптимальную пористую структуру, т.е. содержать транспортные поры, обеспечивающие полноту пропитки заготовки кремнием. Однако вопрос об оптимальных параметрах пористой структуры и в настоящее время является актуальным при масштабном производстве новых марок графита, предназначенных для объемного силицирования. Особенно важным это является при разработке новых,

упрощенных технологий получения графитовой основы на измененной сырьевой базе.

В качестве исходного материала наполнителя использовали измельчённый графит ГМЗ, в качестве связующего использовали пульвербакелит СФ-012А. Для получения графитированного наполнителя с известным гранулометрическим составом, исходный порошкообразный графит рассеивали на ситах с различными размерами ячеек с помощью рассеивной установки CISA BA 200N, получая фракции с известным минимальным $\delta_{\text{мин}}$ и максимальным $\delta_{\text{макс}}$ размером частиц, которые и использовали в качестве наполнителей. По данным ситового анализа рассчитывали средний размер зерна $\delta_{\text{ср}}$, как среднее арифметическое между предельными значениями. Условный средний диаметр пор $\delta_{\text{п}}$, в соответствии с [2, 60-62], рассчитывали как $0,8\delta_{\text{ср}}$. Далее порошок графита смешивали с пульвербакелитом в лабораторном вибросмесителе, в соотношении 84:16. Данное соотношение обусловлено тем, что при оптимальном гранулометрическом составе пресспорошка, можно добиться плотности упаковки порядка 84%, а для прочного сцепления частиц наполнителя, необходим слой связующего, не менее 1 мкм. Так же эти данные были подтверждение предыдущими работами в АО «НИИГрафит» [63].

Из полученной смеси, прессованием в глухую матрицу на гидравлическом прессе при удельном давлении 30 МПа, формовали образцы диаметром 30 мм и высотой 20 мм. Образцы обжигали в коксовой засыпке при 900°C , а затем силицировали в вакуумных печах при температуре 1600°C .

В таблице 23 приведены данные о гранулометрическом составе наполнителя.

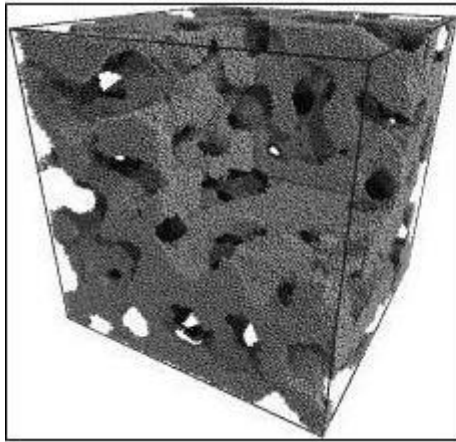
Таблица 23 - Гранулометрический состав наполнителя для получения пористой графитированной основы для силицирования

№	$\delta_{\text{мин}}$, мкм	$\delta_{\text{макс}}$, мкм	$\delta_{\text{ср}}$, мкм	$\delta_{\text{п}}$, мкм
1	0	15	8	6
2	0	50	25	20
3	0	150	75	60
4	0	200	100	80
5	50	150	100	80
6	50	250	150	120
7	100	250	175	140
8	100	315	208	166
9	100	500	300	240
10	150	500	325	260
11	250	500	375	300
12	315	500	408	326

Из данных, представленных в таблице 23, видно, что для серии экспериментальных образцов средние размеры частиц составляли от 8 до 408 мкм, а условные средние размеры пор - от 6 до 326 мкм.

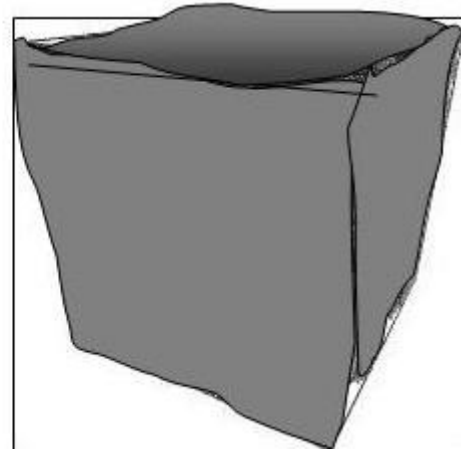
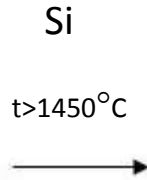
Использование технологической схемы пропитки пористой углеродной основы расплавленным кремнием, как это происходит при получении силицированного графита из пористой графитовой заготовки, оказывается наиболее простым для анализа.

Рассмотрим «идеальный» случай, рассмотренный в работах [1, 15], а именно образование стехиометрического карбида кремния из заготовки, имеющей пористость ε порядка 50 % (см. рисунок 30). В простейшем случае образование карбида кремния происходит в результате следующей реакции:

C $\varepsilon = 50\%$ SiC $\varepsilon = 0\%$ 

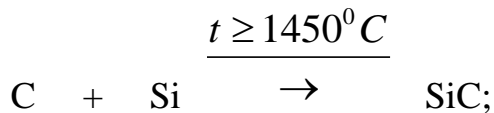
$$d_k \approx 1,0 \text{ г/см}^3$$

$$V_{Si} = 1.7 V_\varepsilon$$



$$d_k \approx 3,21 \text{ г/см}^3$$

Рисунок 30 - Пропитка углеродного каркаса расплавленным кремнием при получении карбида кремния теоретической плотности и стехиометрического состава ($C/Si = 1$)



С учётом плотности компонентов:

$$\gamma_c = 2.28 \text{ г/см}^3; \gamma_{Si} = 2.33 \text{ г/см}^3; \gamma_{SiC} = 3,21 \text{ г/см}^3.$$

А также их молекулярной массы:

$$M_c = 12 \text{ а.е.м.}; M_{Si} = 28 \text{ а.е.м.}; M_{SiC} = 40 \text{ а.е.м.},$$

Можно рассчитать изменение объёма смеси в результате реакции:

$$V_c + V_{Si} \rightarrow V_{SiC} \approx 0,7(V_c + V_{Si})$$

Таким образом, образование карбида кремния из компонентов, углерода и кремния, происходит при значительном уменьшении объёма реагентов.

Параметр, показывающий во сколько раз объём требуемого количества кремния превышает по объёму пористость графитовой основы, в данном случае будем обозначать как коэффициент пропитки $k_{\text{п}}$.

Расчёты, результаты которых приведены выше, 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 $1,0 \text{ г/см}^3$ [1], должен превосходить по объёму пористость заготовки в 1,7 раза. Отметим, что в реальных искусственных графитах существует и закрытая пористость, составляющая до 50% объёма общей пористости [64].

Для экспериментальной проверки указанных расчётов, рассмотрим результаты силицирования заготовок, имеющих плотность порядка $1,1 \text{ г/см}^3$.

На рисунке 31 приведены зависимости плотности прессованных, обожжённых и силицированных образцов ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, соответственно) от расчётного среднего размера пор графитовой основы. Очевидно, что с увеличением среднего размера пор наблюдается незначительное увеличение плотности прессованных и обожжённых заготовок. В принципе, это является обычной закономерностью при прессовании наполнителей с увеличивающимся средним размером частиц с одинаковым количеством связующего, и связано с увеличением пластичности композиций.

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

Расчёты, приведённых на рисунке 31 данных, позволяют определить экспериментальные значения $k_{\text{п}}$, используя компьютерное моделирование. На начальном этапе роста $k_{\text{п}} = 0,3$, в точке максимума $k_{\text{п}} = 1,35-1,40$, далее $k_{\text{п}}$ постепенно снижается до 1,05. Таким образом, на практике теоретические объёмы $V_{\text{Si}} = 1,7\varepsilon$, т.е. превышающие общую пористость заготовки в 1,7 раза, не достигаются.

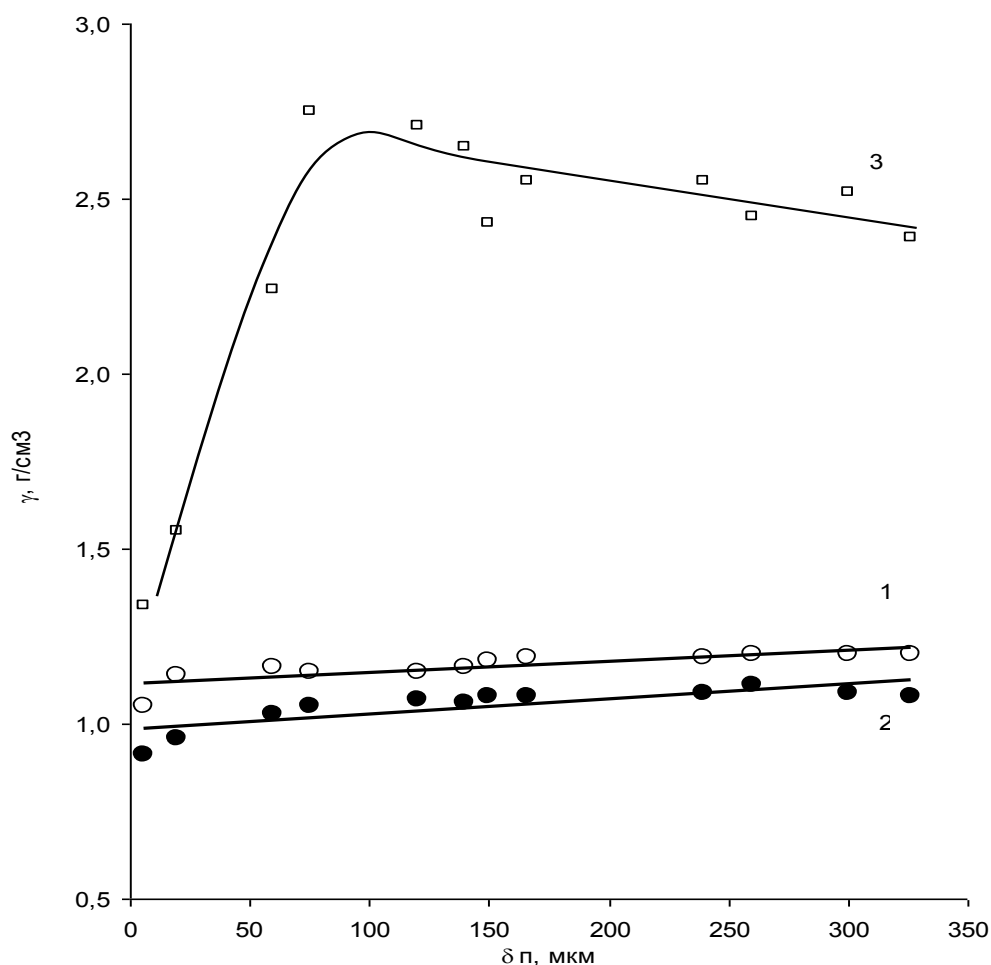


Рисунок 31 – Зависимость плотности прессованных (1), обожжённых(2) и силицированных(3) заготовок от расчётного среднего диаметра пор.

Из представленных данных видно, что в действительности, с углеродом заготовки взаимодействует не более $(1,0-1,4)\epsilon$ объёма расплава кремния, в зависимости от общей пористости заготовки и распределения пор по размерам. Величина k_{Π} может меняться в зависимости от различных факторов, таких как размер частиц наполнителя, его реакционная способность, средний размер пор, смачиваемость, температурный режим силицирования и т.д.

Для дальнейших исследований была сделана серия фотографий микроструктуры шлифов образцов, полученных после силицирования. Характерные снимки представлены на рисунке 32. Для области, соответствующей максимальной плотности силицированного материала (рисунок 32 а), мы наблюдаем чётко различимые фазы свободного углерода (чёрные

области), образовавшегося карбида кремния (серые области) и остаточного кремния (светлые области).

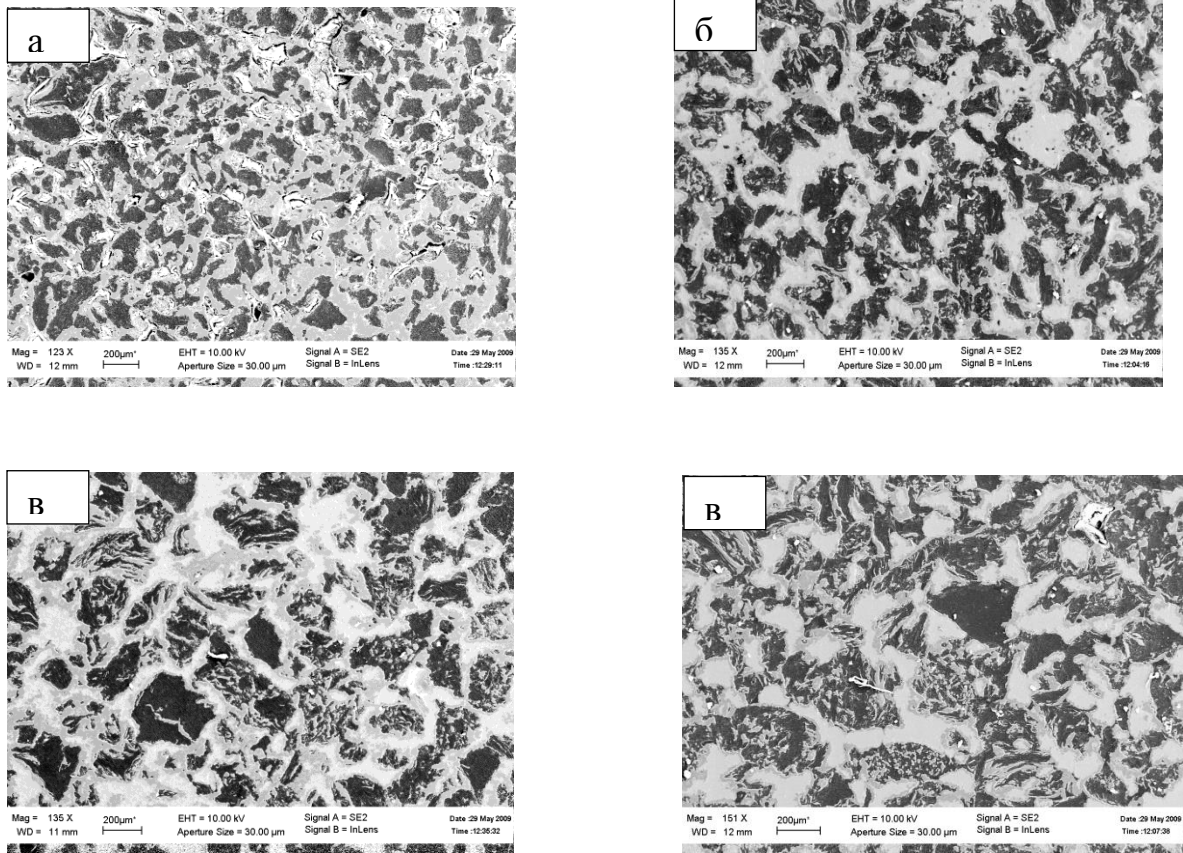


Рисунок 32 – Фотографии микроструктуры шлифов заготовок после силицирования.

Как мы видим из этого рисунка, сплошной карбидкремниевый каркас образовался, графитовые включения имеют размеры от 50 до 200 мкм, свободного кремния немного, и он локализован в виде протяжённых включений, образовавшихся на месте пор. На рисунках 32 б, мы видим, что в результате повышения $\delta_{\text{макс}}$ до 250 мкм, сплошной карбидкремниевый каркас также образуется, однако размеры графитовых включений увеличиваются. Повышение $\delta_{\text{мин}}$ до 250 мкм (рисунок 32 в) и до 315 мкм (рисунок 32 г), при сохранении верхней границы размеров частиц наполнителя $\delta_{\text{макс}}$ на уровне 500 мкм, приводит к тому, что на снимках микрошлифов видно заметное укрупнение структурных элементов: размеры непрореагировавших частиц графита увеличиваются до 200-300 мкм, растут размеры включений остаточного кремния, локализованные в

крупных порах. При этом наблюдается и увеличение площади, занимаемой фазой остаточного кремния. Образцы с укрупнённым наполнителем имеют пониженное содержание карбида кремния и более высокое содержание остаточного кремния.

При малых размерах пор, силицирование приводит к быстрому блокированию транспортных пор и полноты силицирования не достигается. При больших размерах пор, расплав кремния протекает через заготовку с высокой скоростью, что не благоприятствует образованию карбида кремния, частично вытекает из неё. Только при некотором оптимальном размере пор обеспечивается их функционирование для транспортировки расплава кремния внутрь заготовки, со скоростью, достаточной для протекания реакции образования карбида кремния во всём объёме заготовки. Понятно, что оптимальный размер пор будет увеличиваться с ростом размеров заготовки. Ориентировочно, размер частиц углерода, вступающий в реакцию полностью, составляет около 100 мкм. Более крупные частицы углерода взаимодействуют с кремнием, однако, глубина взаимодействия также 100-150 мкм. Например, при верхней границе размеров частиц графитового наполнителя порядка 500 мкм, размеры частиц графита в силицированном материале составят 200-300 мкм.

В таблице 24 приведены данные о фазовом составе и плотности образцов, полученных путём анализа фотографий по областям с различной «степенью серости», а так же предел прочности при сжатии указанных образцов. Как показано выше, при увеличении фазы карбида кремния в заготовках, их физико-механические характеристики растут. В данном случае рост прочности сопоставим с ростом фазы карбида кремния в заготовках. Следовательно, предложенный вариант оценки фазового состава образцов можно считать адекватным.

В связи с этим, представляется интересным произвести расчёты плотности силицированного графита, содержания образовавшегося карбида кремния, остаточного углерода и кремния в заготовках, полученных после силицирования пористых заготовок графита различной плотности. Рассматривали графитовые

заготовки с плотностью, меняющейся в диапазоне от 0,6 до 1,8 г/см³, при вариации значений $k_{\text{п}}$ от 1,0 до 1,7. Соответствующие зависимости можно пронаблюдать на приведенных ниже графиках.

Таблица 24 – Фазовый состав исследуемых образцов

№	Плотность, г/см ³	Фазовый состав, масс.%			Предел прочности при сжатии, МПа
		Si	C	SiC	
1	2,80	12.5	11.0	76.5	610
2	2,73	14.2	16.9	68.9	480
3	2,62	21.8	14.7	63.5	420
4	2,57	25.9	15.6	58.5	350

Из данных представленных на рисунке 33, видно, что при $k_{\text{п}} = 1,0$, плотность заготовок после силицирования практически не меняется, вне зависимости от плотности исходных заготовок и составляет 2,3 г/см³. С увеличением $k_{\text{п}}$, плотность заготовок после силицирования увеличивается по мере снижения плотности исходной заготовки по линейному закону, и достигает предельного значения 3,2 г/см³ (см. рисунок 33).

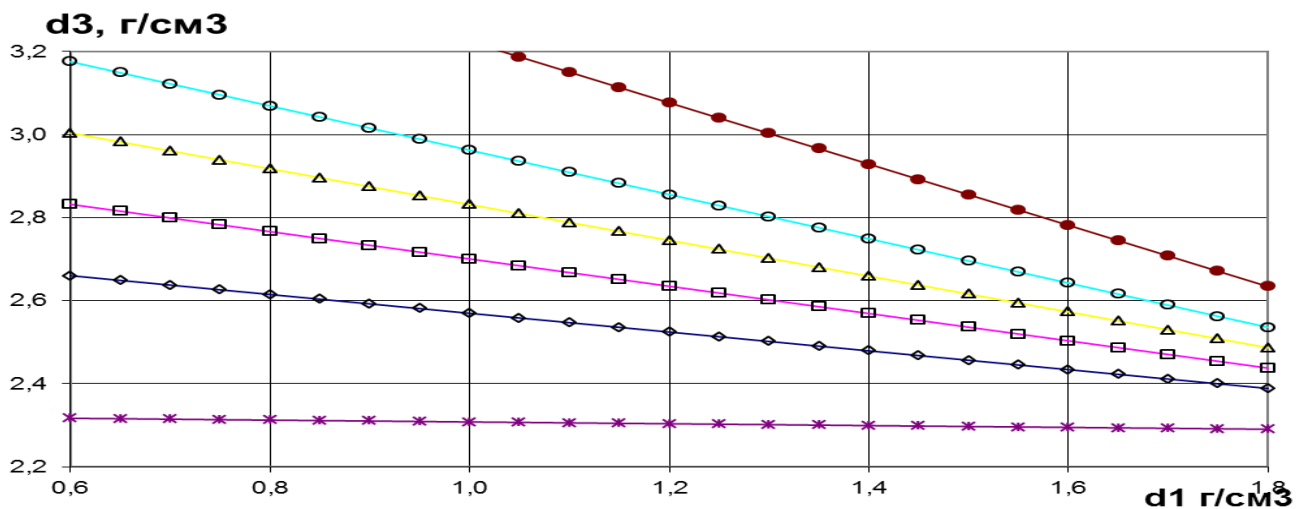


Рисунок 33 - Зависимость плотности конечного материала от плотности пористого графита для силицирования при различных коэффициентах пропитки.

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

Содержание карбида кремния в силицированной заготовке растёт, по мере уменьшения плотности исходной заготовки, однако после достижения максимальных значений снижается. Плотность исходной заготовки, соответствующая максимальному содержанию SiC, уменьшается от 1,0 до 0,8 г/см³ с ростом $k_{\text{п}}$ от 1,0 до 1,7 (см. рисунок 34).

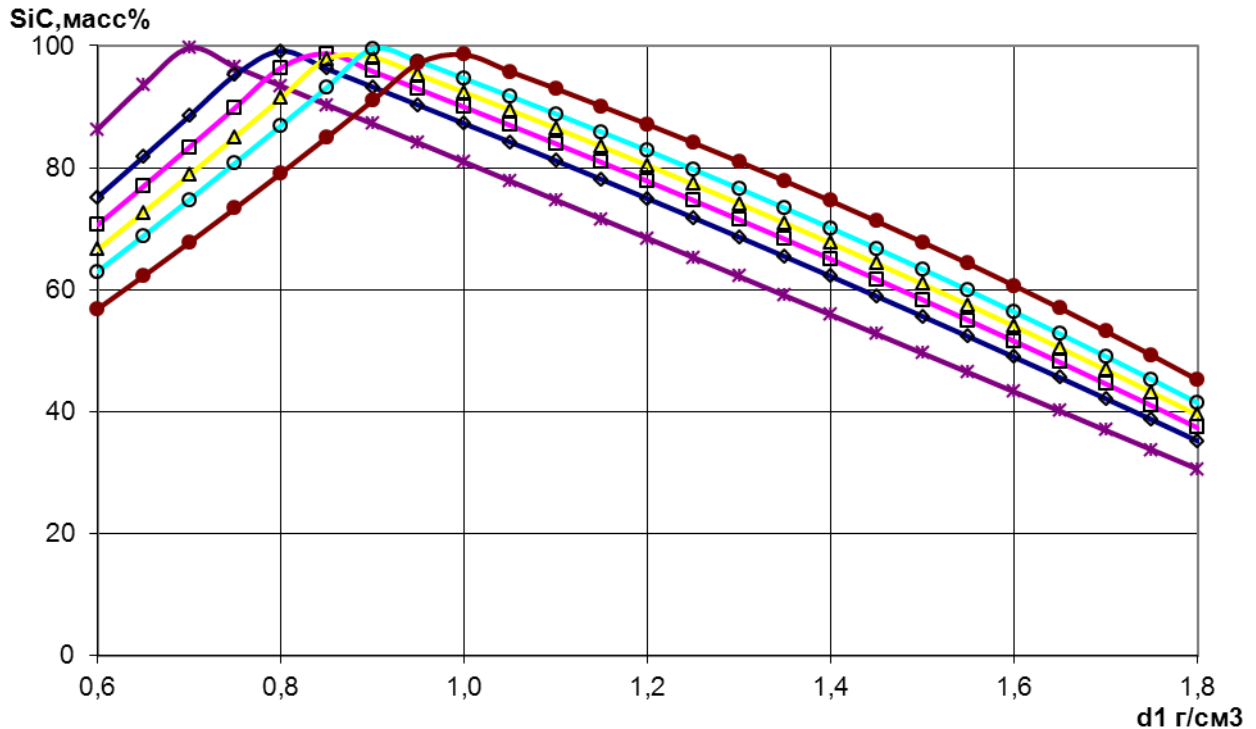


Рисунок 34 - Зависимость процентного содержания фазы SiC в конечном материале от плотности пористого графита для силицирования при различных коэффициентах пропитки.

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

Что касается остаточного углерода и кремния в силицированных заготовках, то расчётные значения плотности исходных заготовок, соответствующие стехиометрическому составу заготовки после силицирования, совпадают со значениями, соответствующими максимальному содержанию SiC после силицирования (см. рисунки 34 и 35). Оптимальные (т.е. содержащие минимум остаточного углерода и кремния) заготовки могут быть получены из исходных заготовок с плотностью, уменьшающейся от 1,0 до 0,8 г/см³ с при снижении $k_{\text{п}}$ от

1,7 до 1,0 (см. рисунок 34).

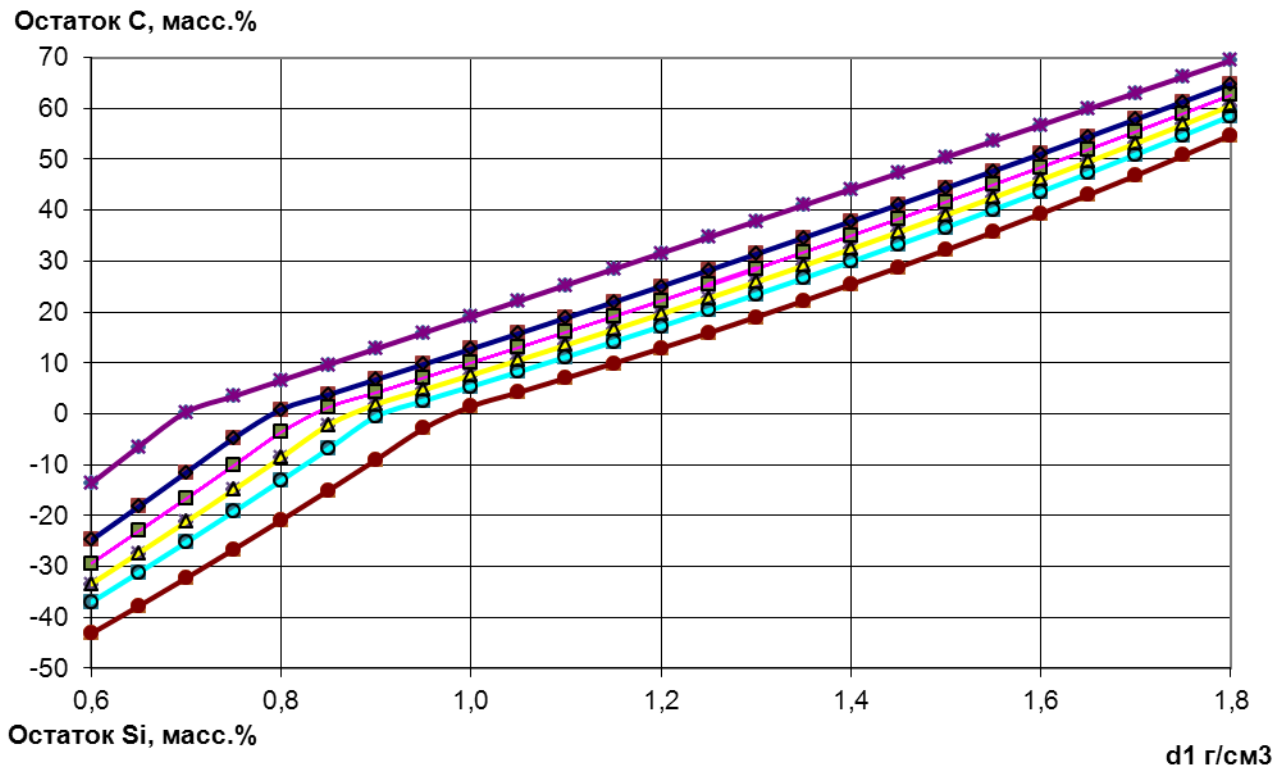


Рисунок 35 - Зависимость процентного содержания фаз C и Si в конечном материале от плотности пористого графита для силицирования при различных коэффициентах пропитки.

- k_п=1,0;
- k_п=1,2;
- k_п=1,3;
- k_п=1,4;
- k_п=1,5;
- k_п=1,7.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований было установлено, что оптимальный средний размер транспортных пор для углеродных заготовок составляет 80-120 мкм. При этом плотность заготовок после силицирования составляет 2,7-2,8 г/см³. При средних размерах пор более 150 мкм происходит некоторое снижение плотности заготовки после силицирования до 2,4-2,5 г/см³, с одновременным снижением содержания SiC и увеличением содержания остаточного углерода и кремния.

Для оценки пропитываемости пористых углеродных заготовок кремнием предложено использовать параметр k_p , показывающий во сколько раз объем требуемого количества кремния превышает по объему пористость графитовой

основы. Для образцов со средними размерами пор 80-120 мкм, что соответствует среднему размеру зерна 100-150 мкм, экспериментально определенные значения k_n составляют 1,4. При увеличении или уменьшении средних размеров пор значения k_n уменьшаются. Расчётные значения коэффициента k_n составляют примерно 1,7 для известных из литературы данных об оптимальной плотности пористой основы для силицирования, равной 0,95 - 1,08 г/см³. Однако, проведённые нами расчёты показывают, что при значениях k_n менее 1,7, которые реализуются в реальных условиях, оптимальные значения плотности исходных заготовок, предназначенных для силицирования, необходимо снижать до значений 0,8-0,9 г/см³. При этом следует обратить особое внимание на прочностные характеристики заготовок при этих плотностях.

3.2 Исследование влияния плотности и структуры пористости исходной заготовки на плотность и фазовый состав материала, полученного по технологии РСКК.

При предъявлении чрезвычайно высоких эксплуатационных требований к конструкционным материалам, возникает необходимость получения карбидкремниевой керамики с плотностью, близкой к теоретической плотности SiC (3,21 г/см³). Для этих целей, а также для снижения количества остаточного углерода и кремния в материале компонентный состав исходных образцов и плотность исходных заготовок подбирались с применением компьютерного моделирования фазового состава.

При выполнении данной работы использовали известные из общей химии принципы расчёта плотности многокомпонентных материалов, часто применяющиеся при разработке процессов получения керамики и композиционных материалов [65-67].

Для получения экспериментальных образцов карбидкремниевой керамики использовали порошки SiC, со средней крупностью частиц: 90, 63, 40, 24, 14, 8 и 3 мкм. В качестве добавки использовали порошок искусственного графита марки

ГМЗ, со средней крупностью частиц менее 15 мкм, в количестве 5 массовых процентов. В качестве связующего использовали фенольную смолу СФ-012А, в количестве 15 масс.%. Размеры частиц компонентов наполнителя контролировали измерениями на лазерном дифрактометре Analysette-22 фирмы Fritch.

Данная шихта подвергалась вибропомолу, после чего на гидравлическом прессе при удельном давлении 80 МПа формовались опытные образцы. Образцы имели диаметр 30 мм и высоту 10мм. Все образцы проходили 3-х стадийную термообработку. До 150°C в течении 1 часа, до 500°C со средней скоростью 8°C/час и до 900°C со средней скоростью 75 °C/час. Заключительной стадией получения карбидкремниевого материала была стадия силицирования в электровакуумной печи при температуре 1800°C.

Полученные данные показали, что плотность полученных по технологии РСКК образцов составляет 3,00 – 3,05 г/см³ и не зависит от крупности частиц SiC (рис. 36). Значения k_n при этом остаются постоянными и составляют 1,2 г/см³. 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 .

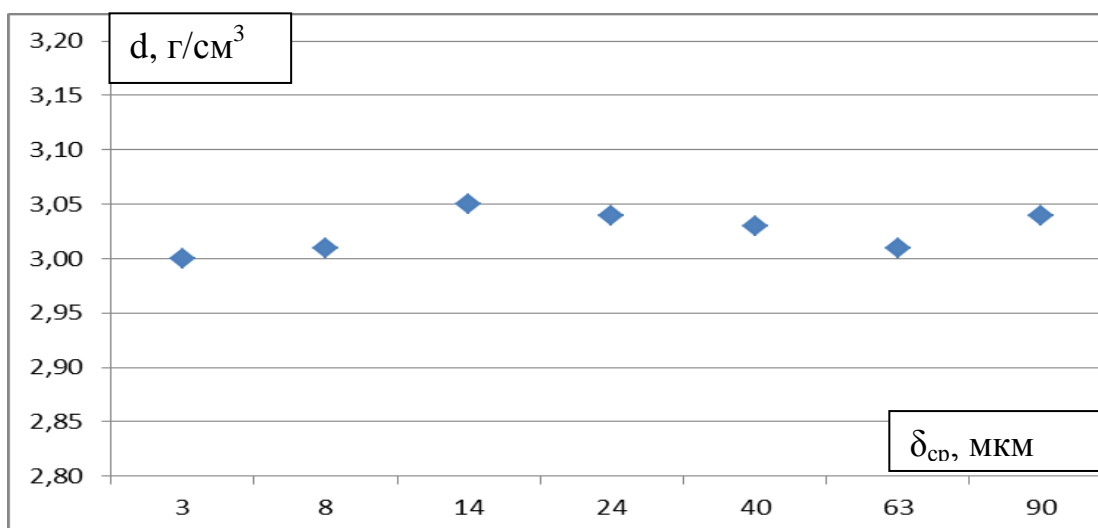


Рисунок 36 – Зависимость плотности карбидкремниевой керамики, полученной по технологии РСКК, от размера зерна наполнителя. Плотность прессованных заготовок составляда $d=1,90-1,95$ г/см³.

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. Вследствие этого актуальным является использование 3D диаграмм для моделирования.

На рисунке 37 приведена 3D–диаграмма зависимости плотности образца карбидкремниевой керамики от плотности и содержания SiC в исходной заготовке. Из диаграммы видно, что максимальной плотности заготовки и максимальному содержанию SiC соответствует максимальная плотность конечного материала. Однако увеличение плотности исходной заготовки приводит к снижению свободного объёма 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 не должна быть менее 15 % от объёма заготовки [65-67].

На рисунке 38 приведена 3D–диаграмма зависимости количества избыточного кремния и углерода от плотности и содержания SiC в исходной заготовке. Полученная диаграмма позволяет определять компонентный состав исходной заготовки, обеспечивающий стехиометрическое соотношение углерода в составе заготовки и кремния, входящего в заготовку при силицировании.

На рисунках 39 и 40 приведены 2D проекции указанных выше диаграмм.

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.

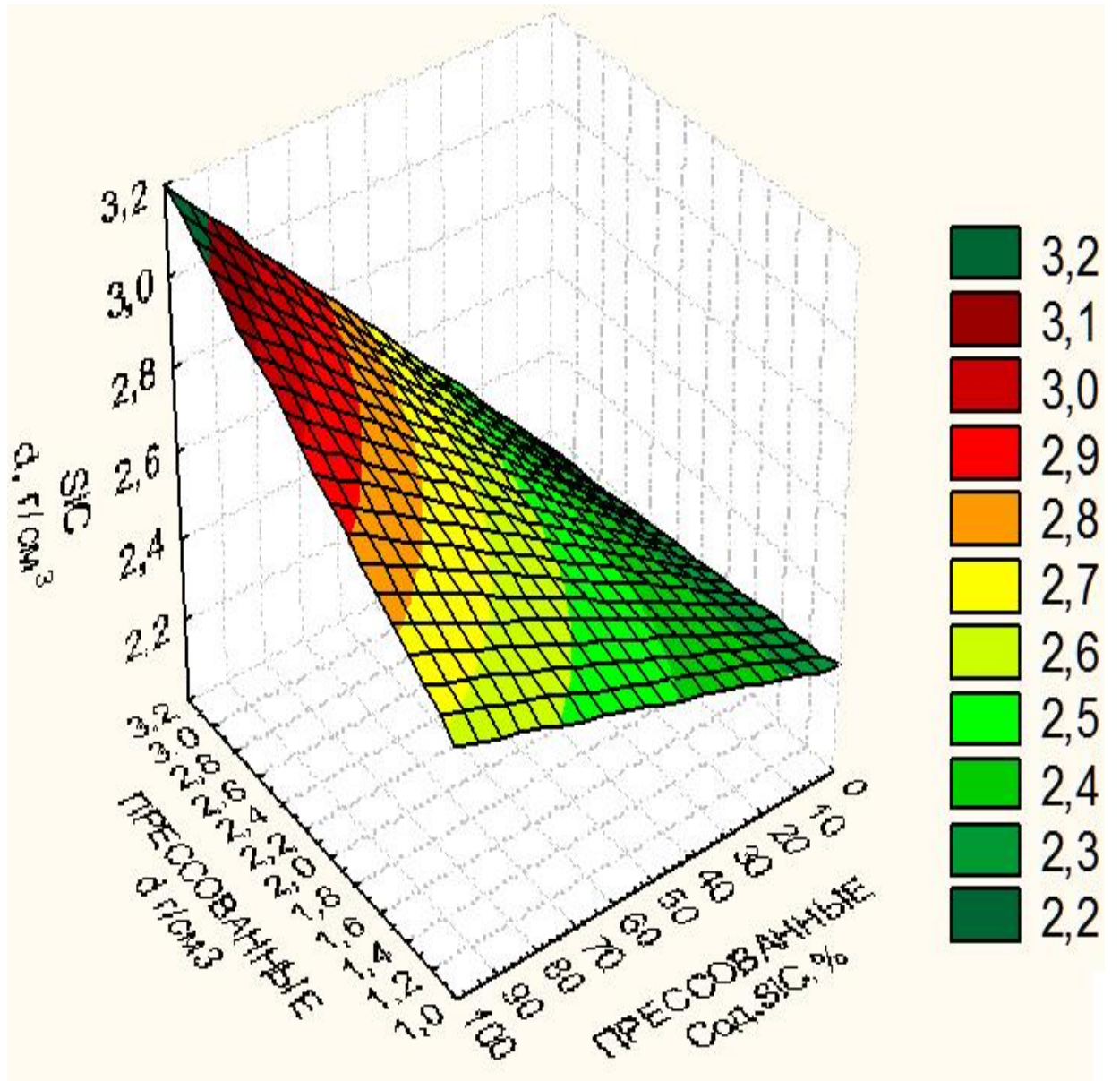


Рисунок 37 – Расчётная зависимость плотности SiC-керамики от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках.

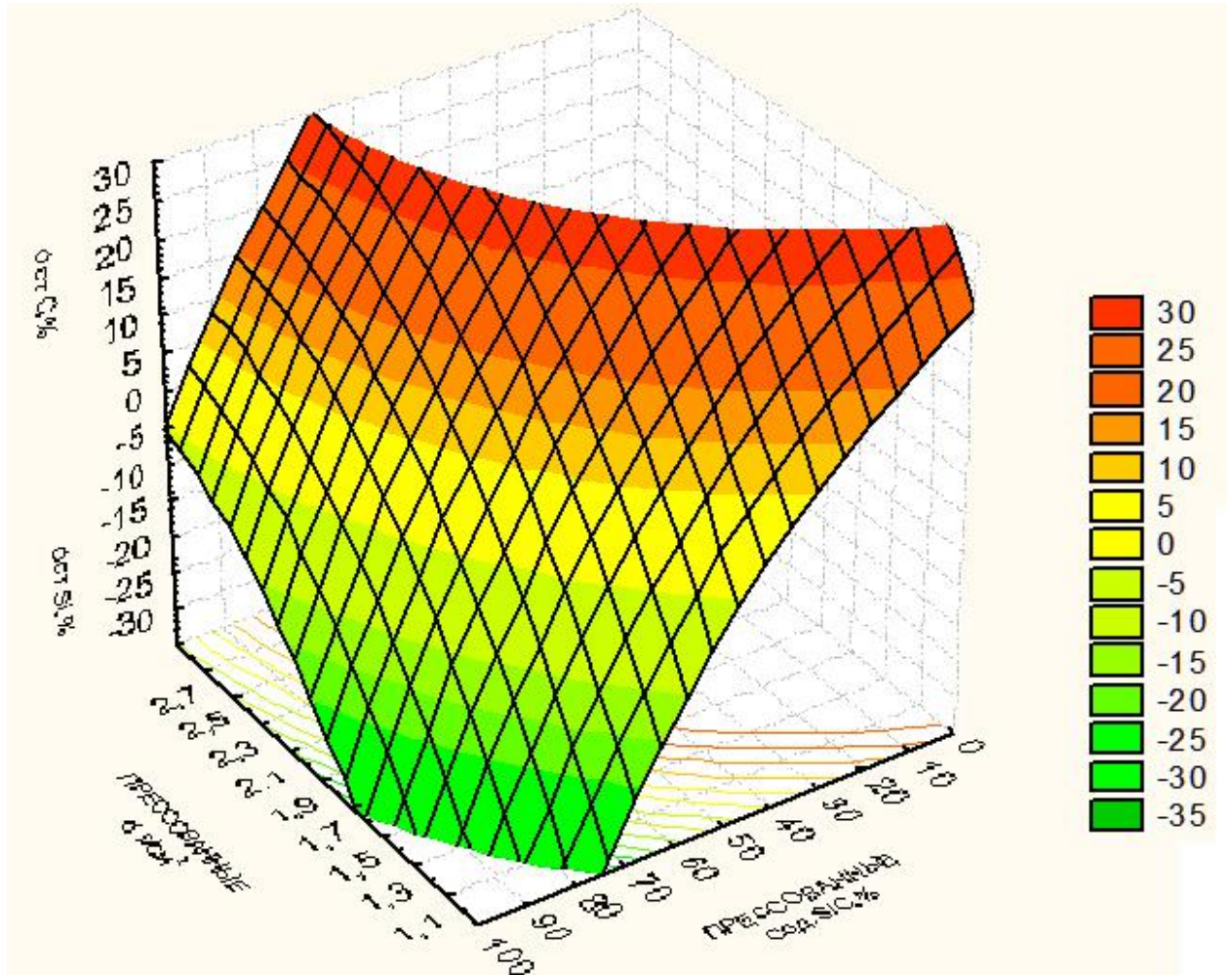


Рисунок 38 – Расчётная 3D – диаграмма зависимости остаточного содержания графита (положительные значения) и кремния (отрицательные значения) в SiC–керамике от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках. Пунктирная линия соответствует стехиометрическому составу с нулевым содержанием остаточного графита и кремния.

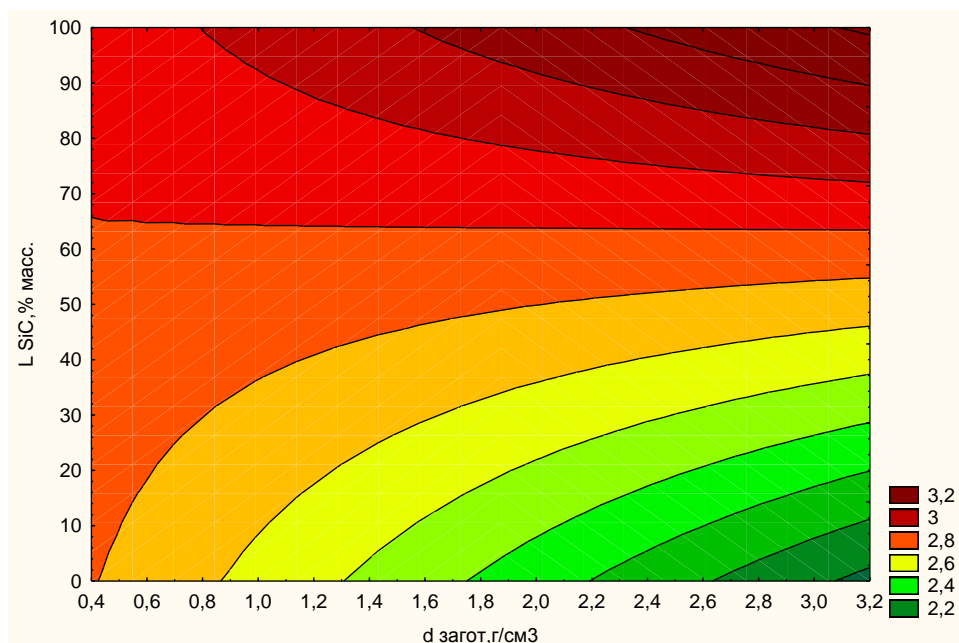


Рисунок 39 - Расчётная зависимость плотности SiC-керамики от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках.

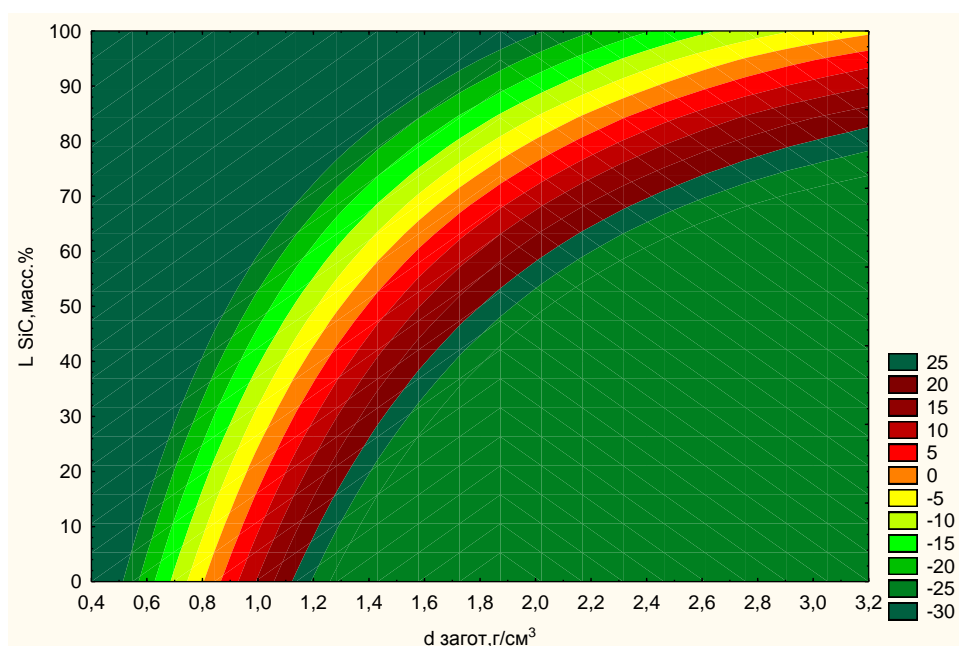


Рисунок 40 - Расчётная 2D-диаграмма зависимости остаточного содержания графита и кремния в SiC-керамике от плотности и содержания карбида кремния в исходных заготовках.

Таким образом, на основании проведённых расчётов, для образцов, получаемых по технологии РСКК, получены систематические данные, позволяющие прогнозировать плотность, содержание SiC и фазовый состав полученных заготовок и направленно регулировать эти параметры. Расчёты,

подтверждённые экспериментально, показывают, что необходимо увеличивать плотность исходных заготовок до $1,9 \text{ г/см}^3$ и выше, при этом возможно уменьшение размера зерна до $3,0 \text{ мкм}$.

ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ СИЛИЦИРОВАНИЯ. ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ НА СВОЙСТВА КОНЕЧНОГО МАТЕРИАЛА.

Учитывая потребность современной промышленности в ранее выпускавшихся силицированных графитах, возникает задача получения аналогов на новой сырьевой базе. Полученная основа для силицирования должна соответствовать сформулированным ранее требованиям по плотности ($0,95-1,08 \text{ г/см}^3$), пористости (не менее 50%), прочности при сжатии (не менее 7,8 МПа), зольности (не более 0,6 масс.%) и электросопротивлению (не более $40 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$). В то же время, данные, приведенные в главе 3, показываются, что эти требования могут быть скорректированы. Сложность задачи заключается в том, что бы на новом сырье подобрать такие технологические условия, при которых описанные выше условия выполняются.

4.1 Получение пористой основы для силицирования на основе высокотемпературного каменноугольного пека и пекового кокса.

Учитывая данные, представленные в главе 2 настоящей работы, было принято решение в качестве связующего для конструкционных графитов использовать каменноугольный пек с температурой размягчения $135-140^\circ\text{C}$, а в качестве наполнителя – прокаленный пековый кокс производства ОАО «Северсталь».

Для формирования необходимой пористой структуры использовали добавку значительного количества порообразователя, в качестве которого была выбрана особо чистая поваренная соль (экстра) с гранулометрическим составом (0,8-1,2) мм. На стадии графитации данный компонент полностью удалялся из заготовки, оставляя после себя поры необходимого диаметра.

Таким образом, для получения графита используется: пековый кокс, прокаленный до 900°C , фракции – 3мм (30-55 масс.%); пек высокотемпературный

«Северсталь» $T_{\text{разм.}} = 148^{\circ}\text{C}$, фракции –3 мм (25-35 масс.%); поваренная соль «Экстра», фракции (0,8+1,2) мм.

При разработке графитированных материалов, огромное значение имеют такие технологические параметры, как время размола, давление прессования, состав исходной шихты. Комплекс этих технологических параметров определяет физико-механические и другие характеристики получаемого материала, а так же возможность его пропитки кремнием. Поэтому важнейшими задачами при разработке технологии получения графитированных материалов является правильный выбор концентрации исходных компонентов, режима размола и давления прессования заготовок.

4.1.1 Изучения влияния времени размола и давления прессования исходной шихты на пористую структуру графита.

Для изучения влияния времени размола и давления прессования исходной шихты на пористую структуру графита была проведена экспериментальная работа, в ходе которой были опробованы 6 вариантов, представленные в таблице 25.

Таблица 25 – Опробованные технологические параметры при получении пористого графита для силицирования

№	Время размола, мин	Давление прессования, МПа
1	5	20
2	5	30
3	10	20
4	10	60
5	15	20
6	15	60

Предварительный размол пекового коса и высокотемпературного каменноугольного пека проводился на щековой дробилке, после чего просеивался через сито 3 мм. После чего пек (30 % масс.), кокс (45 % масс.) и поваренную

соль (25 % масс.) загружали в вибрмельницу для проведения совместного вибропомола. Общий вес загрузки шихты 0,5 кг. Размол в вибрмельнице СВМ-3 варьировался от 5 до 15 минут согласно приведённой выше таблице 26 с выгрузкой 5 минут. Для прессования заготовок применялась необогреваемая пресс-форма. Прессование проводили на гидравлическом прессе ПСУ–10. Удельное давление прессования варьировалось от 20 до 60 МПа согласно таблице 25 с последующей выдержкой при заданном давлении не менее минуты. Из свежеполученного пресспорошка прессовали по 3 образца Ø 50 мм по каждому варианту. Обжиг проводился в печи СНОЛ 6/11–В, в восстановительной среде в течение 7 часов до температуры 900 °С (2 °С/мин) с изотермической выдержкой в течение 30 минут. После выгрузки образцы разбраковывались. Обожженные образцы должны отвечать следующим требованиям: образцы не должны иметь следов окисления, на поверхности образцов не допускаются обгары, трещины, вкрапления инородных материалов. Графитация образцов проводилась в промышленной печи ачесона. Продолжительность кампании 48 ч. Максимальная температура 2700°С. После графитации образца не имеющие трещин, сколов и прочих дефектов обмеряли, взвешивали и определяли плотность методом обмера. Полученные результаты приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Данные по плотности графитированных образцов.

Номер образца	Давление прессования, МПа	Время размола, мин	Плотность, г/см ³
1	20	5	1,06
2	40	5	1,09
3	20	10	1,09
4	60	10	1,13
5	20	15	1,12
6	60	15	1,21
ПГ-50 (ЧЭЗ)	-	-	0,95-1,08

Из данной таблицы видно, что с увеличением времени размола и давления прессования плотности образцов растут.

Варьирование одновременно двух параметров (время помола и удельное давление прессования) процесса получения материала не позволяет корректно оценить влияние на формирование структуры полученных графитов. Увеличение давления прессования (в данном случае до 60 МПа) приводит к значительному возрастанию плотности заготовок и, как следствие, снижению общей пористости материалов (варианты 2,4,6). Увеличение времени размола без изменения рецептуры приводит к ухудшению связности агломератов пресспорошка и формированию нехарактерной для этого класса материалов мелкопористой структуры. Возможно, обогащение наполнителя более тонкими фракциями приводит к дефициту связующего.

В соответствии с данными, представленными в главе 3, для получения силицированного графита с максимальным содержанием фазы SiC, необходимо использовать заготовки пористой графитированной основы с низким значением плотности и малым содержанием мелкой фракции, поэтому вариант с минимальным временем размола и малым давлением прессования представляет наибольший интерес.

4.1.2 Изучение влияние компонентного состава исходной шихты на пористую структуру графита

Для изучения влияния компонентного состава исходной шихты на пористую структуру графита был проведен многофакторный технологический эксперимент, в ходе которого были опробованы 13 вариантов шихты, представленные в таблице 27.

По каждому варианту шихты было получено 3 образца. Основные стадии получения заготовок пористого графитированного материала для силицирования аналогичны предыдущей части работы. Совместный вибропомол проводили в вибромельнице СВМ-3 по режиму: 5 минут размол, 5 минут выгрузка, прессовались заготовки при удельном давлении 30 МПа (по данным предыдущего эксперимента).

В технологическую схему получения заготовок была внедрена новая стадия – термостабилизация образцов. Спрессованные изделия с термодинамической точки зрения представляют собой неравновесную систему. При прессовании твёрдые углеродистые частицы подвергаются пластической и упругой деформации, некоторое количество частиц разрушается. Хрупкая и пластичная деформации необратимы и способствуют формированию равновесной структуры с более плотной упаковкой частиц. Упругая деформация отрицательно влияет на процесс формирования структуры материала и его свойства, часто бывает причиной образования в готовом изделии трещин, а так же способствует образованию более рыхлой структуры.

Для снятия остаточных напряжений, накопившихся в процессе и реализованных в виде упругого последействия после снятия давления, а так же для исключения возможного поглощения влаги из окружающей среды гигроскопичным порообразователем проводили термостабилизацию образцов.

Термостабилизацию образцов с порядковым номером 1 и 2 проводили в сушильном шкафу при температуре 185°C в течении 3 часов, с последующим охлаждением 2 часа на воздухе.

Технологические параметры высокотемпературного обжига и графитации аналогичны приведенным выше.

В таблице 27 представлены данные по плотности всех образцов после всех стадий термообработки.

Варианты с 1 по 4 разрушились как при термостабилизации, так и при обжиге. Это вызвано избыточным содержанием связующего (пека) в рецепте. Температура размягчения пека 143 °C. На стадии термостабилизации образцы выдерживались при температуре 185 °C. Из-за большого содержания связующего (пека) в рецепте, который при данной температуре плавится, заготовка претерпевала слишком большие изменения, что и привело к тому, что возникли вздутия и трещины.

Таблица 27 – Компонентный состав шихты предназначенной для получения материала ПГ-50 по рецептам и плотности образцов после термообработки.

№	Пек в/т, масс. %	Соль, масс. %	Пековый кокс, масс. %	Плотность образцов после термостабилизации T = 185 °C, г/см ³		Плотность образцов после обжига T = 900 °C, г/см ³		Плотность образцов после графитации T = 2700 °C, г/см ³	
				После т/с	Без т/с	После т/с	Без т/с	После т/с	Без т/с
1	35	35	30	-	-	-	-	-	-
2	35	30	35	-	-	-	-	-	-
3	35	25	40	-	-	-	-	-	-
4	35	20	45	-	-	-	-	-	-
5	30	35	35	1,37	-	1,38	1,38	1,02	1,03
6	30	30	40	1,38	-	1,40	1,42	1,12	1,16
7	30	25	45	1,38	-	1,43	1,44	1,24	1,24
8	30	20	50	1,39	-	1,39	1,37	1,30	1,30
9	25	35	40	1,35	-	1,38	1,41	1,01	1,00
10	25	30	45	1,33	-	1,36	1,34	1,02	1,01
11	25	25	50	1,31	-	1,31	1,31	1,11	1,10
12	25	20	55	1,31	-	1,31	1,30	1,06	1,04
13	25	0	75	1,31	-	1,34	1,34	1,50	1,50

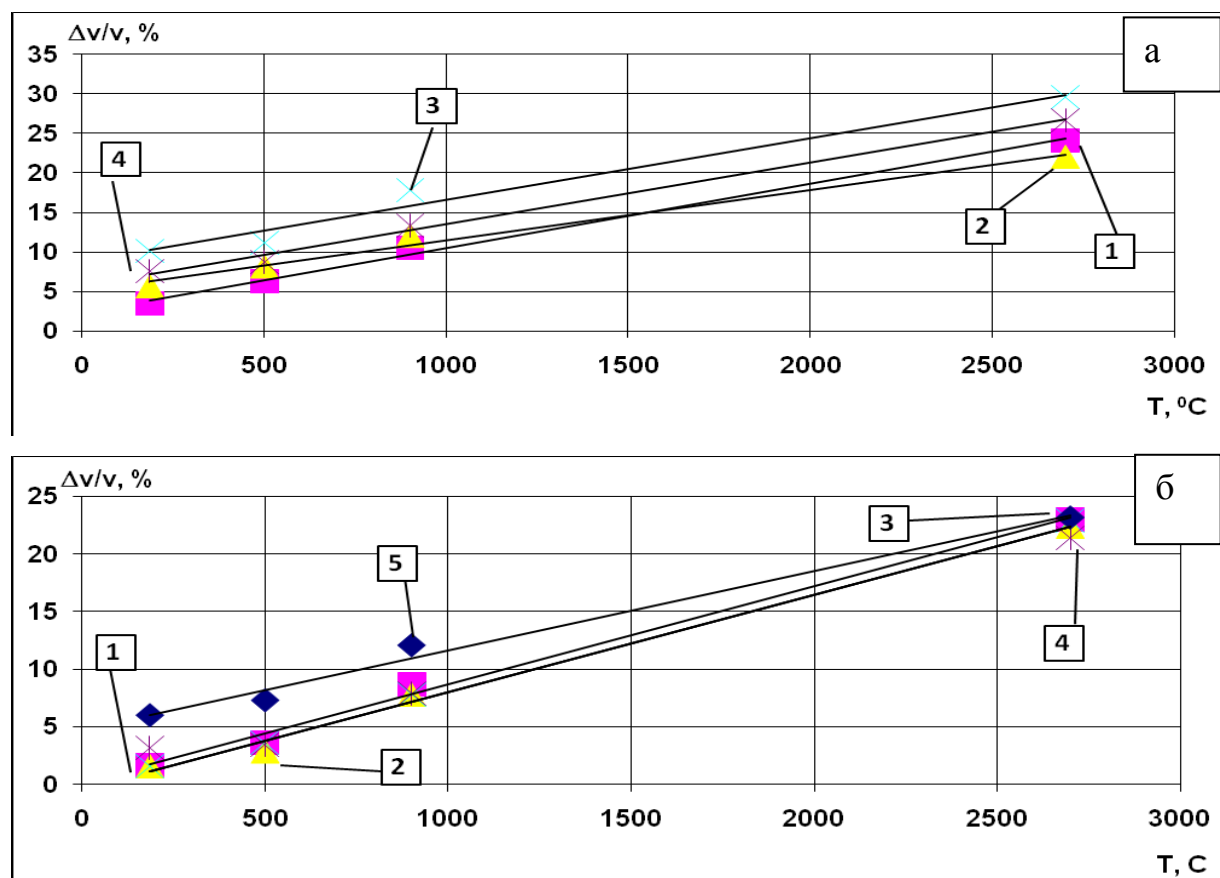


Рисунок 41 - Влияние температуры термообработки на объемные усадки заготовок с содержанием связующего: а – 30 % и б – 25 %

1 – 35% NaCl; 2 – 30% NaCl; 3 – 25% NaCl; 4 – 20% NaCl; 5- 0% NaCl.

Как видно из графиков, приведенных на рисунке 41, усадки образцов при термостабилизации сопоставимы с размерами усадок образцов на стадии обжига (в среднем 5% и 10% соответственно). Основные процессы полимеризации связующего также активно протекают при данной температуре. Поэтому, введение стадии термостабилизации в технологический процесс получения пористого графита – является оправданным.

После графитации, как видно из этой таблицы, очень сильно уменьшилась плотность заготовок. Это произошло вследствие того, что соль возгоняется и удаляется из образца, образуя поры. То есть после графитации была значительная потеря массы исследуемых заготовок при небольшом уменьшении объёма.

Причём потери массы были немного больше, чем содержание соли в заготовке. (Для 5 варианта: масса отпрессованной заготовки – 75,8г, масса заготовки после обжига до 900°С – 70,5г, масса после графитации – 41,9г. Потери массы после графитации $70,5-41,9 = 28,6$ г. Изначальное содержание соли: $75,8 \times 35\% = 26,53$ г). Значит помимо всей соли, на стадии графитации деструкции подверглись и остальные компоненты.

Для определения физико-механических характеристик образцов были проведены испытания согласно методикам, использующихся в АО «НИИГрафит». На образцах были определены такие характеристики как плотность, пористость, зольность, удельное электросопротивление и прочность при сжатии. Результаты испытаний представлены в таблице 28.

Анализируя таблицу 28, стоит обратить внимание, что варианты 6,7, 8, 11,13 по плотности не соответствуют условиям пористой графитированной основе для силицирования (0,95-1,08 г/см³). Учитывая данные, полученные в главе 3, можно предположить, что после силицирования данные заготовки будут иметь низкие физико-механические свойства и высокое содержание фазы графита.

Показателям предела прочности при сжатии отвечают все образцы. А вот удельное электросопротивление оказалось завышенным в 9, 10 и 12 образцах.

Норме по зольности так же отвечают все заготовки. Исходя из этого, вариант, удовлетворяющий всем условиям – 5 (35 % соли-30 % пека).

Для анализа размеров пор заготовки, отвечающей всем сформулированным ранее требованиям, а именно заготовки под номером 5, был проведён микроскопический анализ шлифа этого варианта. На рисунке 42 приведены в сравнении фотография микроструктуры полученного материала и образца ПГ-50 производства ЧЭЗ. На данном рисунке видно, что микроструктуры шлифов обоих образцов очень похожи, исходя из чего можно предположить, что результаты силицирования этого варианта будут положительные.

По данным фотографиям было исследовано распределение пор по размерам, которое было рассчитано по сумме площадей, занимаемых порами определённого диаметра. Эти данные представлены на рисунке 43.

Таблица 28 - Физико-механические характеристики пористой графитовой
ОСНОВЫ

Вариант, №	d_k , г/см ³	$\sigma_{сж}$, Мпа	Уд. эл. сопр., мкОм.м	Пористость, %	Зольность, %
5	1.03	13.85	36,0	48,8	0,19
6	1,14	18.73	32,0	43,6	0,01
7	1,24	25,58	25,8	38,1	0,04
8	1.30	26.29	25,3	35,7	0,08
9	1,01	9.06	50,0	52,1	0,07
10	1,01	9,44	49,0	52,0	0,10
11	1.10	13,98	38,0	47,9	0,09
12	1,05	12,48	47,0	50,4	0,07
13	1,50	28,87	17,5	30	0,14
ПГ-50 ЧЭЗ	0,95-1,08	Не менее 7,8	Не более 40	50-57	Не более 0,6

Из данных гистограмм видно, что образец под номером 5 отвечает требованиям по микроструктуре, сформированным в первой части работы. А также наблюдается явное сходство с распределением пор по размерам в образцах, полученных в ЧЭЗ. Так, площадь, занимаемая порами диаметром более 50 мкм в первом образце равна 43,56%, а во втором образце – 41,82%. А пор с размерами от 10 до 25 мкм, затрудняющих силицирование – 20,73 и 21,41 % соответственно.

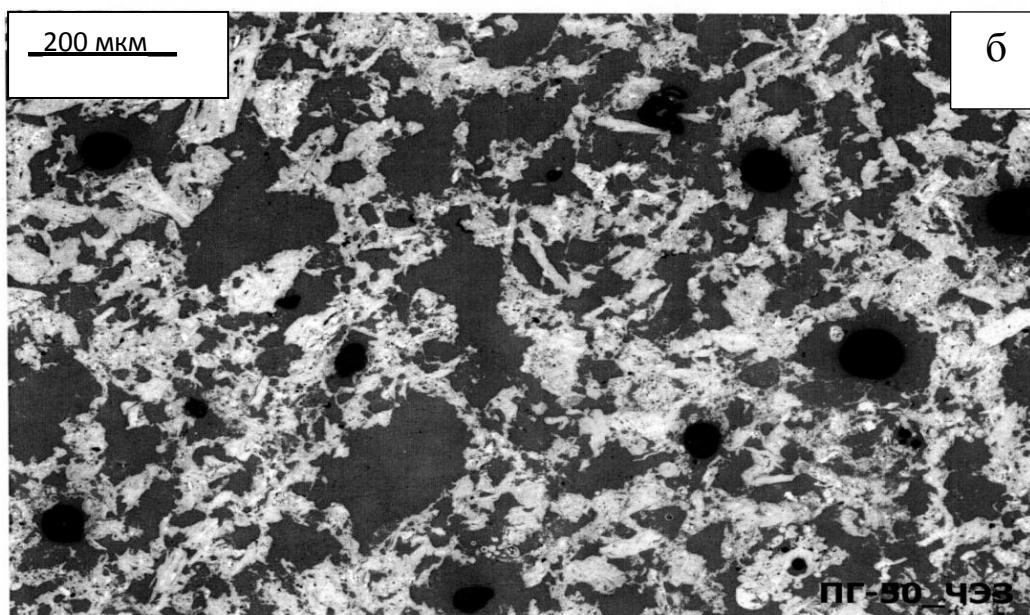
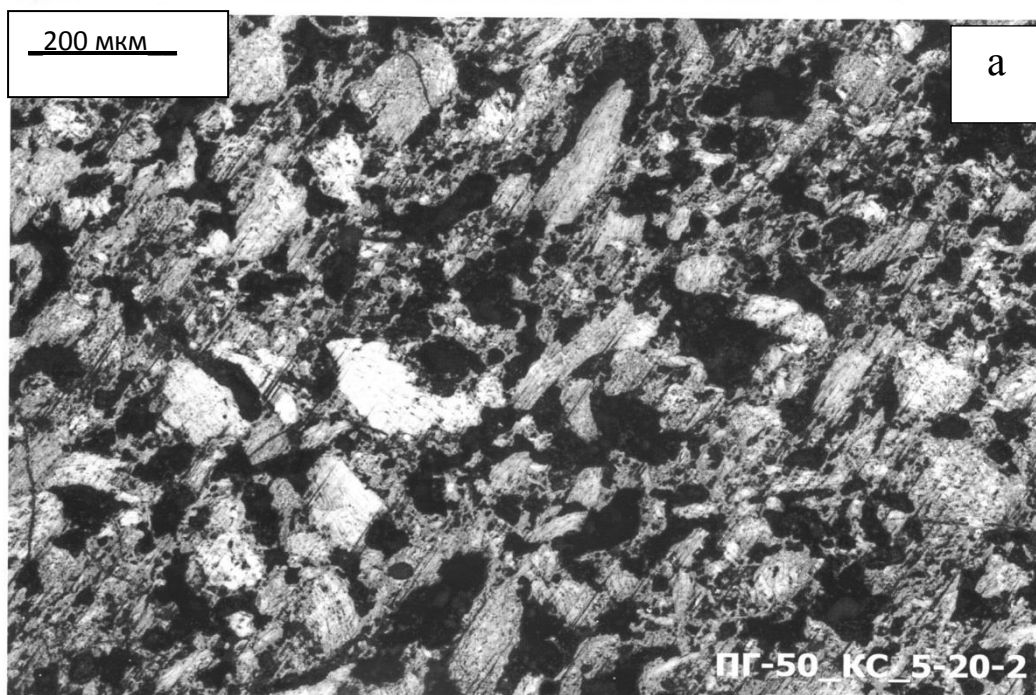


Рисунок 42 – Фотографии микроструктуры шлифов:

а – заготовки под номером 5;

б – ПГ-50 производства ЧЭЗ.

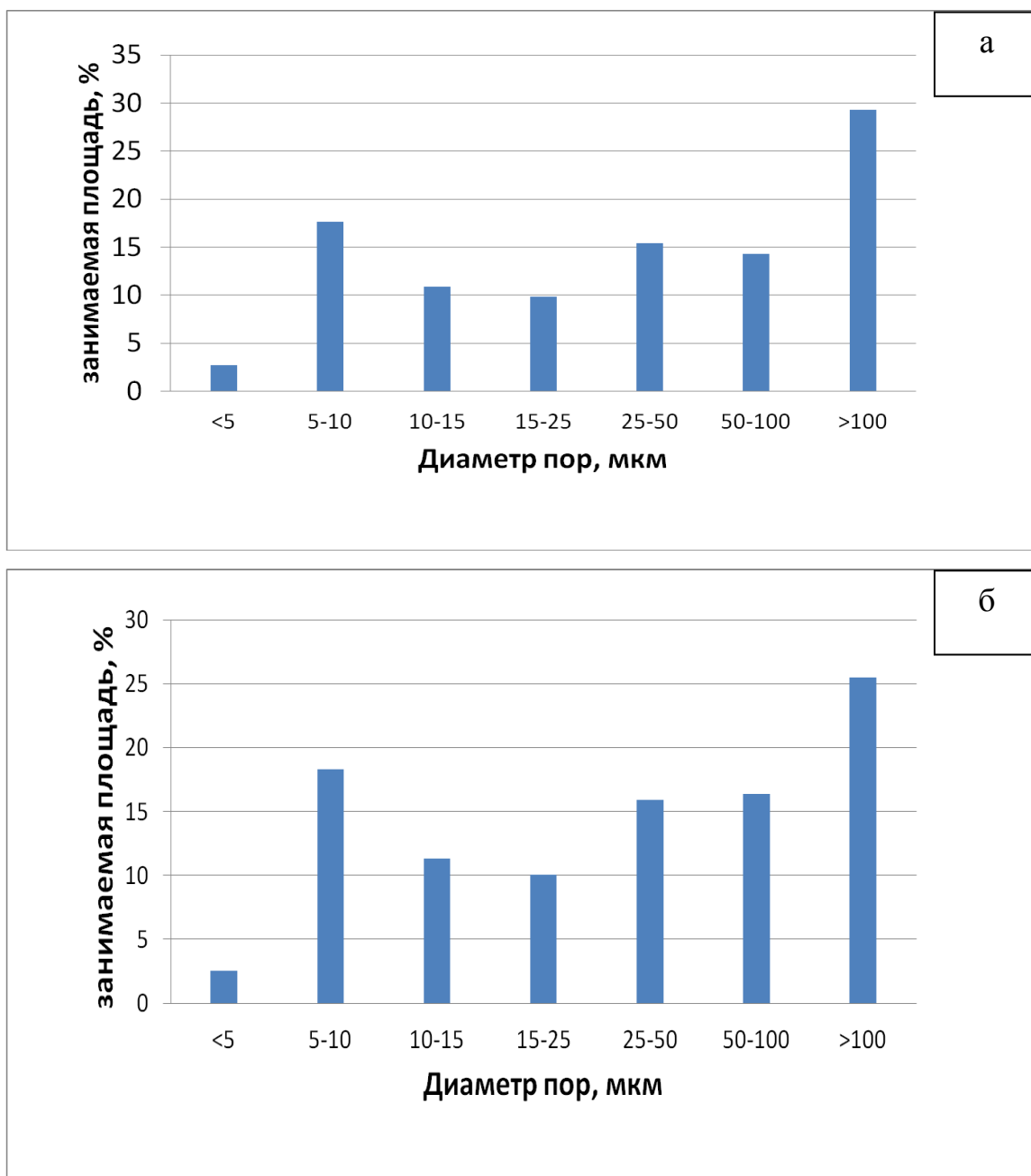


Рисунок 43 - Распределение пор по размерам, рассчитанное по площадям:

а – образец ПГ – 50, полученный на ЧЭЗ.

б – полученный в ходе работы образец № 5.

Для оценки качества полученных образцов было проведено силицирование в вакуумной печи всех прошедших термообработку заготовок. Рентгеновские снимки некоторых образцов, полученных нами после завершения данной операции, представлены на рисунке 44.

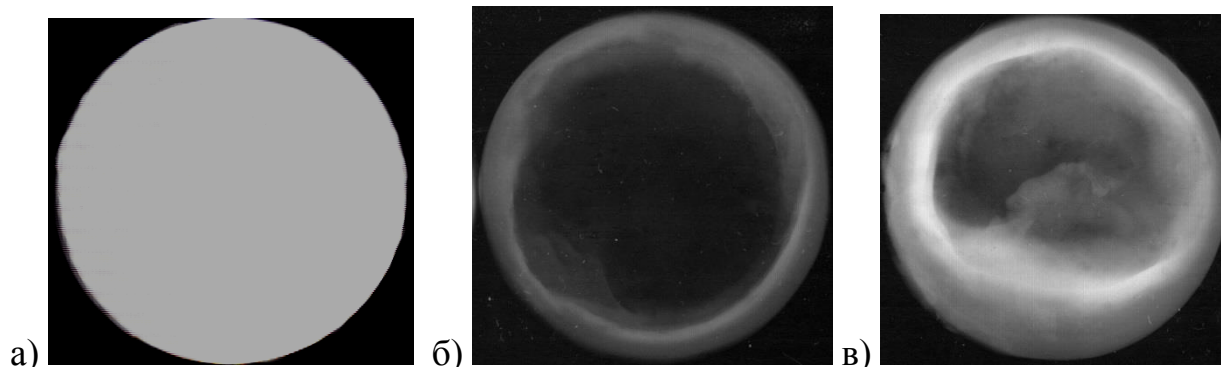


Рисунок 44 – Рентгеновская дефектоскопия некоторых силицированных заготовок

На данном рисунке чёрные зоны – зоны непрореагировавшего графита. Светло-серые зоны – зоны, где образовался карбид кремния. Белые зоны – зоны скопления элементарного кремния. Как видно из рисунка 44, образцы 44б и 44в пропитались плохо, диффузионный слой остановился, не пройдя вглубь заготовки. Образец под номером 44а пропитался полностью.

По стандартным методикам АО «НИИГрафит» были определены следующие свойства, указанные в таблице 29.

Таблица 29 - Свойства и фазовый состав силицированного графита, полученного по данной технологической схеме

Плотность, г/см ³		2,70
Фазовый состав образца, масс.%	SiC	66
	Si	25
	C	9
Предел прочности при сжатии, МПа		493

4.1.3 Технологическая схема получения пористой графитированной основы для силицирования на основе каменноугольного пека и пекового кокса (аналог графита ПГ-50)

На рисунке 45 приведена принципиальная схема получения пористой графитированной основы для силицирования. Особенностью данной технологии является использование новой сырьевой базы для получения графита. Использование связующего с $T_{\text{разм.}} = 141^{\circ}\text{C}$ позволило внедрить в данную

технологии стадию совместного вибропомола. Так же, стадия холодного прессования позволила значительно повысить экологичность процесса. Внедренная новая стадия термостабилизации, как показывают эксперименты, позволяет существенно снизить риск появления брака при термообработке.

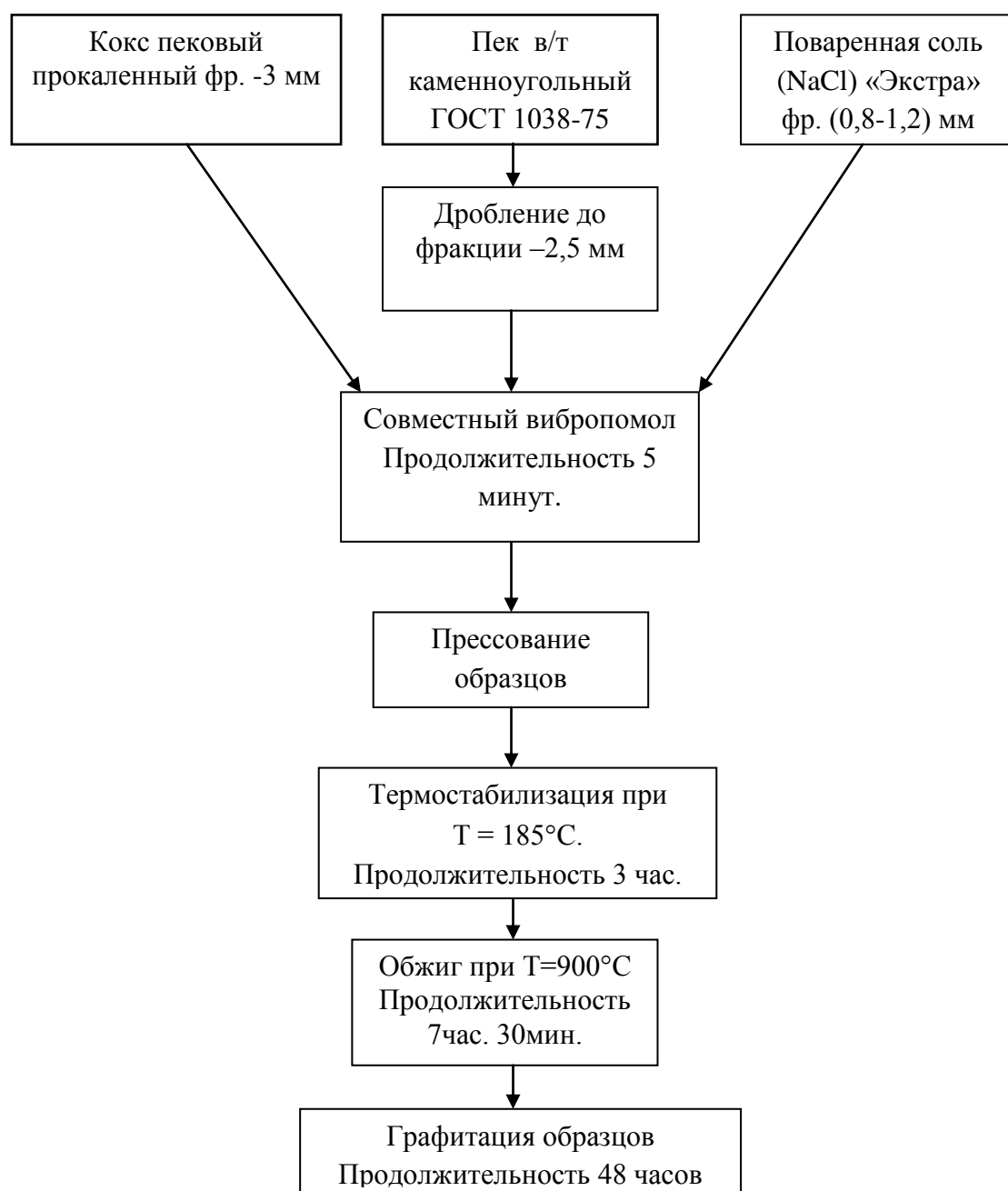


Рисунок 45 - Принципиальная схема получения графитовой основы для силицирования на новой сырьевой базе.

В результате проделанных экспериментов были установлены оптимальные параметры технологических процессов размола, прессования, а так же компонентный состав исходной шихты для получения пористой графитированной

основы для силицирования. Была внедрена новая стадия в технологическую схему получения данного материала, термостабилизация, которая позволила сократить вероятность отбраковки заготовок на последующих стадиях термообработки.

Были исследованы микрошлифы полученных заготовок и определены распределения пор по размерам методом оптической микроскопии. Сделан вывод о том, что на полноту пропитки оказывают положительный эффект транспортные поры с диаметром более 50 мкм. Более мелкие поры, с диаметром от 10 до 25 мкм, затрудняют прохождение кремния внутрь заготовки. Были исследованы физико-механические свойства всех образцов, прошедших стадии термообработки. Был получен вариант, который удовлетворял всем описанным ранее требованиям, предъявляемым к графитовой основе для силицирования, а так же обладал таким же распределением пор по размерам, и гранулометрическим составом, как образец, полученный на ЧЭЗ. Рентгеновская дефектоскопия данного варианта показал, что кремний полностью прошёл внутрь заготовки, определена его плотность, фазовый состав и предел прочности при сжатии.

4.2 Получение пористой основы для силицирования на основе искусственного графита и пульвербакелита.

4.2.1 Определения оптимального компонентного состава и технологических параметров процесса получения пористой основы для силицирования

Получение пористого графита для силицирования возможно так же проводить с использованием в качестве наполнителя уже графитированного материала. Данный метод позволяет сократить число технологических стадий получения материала за счет исключения стадии графитации, вследствие чего снизить затраты. Однако сложность этого метода заключается в том, что необходимо подобрать такие исходные материалы и технологические параметры, что бы добиться необходимой пористости и реакционной способности полученного материала по отношению к кремнию.

В качестве исходного материала наполнителя использовали измельчённый графит ГМЗ производства ООО «ГрафитЭл», Москва. В качестве связующего использовали пульвербакелит СФ-012А.

Исходный графит в виде брусков предварительно измельчался на щековой дробилке ДЩ 10×150. Прошедший через щековую дробилку графит просеивали через сито с диаметром отверстия 3мм. Фракцию (+3мм) возвращали на щековую дробилку для повторного дробления.

В главе 3 данной работы представлены выводы о том, что оптимальный размер пор в графитовой заготовке для силицирования составляет 80-120 мкм. Для получения узкой фракции графитированного наполнителя с максимально приближенным к этим данным гранулометрическим составом, а так же в целях упрощения технологии получения графитированной основы для силицирования, было использовано роторное измельчение.

Измельченный графит пропускали через роторную установку (с размером щелевых отверстий 0,5-1,0 мм). Гранулометрический состав графита после роторного измельчения определяли на установке Fritsch «Analysette-3». Полученные данные приведены в таблице 30.

После ротора на вибросите CISA BA 200N была отсеена фракция -50 мкм, что позволило получить гранулометрический состав наполнителя, близкий к необходимому (см. главу 3). Порошок графита смешивали с пульвербакелитом в высокочастотном истирателе совместно с десятью металлическими шарами, вместо штатной роликовой загрузки, в соотношении 84:16 (см. главу 3). Образцы прессовались в матрицу на гидравлическом прессе ПСУ-10, при удельном давлении 30 МПа. Диаметр образцов 30 мм. Данное давление выбрано в соответствии с приведенными в данной работе исследованиями по выбору оптимального давления прессования.

Термостабилизацию образцов проводили в сушильном (вакуумном) шкафу СНОЛ под нагрузкой 0,5-1,0 МПа. Данную стадию проводили в 4 этапа, как представлено в таблице 31. Остывшую матрицу с заготовкой распрессовывали на гидравлическом прессе ПСУ-10.

Таблица 30 - Гранулометрический состав измельченного графита

Фракция, мкм	Масс. %
+800	1
-800+315	4
-315+250	8
-250+80	45
-80+63	7
-63+50	8
-50	27

Таблица 31 - Стадии термостабилизации заготовок

Номер этапа	Название этапа	Время, час.
1	Нагрев до 1000С	1
2	Выдержка	1
3	Нагрев до 1800С	1
4	Выдержка	1

Полученные образцы проходили термообработку в печи СНОЛ 6/11В до температуры 900°С в течении 7 часов (2°С/мин) с изотермической выдержкой в течении 30 минут. После выгрузки образцы разбраковывались. Обожженные образцы должны отвечать следующим требованиям: образцы не должны иметь следов окисления; на поверхности образцов не допускаются обгары, трещины, вкрапления инородных материалов. Силицирование образцов проводили в вакуумной печи ЭВП-750 капельным методом при температуре 1600 °С.

На полученных образцах измеряли плотность, фазовый состав и прочностные характеристики, которые указаны в таблице 32.

Таблица 32 - Свойства силицированного графита, полученного с использованием роторного измельчения

Плотность, г/см ³		2,75
Фазовый состав образца, масс. %	SiC	73
	Si	19
	C	8
Прочность при сжатии, МПа		608

4.2.2 Технологическая схема получения пористой графитированной основы для силицирования на основе искусственного графита (аналог ПГ-50)

В результате проведенной работы был получен материал с высоким процентным содержанием фазы карбида кремния, и, соответственно, высокой плотностью и прочностью.

Использование роторного измельчения позволило значительно сократить количество стадий получения пористой основы для силицирования и упростить процесс. Однако технические параметры работы роторной установки, а так же размер и геометрия щели может быть доработана с целью получения более узкой фракции графита.

Использование графита в качестве наполнителя и пульвербакелита – в качестве пластификатора для получения пористой основы для силицирования позволило избежать стадии графитации образцов.

Были подтверждены данные, приведённые в главе 3 о необходимом фракционном составе и плотности исходной заготовки для силицирования.

На рисунке 46 представлена технологическая схема получения пористой основы для силицирования на основе искусственного графита. Использование большого количества наполнителя привело к необходимости включения в технологическую схему такого передела, как термостабилизация прессованных изделий под давлением.

Также по данной технологии были получены образцы силицированного графита с более высокими прочностными свойствами, плотностью и содержанием

фазы SiC. Это обусловлено использованием более узкой фракции наполнителя, максимально приближенной к необходимым размерам, за счет использования роторного измельчения.

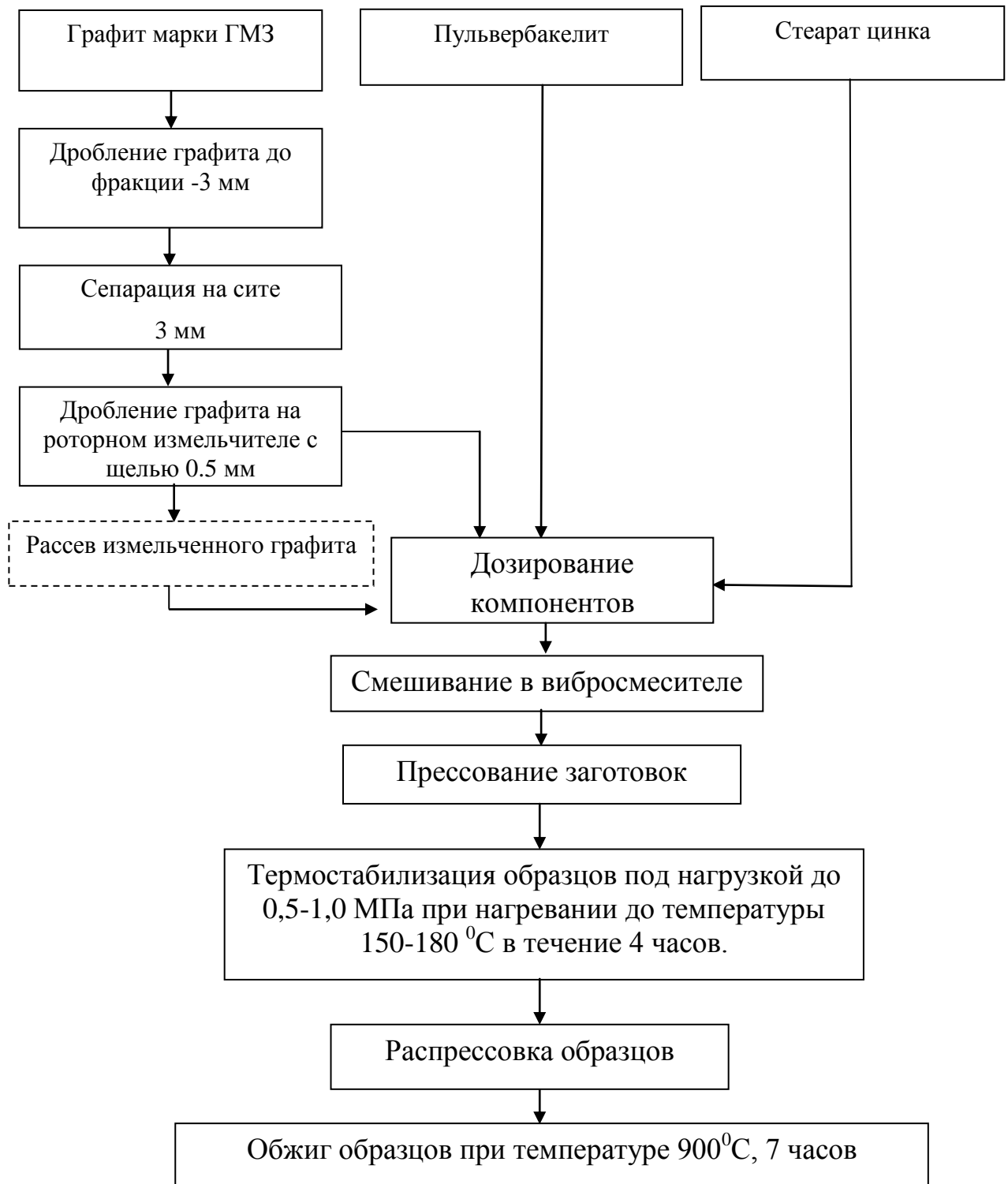


Рисунок 46 - Технологическая схема получения пористой основы для силицирования на основе искусственного графита.

ГЛАВА 5 ОПРОБОВАНИЕ ОПЫТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПО ТЕХНОЛОГИИ РСКК

5.1 Получение карбидкремниевой керамики по технологии РСКК

Для получения высокоплотного керамического карбидкремниевых материала необходимо, чтобы в составе исходной шихты было максимальное содержание первичного карбида кремния (см. главу 3). Частицы карбида кремния являются центрами кристаллизации вторичного карбида кремния, образующегося в процессе силицирования, что позволяет получать карбидкремниевую керамику с содержанием карбида кремния более 90 %. Для получения экспериментальных образцов карбидкремниевой керамики использовали стандартные сырьевые материалы, без какой-либо их дополнительной обработки. В качестве наполнителя использовали порошки α -SiC производства запорожского и волжского комбинатов, со средней крупностью частиц 30 мкм. Для получения нужной плотности и высокой прочности заготовки нам необходимо скрепить зёрна первичного карбида кремния, а так же обеспечить образование не менее 15 % вторичного карбида кремния [22]. Именно это количество необходимо, чтобы свободный объём, составляющий в полидисперсных порошках около 15 %, был заполнен матрицей [1]. Для этого необходимо, чтобы в составе заготовки углерод находился в достаточном количестве для образования карбида кремния [21]. Для образования вторичного кремния в процессе силицирования в качестве добавки использовали порошок искусственного графита марки ГМЗ, со средней крупностью частиц 25 мкм. В качестве связующего использовали фенольную смолу СФ-012А.

Для определения оптимального компонентного состава исходной шихты была опробована серия композиций, в которой варьировалось процентное массовое содержание первичного карбида кремния, связующего и искусственного графита. В таблице 33 представлены опробованные составы композиций.

Таблица 33 – Опробованные составы шихты.

№	SiC, масс. %	C масс. %	Связующее, масс. %
1	65	10	25
2	70	10	20
3	75	5	20
4	80	5	15
5	85	5	10
6	90	5	5

В качестве углеродной добавки использовался искусственный графит марки ГМЗ.

Для контроля среднего размера и функции распределения зёрен наполнителя (α -SiC) использовался лазерный дифрактометр Analysette-22 фирмы Fritch, с применением методики МИ 00200851-324-2009.

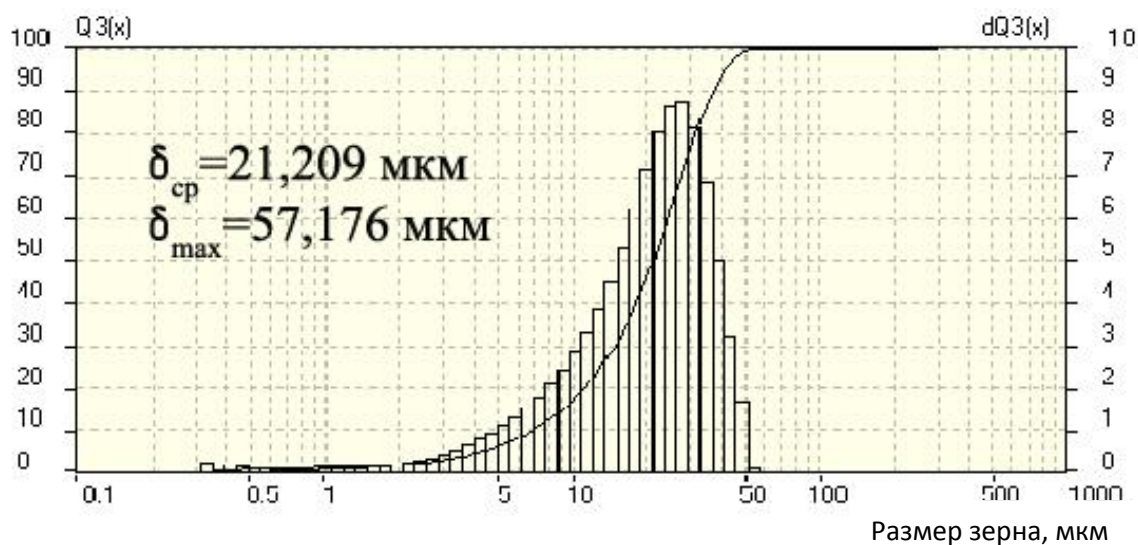


Рисунок 47 – Интегральная и дифференциальная функция распределения частиц по размерам для порошка SiC, использованного для получения экспериментальных образцов карбидкремниевой керамики.

В вибромельницу дозировали первичный карбид кремния, фенольную смолу и искусственный графит согласно приведенной выше таблице. Размол в вибромельнице СВМ-3 проводили в течение 10 минут с выгрузкой 5 минут.

Прессование заготовок проводилось на вертикальном гидравлическом прессе ПСУ-10 в необогреваемую пресс-форму. Заготовки прессовались при удельном давлении 30 МПа на вертикальном гидравлическом прессе ПСУ-10. Было отформовано по 3 образца диаметром 80 мм и высотой 20 мм по каждому варианту.

Термостабилизацию образцов проводить в сушильном (вакуумном) шкафу СНОЛ под давлением 700 кПа. Данная стадия проводится в 4 этапа, как представлено в таблице 34.

Таблица 34 - Стадии термостабилизации заготовок

Номер этапа	Название этапа	Время, час.
1	Нагрев до 100 ⁰ С	1
2	Выдержка	1
3	Нагрев до 180 ⁰ С	1
4	Выдержка	1

Обжиг заготовок проводился в восстановительной среде в электропечи СНОЛ. Процесс проводили в графитовой пересыпке для предохранения заготовок от окисления и деформации, а также для равномерного подвода тепла по всей поверхности заготовок.

Температурный режим обжиговой печи указан в таблице 35.

Таблица 35 - Температурный режим обжиговой печи

Температура, °С	Продолжительность нагрева, ч.
До 700	10 часов
До 900	2 часа
Итого:	12 часов

Заготовки после выгрузки отсортировывались по партиям прессования и разбраковывались по внешнему виду. Заготовки не должны иметь обгаров, трещин, прикоксовавшейся засыпки, сколов глубиной более 20 мм, не быть вспученными.

Силицирование заготовок расплавленным кремнием проводили при температуре 1600–1700°C в вакуумной печи ЭВП-750.

Для дальнейших исследований образцы разрезались алмазным инструментом на параллелепипеды нужных размеров, после чего шлифовались и полировались. На полученных образцах измерялась плотность, содержание фазы карбида кремния, а так же измерялись прочностные характеристики и динамический модуль упругости.

Некоторые свойства полученных композиций после силицирования приведены в таблице 36.

Таблица 36 – Свойства силицированных заготовок

Номер рецепта	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
1	Растрескивание				
2	90	2,90	1540	272	267
3	95	2,94	1863	300	349
4	96	2,97	1956	309	375
5	98	3,05	2235	319	404
6	Нет спекания				

Как видно из таблицы 36, образцы с большим содержанием связующего (более 20 масс.%) не прошли термообработку из-за избыточного газовыделения, имели трещины и вспучивания. Образцы с малым содержанием связующего (менее 10 масс.%) не прошли спекание. Из-за недостатка связующего образцы рассыпались при распрессовывании.

Образцы с большим содержанием карбида кремния в первоначальной шихте имели большую плотность и содержание SiC в итоговых образцах, что подтверждает данные главы 3. Также, образцы с большим содержанием карбида кремния, имели высокие физико-механические характеристики.

5.2 Технологическая схема получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК.

В результате данной серии экспериментов были получены образцы близкой к теоретической плотности, с содержанием фазы SiC до 98 масс.%. Был определен оптимальный компонентный состав шихты: 85 масс.% SiC, 5 масс.% C и 10 масс.% связующего (фенольной смолы СФ-012А). Предложена технологическая схема получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК, которая представлена на рисунке 48. Был использован мелкодисперсный наполнитель, со средним размером зерна 30 мкм. Высокое содержание мелкозернистого наполнителя обусловило трудноформуемость материала. В качестве решения поставленной задачи было предложено ввести стадию термостабилизации заготовок под давлением. Эти результаты подтверждают выводы, сделанные в главе 3, о необходимой плотности карбидкремниевых заготовок для силицирования. В результате были установлены основные параметры технологических процессов по предложенной технологической схеме при получении реакционносвязанного карбида кремния, состава, близкого к стехиометрическому.

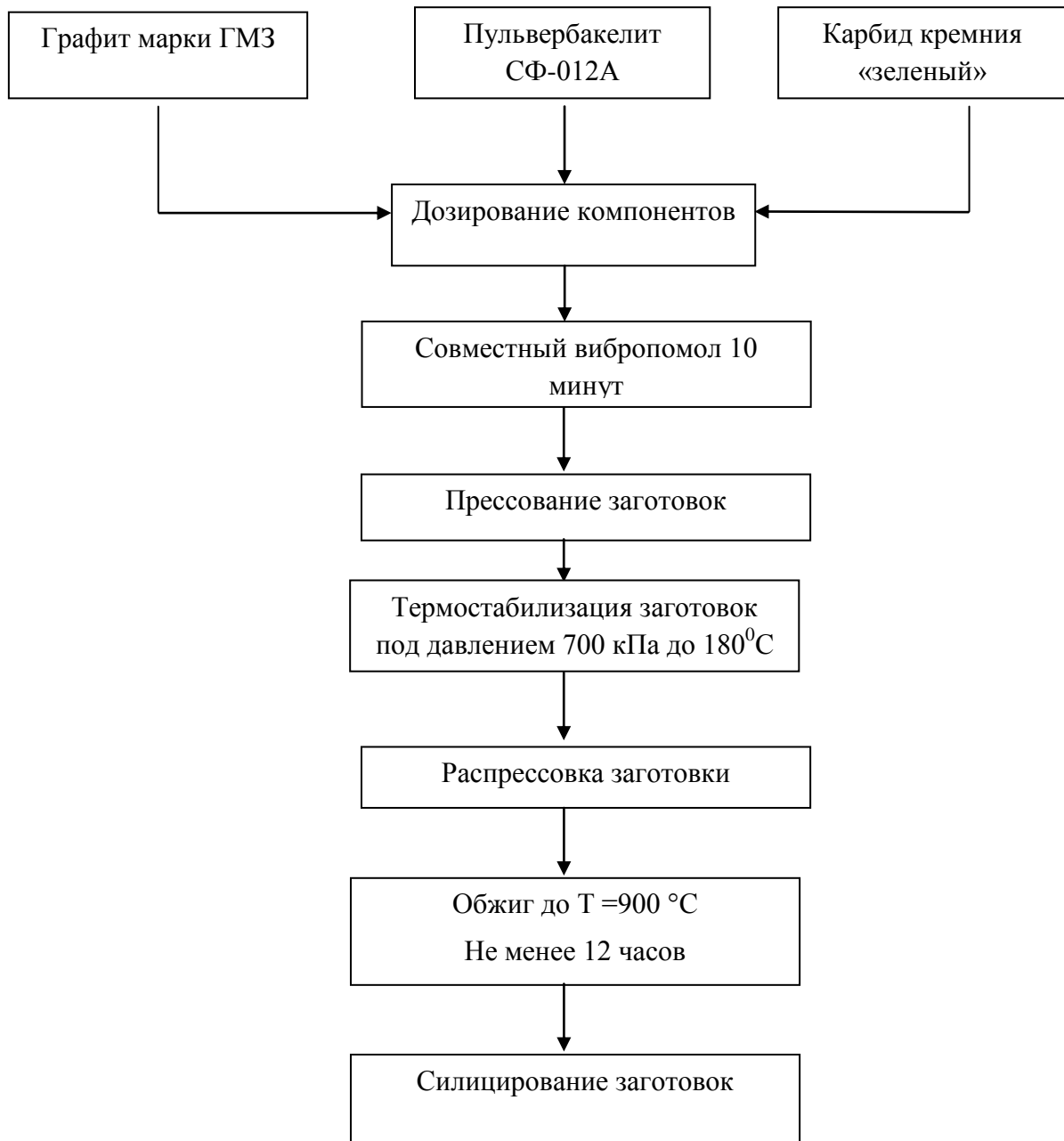


Рисунок 48 - Технологическая схема получения высокоплотной карбидкремниевой керамики.

ГЛАВА 6 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ ТОНКОСТЕННЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ ТРУБ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Как было показано в литературном обзоре, использование изделий из карбидкремниевых материалов в качестве заменителя радиационно-стойких сталей в атомной промышленности является общей тенденцией современного развития данной отрасли. Для получения материала и изделий с наилучшим комплексом свойств необходимо использовать высоконаполненную шихту с максимальным содержанием первичного карбида кремния (см. главу 3). Так же, снижение среднего размера частиц в конечном изделии приведет к увеличению однородности материала и, как следствие, росту его физико-химических свойств и радиационной стойкости.

Для получения изделия необходимой геометрии (труба с толщиной стенки 1 мм и наружным диаметром 10 мм) и малым средним размером зерна (менее 30 мкм), требуется решить комплекс технологических вопросов, а именно: определить рецептуру и компонентный состав шихты, выбрать метод смешения и определить технологические параметры данного процесса, выбрать оборудование для формования и определить оптимальные технологические параметры данного процесса, выбрать метод термообработки изделий, определить оптимальный режим термообработки.

6.1 Формования длинномерных изделий из керамики

Высокие показатели твердости и прочности высоконаполненных композитов на основе карбида кремния обуславливают значительную стоимость механической обработки изделий из этого материала. В связи с этим встал вопрос о возможности формования изделий сложной формы. Формование изделий из керамики возможно проводить различными способами: изостатической прессование, прессование в матрицу, метод литья под давлением и др. [68].

В данной работе решается задача получения длинномерных тонкостенных

труб из карбида кремния.

6.1.1 Основные принципы создания высоконаполненных керамических смесей для формования изделий сложной формы

Наиболее перспективными для формования изделий из технической керамики [69] являются методы, широко применяемые в переработке пластических масс: экструзия и литье под давлением. Основные требования, предъявляемые к процессам формования полимер-керамических смесей заключается в следующем: полимер-керамические смеси с содержанием полимерного связующего 10 -20 % (30 - 60 об.%), с низкой вязкостью расплава должны обеспечивать формование изделий сложной формы при широком интервале температур выгорания полимерного связующего и получение бездефектных изделий после спекания.

Большинство патентов по данной тематике [70-78] посвящено получению полимерного связующего с оптимальным соотношением реологических свойств, способностью к диспергированию порошка керамики и легкости выгорания. Необходимо отметить, что полимерное связующее представляет собой многокомпонентную систему. В ее состав входят полимеры (термопласты, реактопласты или их смеси), смазки, пластификаторы, диспергаторы, поверхностно-активные вещества, пептизаторы и другие функциональные добавки. Большинство термопластов и многие реактопласты уже запатентованы в качестве компонентов полимерного связующего. В настоящее время к достижениям в области формования относятся оптимизация состава или новые способы получения и переработки полимер-керамических систем.

Общей тенденцией является достижение максимального (80-90 %) содержания керамического наполнителя в изделии перед проведением операции силицирования. Однако для обеспечения формуемости в массу, помимо основного связующего, вводят значительное количество пластификатора (от 10 до 60 масс.%). К составу связующего предъявляются особые требования: оно должно обеспечить не только формуемость массы и получение качественных изделий, но и возможность полного разложения или удаления избытка пластификатора на стадии термообработки, без потери изделием формы. С этой целью используются

комбинированные связующие сложного состава, иногда содержащие до 4-х компонентов. Учитывая существующий на сегодняшний день ассортимент керамической продукции на основе SiC, технологии, по-видимому, отработаны достаточно полно. Совершенствование технических решений в этой области направлено в основном на достижение оптимальных составов и методов формования изделий [69].

Процесс, названный PIM (Powder Injection Molding) - порошковая технология литья под давлением, рассматривается как довольно новое направление, хотя первые литьевые машины строились в 1930-х годах и использовались для керамических порошков [54, 79-85]. В дополнение к термину PIM, в зарубежной литературе используются два других термина: MIM (Metal Injection Moulding) и CIM (Ceramic Injection Moulding) [54, 79-85]. С помощью этих технологий могут быть получены изделия сложной формы, причём геометрические размеры могут иметь высокую точность, в результате чего, практически не требуется финишной обработки. В результате, несмотря на высокую стоимость оборудования, PIM-технология становится экономически эффективной [54, 79-83, 86-102]. В последние годы получили развитие технологии «MicroCIM», направленные на массовый выпуск керамических изделий с размерами порядка 100 мкм [54, 79-83, 101, 102].

Сегодня приблизительно 330 компаний со всех континентов используют разновидности PIM-технологий. Более чем 70% компаний практикуют применения MIM-технологии. Приблизительно 5 % компаний производят смесь металлов, керамики и карбидов [87]. Остающаяся четверть имеют технологии CIM. Между 2006 и 2007 глобальный рост объема продаж в PIM составлял около 13 % в год [87]. На рисунке 49 приведены примеры керамических изделий различной формы, полученные по технологии PIM.

Рынок современных керамических продуктов непрерывно растет. Причина этой положительной тенденции объясняется в первую очередь уникальным профилем свойств керамических материалов. Следует ещё раз отметить, что

метод РИМ имеет преимущество перед другими методами формования изделий при максимальных тиражах изделий со сложной геометрией [70-79].

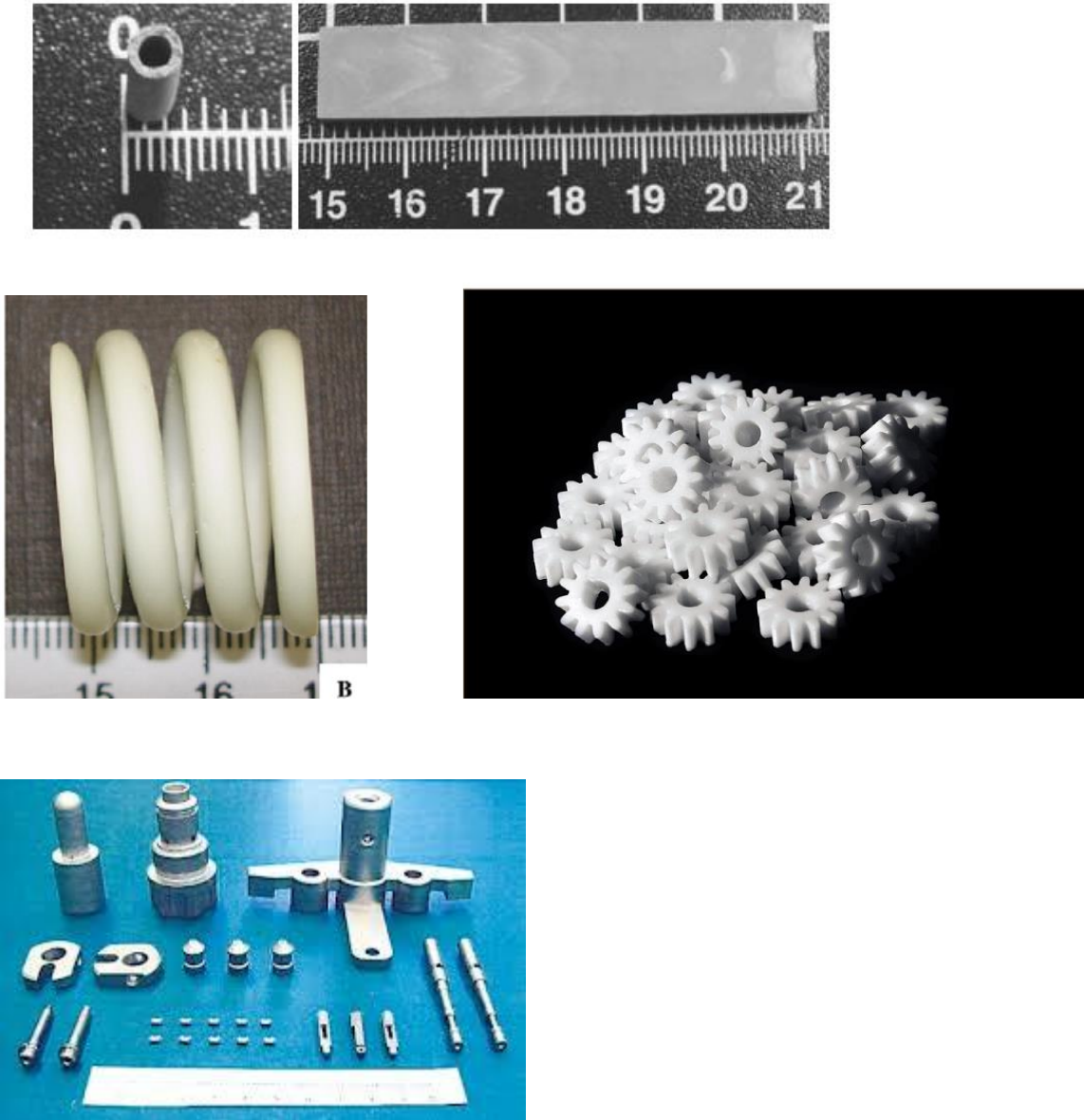


Рисунок 49 - Различные виды керамических изделий, полученные с применением РИМ технологии

Сущность технологии РИМ заключается в следующем (см. рисунок 50): исходные компоненты в виде порошков смешиваются со связующим, которое может быть смолой или полимером, затем к полученной смеси добавляют пластификатор, в роли которого чаще всего выступают термопластичные полимеры, парафины, стеараты или воски. Полученную композицию обычно гранулируют, однако её можно подать в виде смеси на экструзионное формование. Наполнение смеси (по основному наполнителю) обычно составляет

от 50 до 60 %. Температура формования изделий обычно находится в диапазоне температур от 100 до 200 °С. После остывания получают так называемые «зелёные» заготовки.

Затем следуют операции удаления связующего. Используются различные способы: экстракция связующего органическими растворителями, разложение связующего кислотами, или его термическое разложение, в некоторых случаях их комбинация.

После удаления избыточного связующего получается «коричневая» или «белая» заготовка (в зависимости от типа наполнителя). Эта заготовка подвергается термической обработке с целью спекания, после чего получается финишное изделие, обычно не требующее дальнейшей обработки.

Принципиальная схема технологического процесса получения керамики приведена на рисунке 50. В дополнение, на этом рисунке показаны основные контрольные операции. На стадии формования это пластические и реологические характеристики смеси. В дальнейшем контроль ограничивается взвешиванием деталей до и после проведения технологических операций, а также контролем внутренних трещин методом томографии.

В процессе разработки подобных технологических операций необходим анализ реологии используемой композиции. Пример анализа реологических характеристик дан на рисунке 51. Как видно из данных, приведённых на рисунке 51-а, реологические характеристики композиции с наполнением 60%, достаточно близки, вязкость композиции при этом минимальна в достаточно широком диапазоне температур. Однако при повышенном содержании наполнителя (см. рисунок 51-б), вязкость определяется уже температурой нагрева композиции.

На рисунке 52 даны примеры анализа потери массы различных связующих при термических процессах его удаления. На рисунке 52-а даны зависимости потери массы от типа удаляемого связующего. Очевидно, что базовой температурой операции следует считать 400°С. На рисунке 52-б приведена зависимость потери массы от связующего на основе смеси полипропилена и

стеарата от температуры обработки при 350 °С. Как видно, при таких температурах процесс может занимать время от 1,5 до 5 часов.

Представленные на рисунках 51 и 52 данные указывают на специфичность процесса и требований к оборудованию для термического удаления избытка связующего.

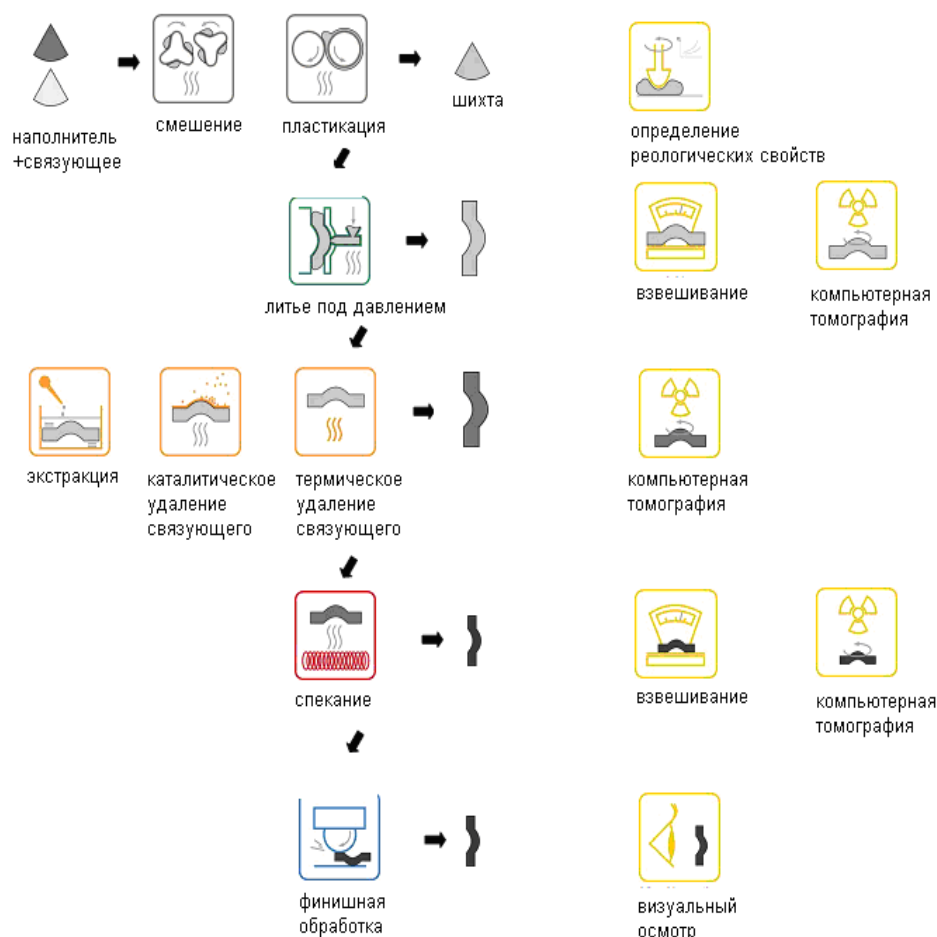


Рисунок 50 – Принципиальная схема основных технологических операций и операций контроля при получении керамики методом литья под давлением.

Большинство производящихся термощкафов предназначено для работы при температурах до 300 °С, что, как видно из данных представленных на рисунке 51, недостаточно для осуществления процесса. Возможно, что из-за этого более правильно рассматривать необходимость проведения процесса на более дорогом, но в то же время более универсальном оборудовании - вакуумно компрессионных печах.

Следует отметить, что в рассмотренной литературе практически отсутствуют сведения об используемом оборудовании. Тем не менее, основные закономерности процесса формования и удаления избытка связующего известны.

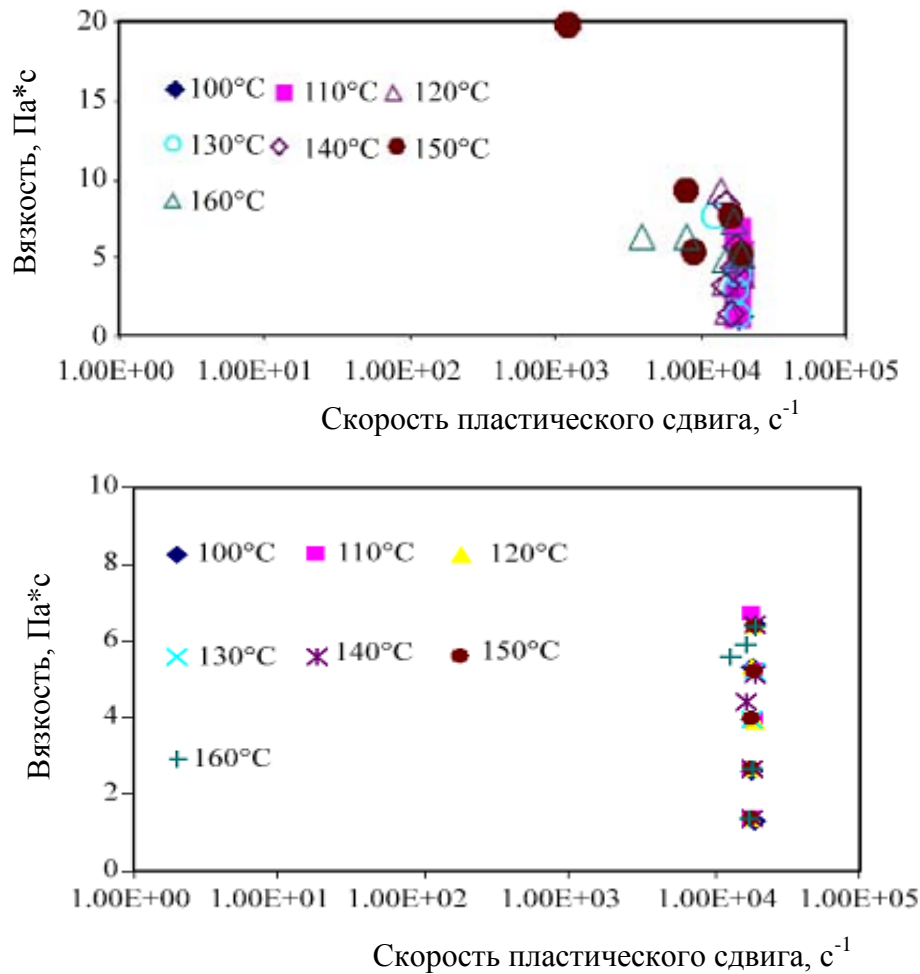


Рисунок 51 - Зависимость вязкости композиции от скорости пластического сдвига при температурах от 100 до 160 °С [90]

- a*- объёмное содержание Al₂O₃ в композиции - 60 %;
- b*- объёмное содержание Al₂O₃ в композиции - 65 %.

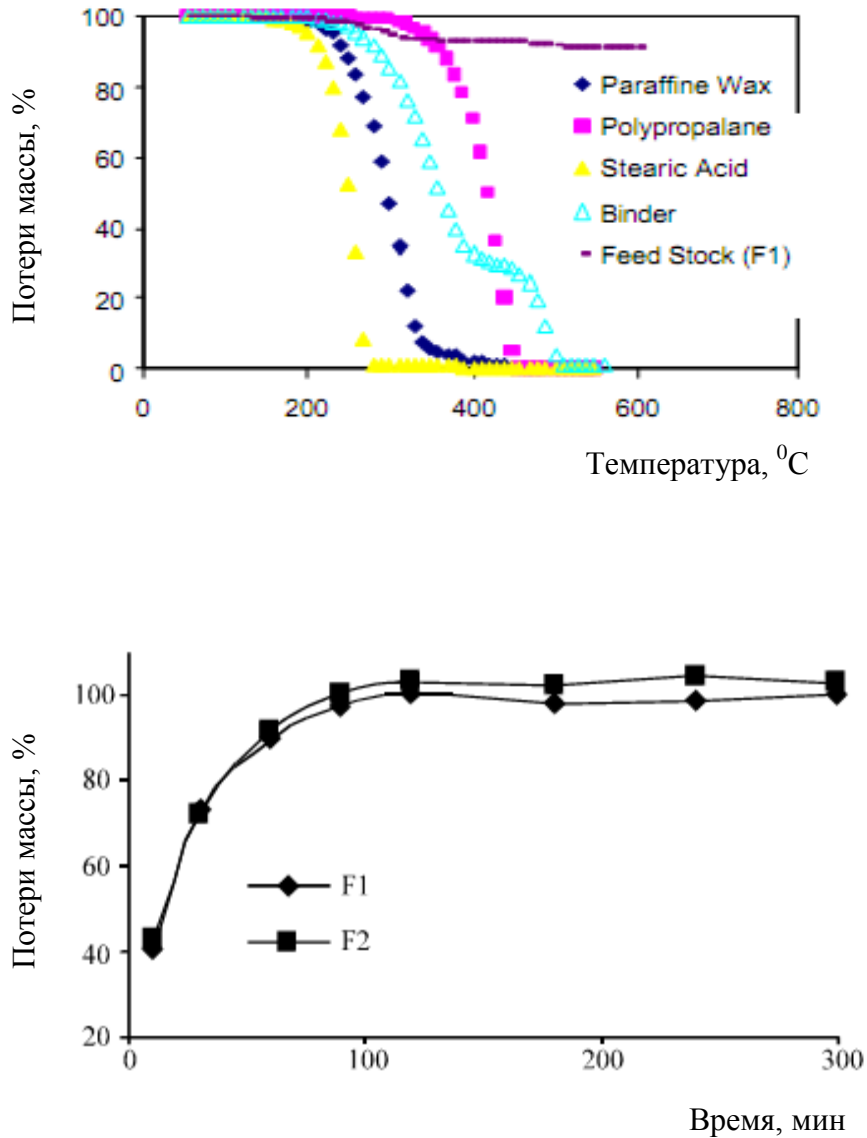


Рисунок 52 - Потери массы различных пластификаторов от условий термообработки в вакуумно-термическом процессе частичного удаления связующего:

a- зависимость потери массы от температуры обработки для различных пластификаторов [90];

b- зависимость потери массы от времени выдержки при 350 °C для композиции полипропилен - стеарат натрия при объёмном содержании наполнителя 60-65% [91].

6.2 Обработка технологии получения тонкостенных длинномерных труб

6.2.1 Определение оптимального компонентного состава шихты и метода смешения

В данной работе в качестве основного наполнителя использовали α -SiC различного гранулометрического состава: марки М7, со средним размером зерна 3,0 мкм, и М40, со средним размером зерна 30,0 мкм, ГОСТ 3647-80. Гранулометрический состав обоих наполнителей более подробно представлен на рисунке 53.

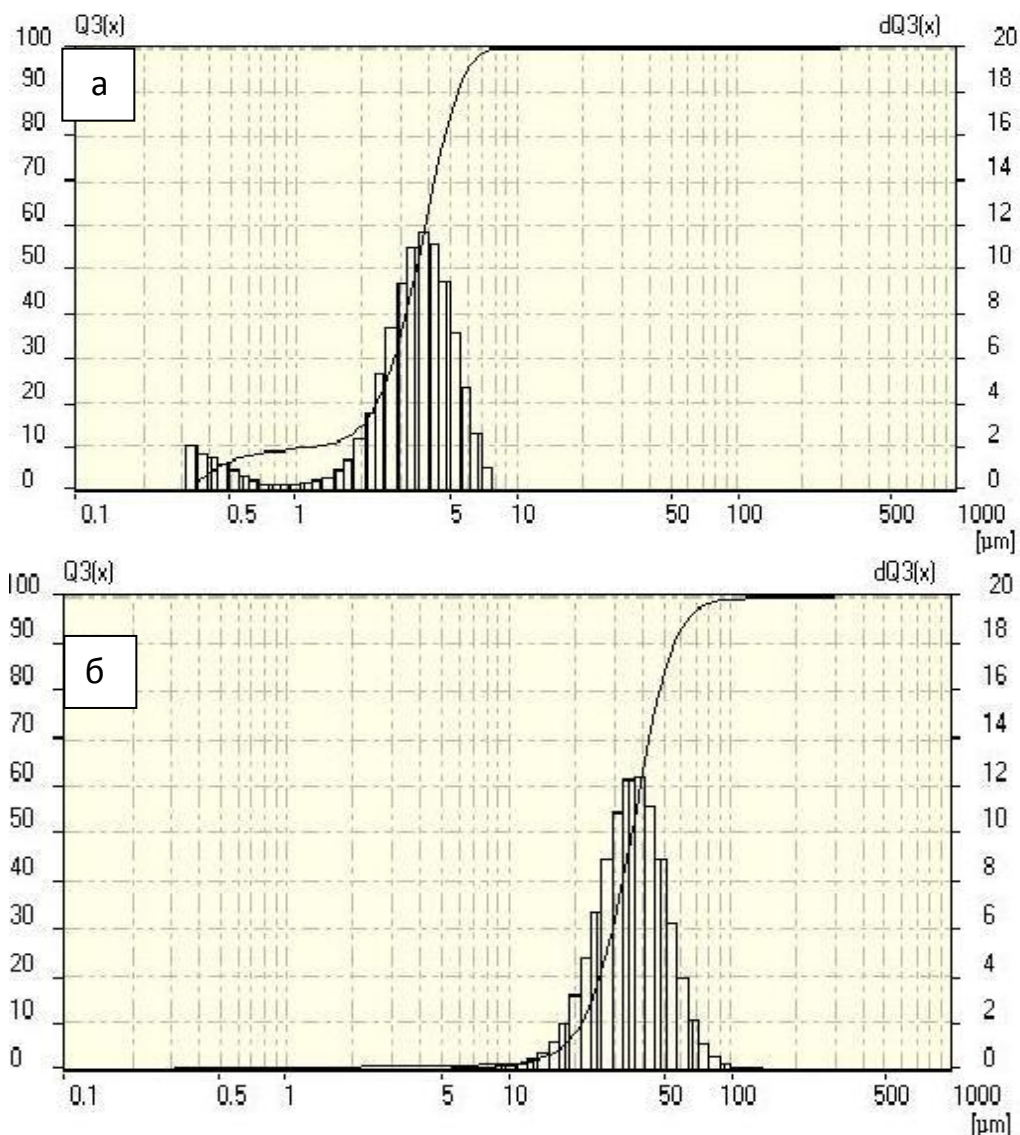


Рисунок 53 – Интегральный и дифференциальный графики распределения размеров частиц в исходном порошке карбида кремния

а – средний размер зерна 3,0 мкм; б – средний размер зерна 30,0 мкм.

В качестве связующего использовали пульвербакелит СФ-012А, смолу фенолформальдегидную твердую СФ-015 и высокотемпературный каменноугольный пек.

В качестве углеродной добавки использовали искусственный графит марки ГМЗ. Данный порошок отличался от стандартных пониженным содержанием посторонних примесей.

В качестве пластификаторов использовали различные компоненты: парафин, стеарин, стеарат цинка, этиловый спирт (экстра), глицерин, полистирол. К пластификаторам предъявлялись 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.

Для конечной операции - силицирования использовали металлический кремний КР-0.

В соответствии с результатами компьютерного моделирования, приведёнными в главе 3, экспериментальные образцы готовились на основе базовой шихты, содержащей смесь до 85% по массе SiC, 10-30% термореактивной фенольной смолы и 0-10 масс.% - графита. В качестве аддитива, для снижения адгезии смеси по отношению к металлу, к смеси было добавлено небольшое количество (1,0-1,5 масс.%) стеарата цинка. Компоненты подвергались совместному вибропомолу в вибромельнице СВМ-3 (10 минут размол, 5 минут выгрузка).

Для выбора наилучшего пластификатора была поставлена серия опытов по смешению и формованию шихты. Смешение базовой шихты с пластификатором осуществляли несколькими способами:

- совместный вибропомол в шаровой мельнице;
- смешение в вибрационном истирателе;
- ручное перемешиванием при нагреве;
- использовался Y-образный смеситель ERWEKA.

Для придания пластичности в шихту добавляли различные пластификаторы, указанные выше.

В таблице 37 приведены различные варианты формовочной массы, использованной в экспериментах.

Таблица 37 – Опробованные варианты формовочной массы

№	Пластификатор	Процентное содержание пластификатора, масс. %	Способность к формованию	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

Как видно из таблицы 37, 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 оценивалась 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.

Выбор метода смешения зависел от природы связующего и пластификатора. Но, как видно из таблицы 37, при одинаковом составе шихты (образцы 2 и 3), образцы, получаемые с использованием Y-образного смесителя ERWEKA (образец 3), имели значительно большую однородность, чем образцы, получаемые при использовании вибрационного истирателя на последней стадии (образец 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. В ходе работы был сделан вывод, что параметры размола и размольное оборудование должно быть подобрано индивидуально под каждую шихту. Учитывая, что параметры однородности шихты принципиально важны для достижения качественного формования, необходимо иметь качественное специализированное оборудование, предназначенное для получения, как сухих, так и пластичных смесей.

6.2.2 Формование тонкостенных труб

Для формования трубчатых образцов использовалось оборудование 3-х типов:

- горизонтальный шранг-пресс ШП-01;
- вертикальный гидравлический пресс ПСУ-10 с матрицей особой конструкции;
- одношнековый экструдер Э 32-35.

При использовании вертикального гидравлического прессы возникла проблема с возможностью плавной подачи давления, что приводило к разрывам в трубках. Этот результат также указывает на необходимость предъявления высоких требований к гидравлической системе, если она будет использоваться в технологии получения тонкостенных карбидкремниевых труб.

На горизонтальном шранг-прессе были получены относительно удачные результаты. Однако здесь также следует отметить, что возникающие усилия неоднократно приводили к выходу из строя деталей механического привода

шпанг-пресса – подшипники и даже зубчатые шестерни мотор-редуктора неоднократно заменялись в процессе выполнения работы. Так же наличие только одной зоны нагрева существенно затрудняет проведение процесса формования. В тоже время, использование данного оборудования позволило изучить зависимость усилия при формовании образцов труб от температуры процесса. Давление, необходимое для формования труб на основе шихты с высокотемпературным пеком было значительно выше, чем давление формования труб на основе шихты с фенольной смолой в качестве связующего. В связи с этим было принято решение отказаться от формования изделий из данной шихты на экструдере. Температурная зависимость давления формования труб из шихты с фенольными смолами (СФ-012А и СФ-015) в качестве пластификатора представлена на рисунке 54.

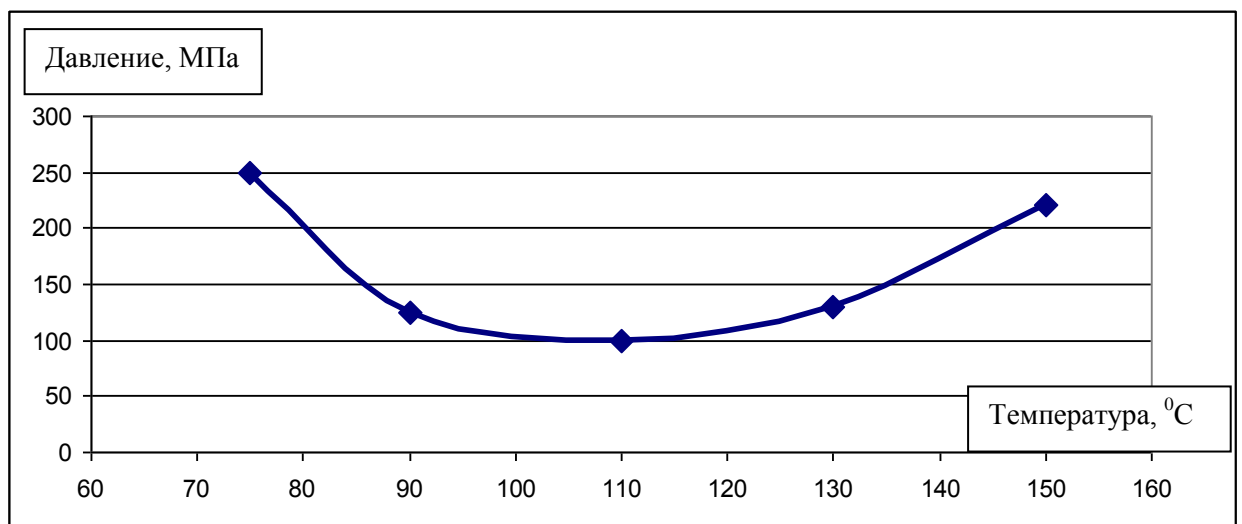


Рисунок 54 – Температурная зависимость давления формования труб

Как видно из данного графика, в интервале температур 75-90⁰С, шихта обладает высокой вязкостью за счет того, что связующее при данной температуре плавится медленно. При нагреве вплоть до 110⁰С, давление прессования, а значит и вязкость шихты падает. При дальнейшем нагреве давление формования растет в связи с тем, что начинают преобладать процессы полимеризации связующего. Следовательно, оптимальным температурным интервалом формования, был выбран температурный интервал 95 - 115⁰С.

При использовании экструдера возникла проблема конструкционного характера – недостатка мощности на валу экструдера при минимальных зазорах между шнеком и корпусом экструдера. Формовочная масса не всегда могла пройти всю длину шнека, так как на завершающей стадии процесса, когда масса находилась на выходе экструдера, происходило аварийное отключение двигателя из-за возникающей перегрузки. Поэтому возникла необходимость определения оптимальных температур на каждой зоне экструдера. 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).

Данное распределение представлено на рисунке 55.

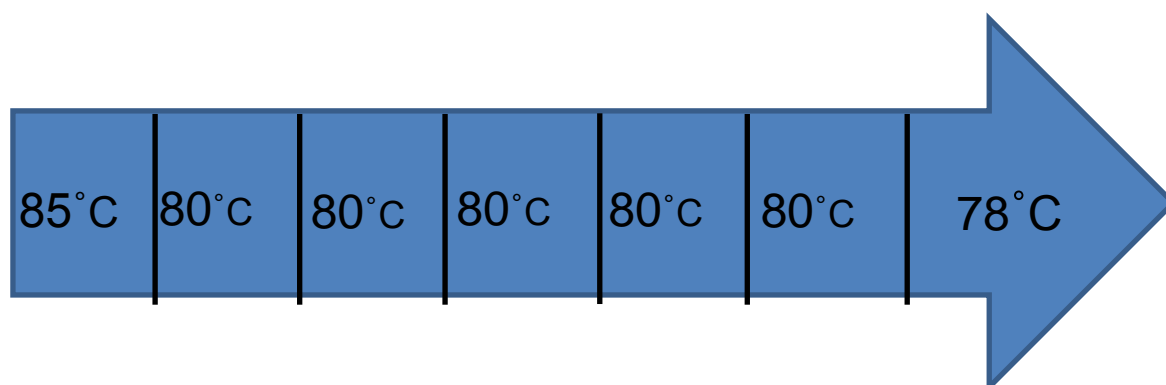


Рисунок 55 - Распределение температур по зонам экструдера.

Как показано на рисунке 55, на входе в экструдер устанавливалась максимально возможная температура, 85⁰С. Это делалось с целью предельно быстрого прогрева шихты и придания ей пластичности. На выходе же наоборот – температура снижалась до 78⁰С для того, что бы выходящее изделие имело минимальную пластичность и не деформировалось.

Более сложная конструкция трубной головки значительно снизила возможность формования труб с разнотолщинностью по диаметру. Так же существенное преимущество использования экструдера для формования перед формованием на шранг-прессе заключалось в дополнительном перемешивании

шихты во время формования. Так как к однородности шихты предъявляются очень высокие требования, а большое количество зон нагрева существенно расширяет технологические возможности при формовании изделий сложной формы, процесс формования на экструдере был выбран как наиболее перспективный. На рисунке 56 представлены фотографии возможных вариантов брака при формовании.



Рисунок 56 – Формованные изделия:

а,б – брак из-за неоднородности смешивания массы (оценка однородности 3);

в – брак из-за неоднородности смешивания и отсутствия перемешивания при формовании на шранг-прессе;

г – нормальное формование (оценка однородности 5).

В результате экспериментов были получены образцы труб длиной более 1 метра, как представлено на рисунке 57.



Рисунок 57 - Образцы формованных труб.

На основании полученных данных было принято решение дальнейшие эксперименты продолжать с использованием в качестве пластификатора стеарата цинка. Шихта, полученная с добавлением данного материала, получалась однородной, легко смешивалась и имела наименьшую вязкость при прессовании.

6.2.3 Термообработка и силицирование образцов

Для подбора режимов термообработки было проведено исследование на предмет убыли массы методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F1 Jupiter трех образцов (связующее, пластификатор, 1 вариант шихты).

Графики, с полученными в результате этих измерений данными, представлены на рисунке 58.

Как видно из рисунка 58, до температуры 300 °С, потери массы всех компонентов формовочной массы – незначительные. В интервале температур 330-420°С происходит практически полное удаление пластификатора. В интервале температур 300–700°С происходит коксование связующего, после чего остается 60 масс.% коксового остатка. Все эти процессы приводят к тому, что при термообработке до 900°С, шихта, состоящая из базовой шихты и 10 масс.%

пластификатора, теряет порядка 18 масс.%. Следовательно, основное газовыделение и образование пузырей, нужно ожидать в интервале температур 330-500⁰С.

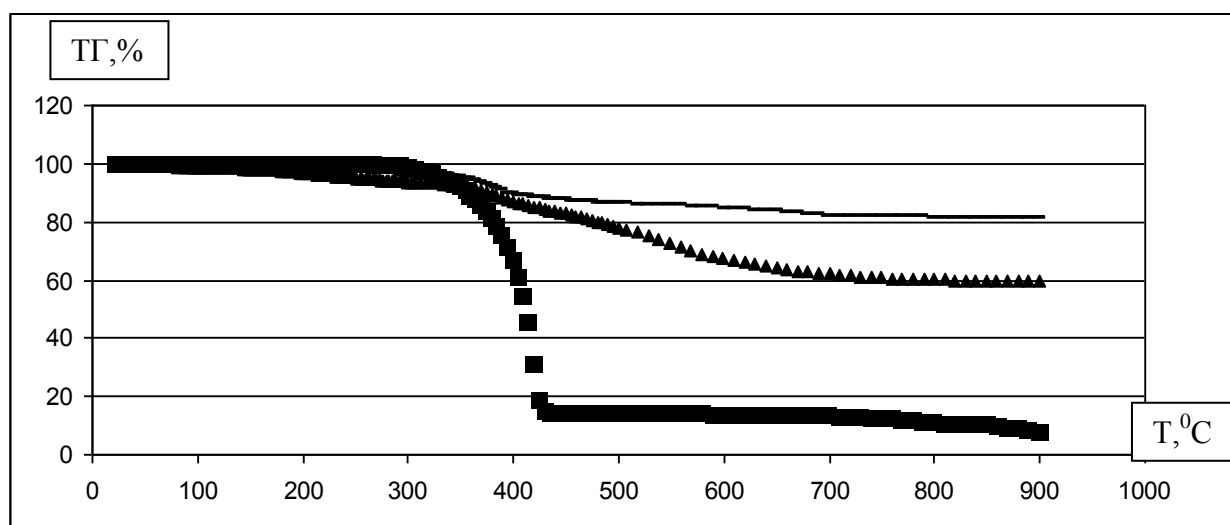


Рисунок 58 – Термогравиметрический анализ образцов:

■ – пластификатор;

▲ – связующее;

— – шихты.

Базовая шихта готовилась на основе карбида кремния с различным гранулометрическим составом, как указано в главе 6.2.1. На стадиях смешения и формования обе формовочные массы вели себя идентично. Однако на стадии термообработки были выявлены существенные различия.

Термообработка сформованных труб проводилась в стандартных печах СНОЛ в восстановительной среде до 500⁰С со скоростью 8⁰С/час.

При термообработке труб, полученных на основе более крупнозернистого карбида кремния, сложностей не возникало. Все образцы проходили термообработку без признаков брака. При термообработке труб, полученных на основе карбида кремния со средним размером зерна порядка 3,0 мкм, образцы вспучивались, теряли форму, трескались (см. рис. 59а).

Было принято решение провести термообработку данных изделий ещё двумя способами:

1. Термообработка под вакуумом в вакуумном шкафу Vacuum Oven DZF-6051 до 200⁰С. Вакуум - 1-2 мм.рт.ст.

а) со скоростью 10⁰С/час, выдержка 4 часа.

б) со скоростью 100⁰С/час, выдержка 4 часа.

2. Термообработка под давлением инертного газа в газостате АНРТ 6501 до температуры 900⁰С

а) со скоростью 80⁰С/час до температуры 250⁰С;

б) со скоростью 40⁰С/час в интервале температур 250-500⁰С;

в) со скоростью 80⁰С/час в интервале температур 500-900⁰С.

Давление инертного газа – 20 МПа.

Особенностью термообработки под вакуумом являлась интенсификация газовыделения до потери пластичности связующего, что приводило к возникновению на поверхности изделия большого количества мелких пузырей и отбраковыванию всей партии труб. При обработке образцов под вакуумом до 200⁰С со скоростью 10⁰С/час все образцы потеряли форму и сплющились (см. рис. 59б), а при более высокой скорости термообработки – образцы сохранили форму, однако на всей внешней и внутренней поверхности изделий появились мелкие пузыри (см. рис. 59в). При использовании фенольного связующего без отвердителя (фенолформальдегидная смола СФ-015), интенсивность газовыделения значительно снижалась. Поэтому для дальнейших экспериментов использовалась только фенольная смола СФ-015. Однако полностью избежать вспучивания образцов при подобных режимах не удалось. Фотографии образцов изделий, полученных с использованием фенольной смолы СФ-015 в качестве связующего, после термообработки при атмосферном давлении и под вакуумом представлены на рисунке 59.

После обработки под давлением инертного газа до 500⁰С, все образцы сохранили свою форму и вид (см. рис. 59г).

Окончательную термообработку изделий до температуры 900⁰С проводили в печах типа СНОЛ в защитной среде в специальной углеродосодержащей пересыпке. Скорость нагрева составляла 75⁰С/час.

Силицирование образцов труб проводили методом орошения в вакуумных печах типа ЭВП-750 по стандартным режимам, разработанным отделом углеродных карбид-кремниевых материалов АО «НИИграфит».

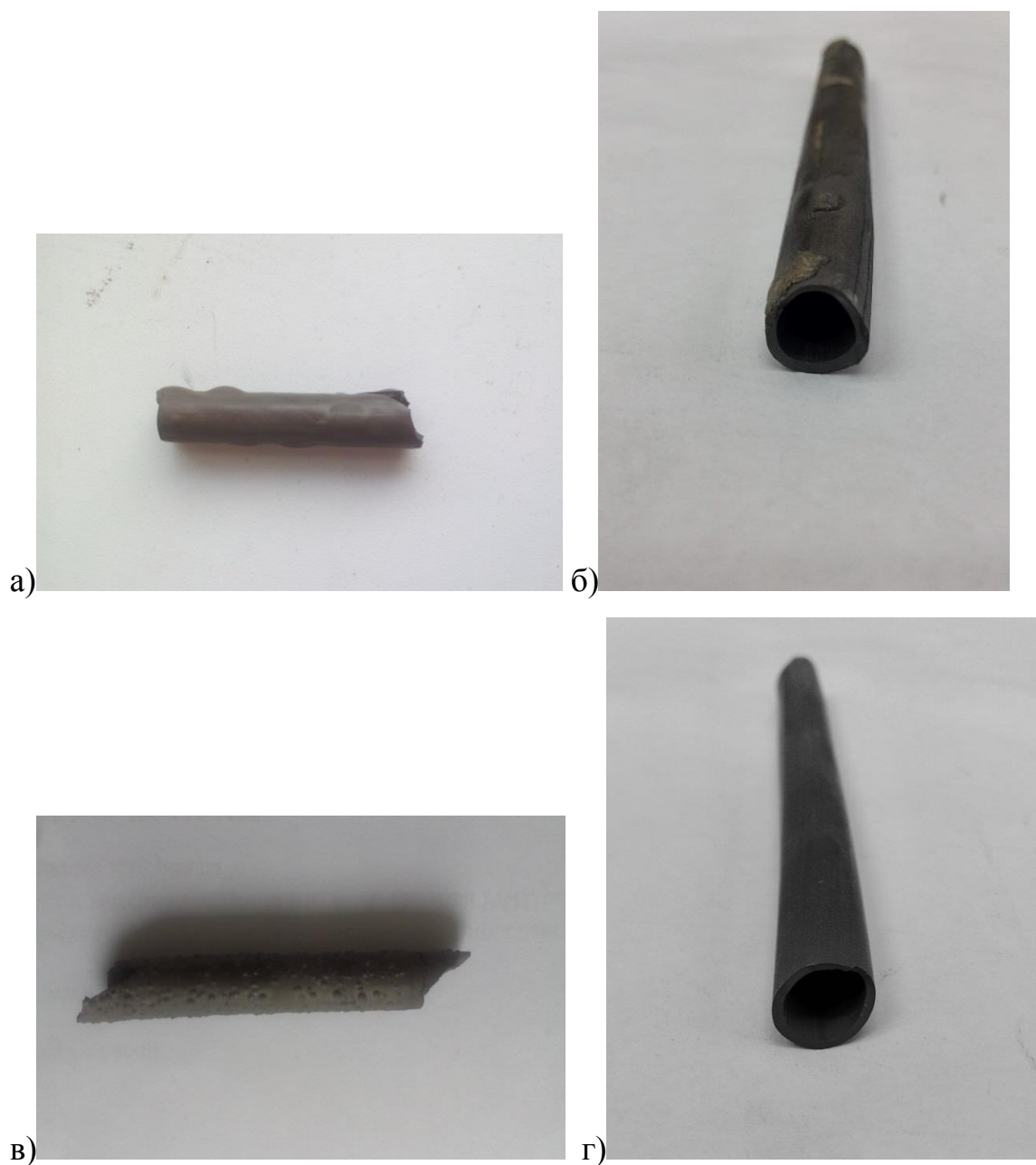


Рисунок 59 - Образцы, прошедшие термообработку: а – до 500°C при атмосферном давлении; б – под вакуумом со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{час}$; в – под вакуумом со скоростью нагрева $100^{\circ}\text{C}/\text{час}$; г – под давлением инертного газа до 500°C .

Использование данной шихты позволило минимизировать размерные усадки изделий. Так, усадки по диаметру после термообработки до 900°C составляли 2,9%, а после силицирования – 3,6%.

6.2.4 Исследование фазового состава и микроструктуры карбидкремниевых труб

Фазовый состав полученных образцов определяли 2-мя методами: методом мокрой химии и методом количественного рентгенофазового анализа.

Метод количественного рентгенофазового анализа позволяет определить соотношение компонентов в исследуемом образце. Преимуществом рентгенофазового анализа, перед методом «мокрой химии», является возможность изучения некоторых структурных особенностей фаз, таких как, модификация, параметры ячейки, размеры кристаллитов и т. д.

Для проведения рентгенофазового анализа образцы труб после силицирования размалывались в вибрационном истирателе до порошкообразного состояния. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на порошковом дифрактометре D8 Advance ("Bruker AXS GmbH", Германия).

В результате работы были получены образцы с содержанием фазы карбида кремния по массе – до 93%, фазы Si – до 7% и не содержащие свободного углерода в своем составе.

Для исследования микроструктуры полученных образцов на электронном микроскопе Hitachi TM3000 была сделана серия снимков поверхности скола трубы при различном увеличении. Данные снимки представлены на рисунке 60.

Анализ данного рисунка показал, что снижение среднего размера зерна наполнителя с 30,0 мкм до 3,0 мкм привело к значительному улучшению в части однородности.

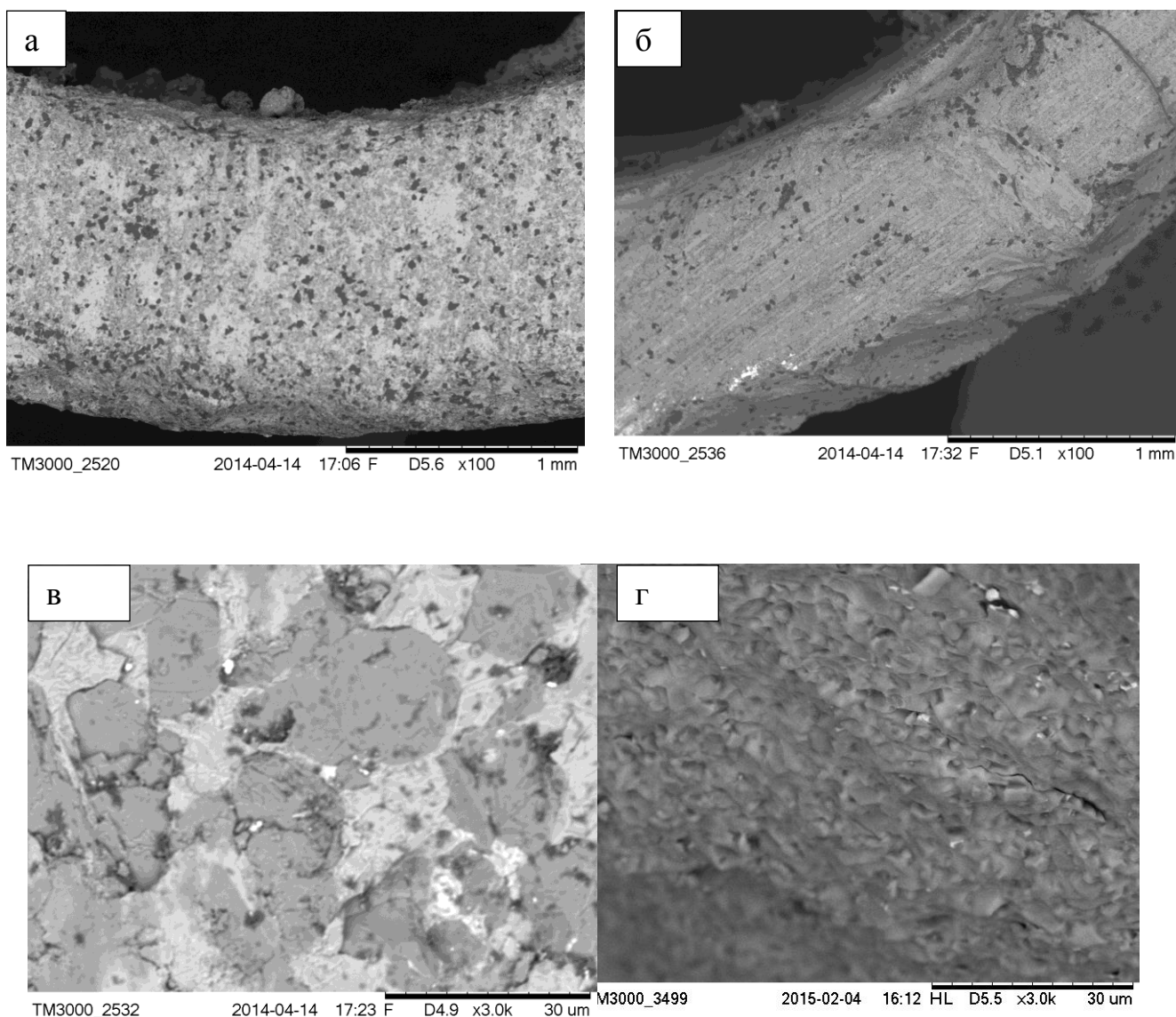


Рисунок 60 – Фотографии микроструктуры поверхности скола карбидкремниевых труб: а – образец, полученный с применением карбида кремния со средним размером зерна 30,0 мкм, при увеличении в 100 раз; б – образец, полученный с применением карбида кремния со средним размером зерна 3,0 мкм, при увеличении в 100 раз; в – образец, полученный с применением карбида кремния со средним размером зерна 30,0 мкм, при увеличении в 3000 раз; г – образец, полученный с применением карбида кремния со средним размером зерна 3,0 мкм, при увеличении в 3000 раз.

6.3 Технологическая схема получения тонкостенных карбидкремниевых труб

По результатам проделанных экспериментов была предложена технологическая схема получения длинномерных тонкостенных труб из карбидкремниевой керамики, которая представлена на рисунке 61.



Рисунок 61 - Технологическая схема получения тонкостенных карбидкремниевых труб.

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. Было опробовано 3 вида связующих материалов, и показано, что использование

фенольной смолы СФ-015 позволяет снизить давление формования изделий, а также уменьшить газовыделение на стадии термообработки. Снижение среднего размера зерна наполнителя (до 3,0 мкм) привело к увеличению однородности материала (см. рис. 60), а, следовательно, и прочностных свойств. Важнейшим пунктом работы был 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.

Важной особенностью технологии является то, что карбонизацию изделий необходимо проводить в газостате, для которого был установлен необходимый режим термообработки, позволяющий получить бездефектные изделия.

В результате отработки технологии, были получены тонкостенные трубы длиной до 700 мм с содержанием фазы карбида кремния до 93 масс.%, фазы Si – порядка 7 масс.% и не имеющих свободного углерода. Согласно экспериментальным данным и расчётам, приведённым в главе 3, это соответствует 96,5 % от теоретической плотности. Уровень реализации физико-механических свойств, относительно максимально достигнутого для подобных материалов, составляет порядка 80-88%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 0,8 – 0,9 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 ПГ-50) на основе высокотемпературного пека и пекового кокса с применением виброизмельчения, и 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.

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 1985 МПа), теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC (до 98 масс.%). Разработаны технические условия (№ 2155-091-00200851-2015) и директивный технологический процесс (№ 00200851-231-2015) на получение 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%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. - М: Metallurgy. 1977. – 208 с.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Гнесин Г.Г - М.: Metallurgy. 1977. – 215 с.
3. Гузман И.Я. Химическая технология керамики / Гузман И.Я. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». 2003. – 406 с.
4. Балкевич В.Л. Техническая керамика / Балкевич В.Л. – М.: Стройиздат. 1984. – 256 с.
5. Rashed A. H. Properties and Characteristics of Silicon Carbide/ Rashed A. H. // Poco Graphite, Inc. 2002. –19 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.poco.com>., свободный.
6. Evans R. S. Reaction Bonded Silicon Carbide / Evans R. S., Bourell D. L., Beaman J. J // SFF, Process Refinement and Applications. Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at Austin, Solid Freeform Fabrication Proceedings. – 2003, P. 414 – 422.
7. Izhevskiy V.A. Liquid Phase Sintered SiC. Processing and Transformation Controlled Microstructure Tailoring / Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani A.H., Bressiani J.C.// Materials Research. – 2000. - v. 3. - № 4. - P. 131–138.
8. SiC Ceramic Materials for Design of High Performes Applications// General Literature Form No. A–12,047 12 C. Saint–Gobain Ceramics.© 1997 Carborundum Corporation Effective 5/97 Supercedes 7/91 All Rights Reserved. Printed in USA. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.hexoloy.com>, свободный.
9. General Bulletin – Hexoloy (®) Silicon Carbide Ceramic Materials for High Performance Applications//General Literature Form No. A–12049 Sant–Gobain Ceramics. 17 P. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.hexoloy.com>, свободный.
10. Typical Properties of SUPERSiC® Materials.8/2008P. 1 P. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.poco.com>., свободный.

11. ROCAR® Silicon Carbide. Special materials for equipment and machinery// CeramTec AG Innovative Ceramic Engineering. Mechanical Systems Division. –10 С. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ceramtec.com>, свободный.
12. Business Unit Tribology. Carbon and Ceramic Technologies. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.schunk-group.com>, свободный.
13. Tufbide™ Silicon Carbide Materials Copyright 2006© Microcera specializes. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.microcera.com>, свободный.
14. Morgan Advanced Ceramics. Physical Properties of Performance SiC. Thermal Properties of Performance SiC. [Электронный ресурс]– Режим доступа: <http://www.morgantechnicalceramics.com>, свободный.
15. Margiotta J.C. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / Margiotta J.C., Zhang D, Nagle D.C. and others //Materials Research Society. – 2008. - v. 23. - №5. - P. 1237–1248
16. Wang, Y. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction–formed SiC / Wang, Y., Tan, S., Jiang, D.// Carbon/ - 2004. - v. 42. - № 8. - P.1833–1839.
17. Narciso–Romero F.J. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide / Narciso–Romero F.J., Rodriguez–Reinoso F., Diez M.A.// Carbon/ - 1999. - v. 37. - № 11. - P.1771–1778.
18. Elliot R.P. Constitution of Binary Alloys / Elliot R.P. - McGraw–Hill, New York, 1965. - p. 227.
19. Munro R.G. Material Properties of a sintered α –SiC / Munro R.G. // J.Phys.Chem. Ref. Data. – 1997. - v. 26. - № 5. - P 1205–1203.
20. Bhaumik S. K. Synthesis and sintering of SiC under high pressure and high temperature / Bhaumik S. K., Divakar C., Usha Devi S. // J. Mater. Res. Soc.. - v. 14. - № 3. - P. 901–906.
21. Войценья В.С. Перспективы использования SiC/SiC–композитов в термоядерных реакторах (по анализу международных баз данных INIS, MSCl, INSPEC) / Войценья В.С., Шепелев А.Г., Пономаренко Т.А.// Вопросы атомной

науки и техники. – 2007, № 2, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (90), С. 160–163.

22. Калинин Б. В духе единства/ По материалам 12 Международной конференции по материалам термоядерных реакторов, 4–9 декабря 2005 г., Санта Барбара, США//. Атом Пресса. Газета Российских атомщиков. – 2006. № 1.

23. Specialty Materials, Inc. [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.specmaterials.com/siliconcarbidefiber.htm>., свободный.

24. Крамаренко Е.И. Получение и свойства фрикционных углерод-керамических материалов класса C/SiC / Е.И. Крамаренко, В.В. Кулаков, А.М. Кенигфест и др. // Изв. Самар. науч. центра Рос. акад. наук. – 2011. – Т. 13. – №4(3). – С. 759 – 764.

25. Mentz J. Processing of porous C/SiC via “inner siliconizing” / J. Mentz, M. Muller, H.-P. Buchkremer et al. // Carbon Conference. – Lexington, KY July 14-19, 2001.

26. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. – 190 с.

27. Тарабанов А.С. Плотность и состав силицированного графита в зависимости от пористости реагирующего с кремнием углерода / А.С. Тарабанов, В.А. Поляков, В.Н. Бобковский // Сб. «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов». – М.: Металлургия, 1984.–С. 42–44.

28. Epstein A. Micro-heat engines, gas turbines, and rocket engines the MIT microengine project / Epstein A., Senturia S., Anathasuresh G./ etc. AIAA 97-1773, 1997. 12 p.

29. Fabrication and Testing of a Prototype Ceramic Furnace Coil for Chemical and Petrochemical Processing // Office of Industrial technology at the US Department of Energy. Washington, 2003.

30. Snead L. L. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling/ L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.S. Byun, S. Kondo, D. A. Petti//Journal of Nuclear Materials.-2007.- № 371.- p. 1-3

31. Kim W. Fabrication and material issues for the application of SiC composites to LWL fuel cladding nuclear engineering and technology/ W. Kim, D. Kim, J.Y. Park// 2013 august, VOL.45 № 4
32. Sauder C. Innovative SiCf/SiC Composite Materials for Fast Reactor Applications. Sodium-Cooled Fast Reactor./ C. Sauder, C. Lorrette, F. Audubert, A. Michaux, C. Colin, P. David, A. Coupe, Ph Berne, L. Briottet, J.L. Seran L. Chaffron// Proceedings of ICAPP 2011, Nice, France, May 2-5.
33. Ozawa K. Effect of neutron irradiation on fracture resistance of advanced sic/sic composites / K. Ozawa, Y. Katoh, L.L. Snead, T. Nozawa// [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://web.ornl.gov>, свободный
34. Snead L. L. Stability and Properties of SiC and its Composites at High Neutron Fluence / L.L. Snead, Y. Katoh, K. Ozawa, T. Nozawa // 2011-5p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://academic.research.microsoft.com>, свободный
35. Katoh Y. Assessment of Silicon Carbide Composites for Advanced Salt-Cooled Reactors/ Y. Katoh, D.F. Wilson, C.W. Forsberg// 2007-88p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://info.ornl.gov>
36. Kowbel W. High Thermal Conductivity SiC/SiC Composites for Fusion Applications/ W. Kowbel, C. A. Bruce, K.L. Tsou, K. Patel and J.C. Withers ,G.E. Youngblood// Journal of Nuclear Materials.-2000.-v.283-287.-Part 1.- pp. 570-573
37. Kohyama A. Advances in Ceramic Materials. SiC/SiC Composite/ A. Kohyama // 2007-36p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://gcep.stanford.edu>, свободный
38. Simos N. Composite Materials under Extreme Radiation and Temperature Environments of the Next Generation Nuclear Reactors/ N. Simos// 2011.-27p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный
39. Helary D. Advanced characterization techniques for SiC and PyC coatings on hightemperature reactor fuel particles/ D. Helary, O. Dugne, X. Bourrat// Journal of Nuclear Materials.-2008.-v.373.-pp. 150-156
40. Katoh Y. Neutron Tolerance of Advanced SiC-Fiber / CVI-SiC Composites/ Y. Katoh, A. Kohyam, L.L. Snead, T. Hinoki, A. Hasegawa // 2003-5p.

41. Harrison S. Gas-Phase Selective Area Laser Deposition(SALD) Joining of SiC Tubes with SiC Filler Material / S. Harrison, H.L. Marcus // 1998. –6 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://utwired.utexas.edu>, свободный.

42. Senor D.J. Effects of neutron irradiation on thermal conductivity of SiC-based composites and monolithic ceramics / D.J. Senor, G.E. Youngblood, C.E. Moore, D.J. Trimble, J.J. Woods // 1996 –28 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.osti.gov>, свободный.

43. Zinkle S.J. Thermophysical and Mechanical Properties of SiC/SiC Composites / S.J. Zinkle, L.L. Snead // 1998 –9 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.fusion.ucla.edu>, свободный.

44. Nikolaenko V.A. Radiation γ - annealing of silicon carbide irradiated in a BOR–60 reactor / Nikolaenko V.A., Subbotin A.V. // Atomic Energy. – 2004. - v. 97. - № 4. - p. 701–706.

45. Harrison S. Gas-phase Selective Area Laser Deposition (SALD) joining of SiC/ S. Harrison, H.L Marcus// Materials & Design. – 1999. – v. 20. - № 2-3. – p. 147-152.

46. Nozawa T. Reseach plan and status of high-dose rabbit irradiation experiment for silicon carbide composites/ T. Nozawa, K. Ozawa, H. Tanigawa, Y. Katoh, L. L. Snead, and R. E. Stoller//Fusion Reactor Materials Program. – 2011. – DOE/ER-0313/50 - 50 p.

47. Manocha L.M. SiC fibers and composites by chemical vapor reaction (CVR) of host carbon materials/ L.M.Manocha, Bharat Patel, S. Manocha. // Composites and nanostructures– 2010. № 1. - p. 21-29

48. Физические величины /Справочник/ А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М. Братковский и др./под редакцией Е.З.Мейлихова, М.:Энергоиздат, 1991.- 1232 с.

49. Афонин В.К. Металлы и сплавы. Справочник/ В.К. Афонин, Б.С. Ермаков, Е.Л. Лебедев, Е.И. Пряхин, Н.С. Самойлов, Ю.П. Солнцев, В.Г.Шипш//Изд-во НПО «Профессионал» СПб 2003 Металлы и сплавы, справочник.// 2003. - 1066 с, илл.

50. Калинина Е.В. Управление электрофизическими параметрами слоев карбида кремния и создание приборов для эксплуатации в экстремальных условиях/ Калинина Е.В. // Автореферат , 2008. - 34 стр. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.eltech.ru>, свободный.

51. Лебедев А.А. Радиационная стойкость SiC и детекторы жёстких излучений на его основе. Обзор. / Иванов А.М., Строкан Н.Б. // Физика и техника полупроводников. – 2004, т. 38, С. 129–150.

52. Виргильев Ю.С. Влияние нейтронного облучения на свойства углерод-углеродных композиционных материалов/ Виргильев Ю.С.// Обзорная информация ОАО «НИИГрафит» 2011 – 35 стр.

53. Виргильев Ю.С. Радиационная стойкость изотропных конструкционных графитов / Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г.// Неорганические материалы. – 2002. - № 10. – т.38. – с. 1192-1198.

54. Moritz T. Current status of ceramic injection moulding/ T. Moritz, R. Lenk// 2009.-17p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.broell.com>, свободный

55. Воеводин В.М. Структурная стабильность и радиационное распухание аустенитных сталей/ Воеводин В.М., Неклюдов И.М.// 2011. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://rosenergoatom.info/index.php?option=com_content&view=article&id=79:2009-11-28-15-12-46, свободный.

56. Воеводин В.М. Проблема радиационной стойкости конструкционных материалов в ядерной энергетике / В.М.Воеводин, И.М.Неклюдов.// Вестник Харьковского университета, № 746, 2006 / Физическая серия «Ядра, частицы, поля» // 2006 –стр. 3-22.

57. Чернов В.М. Вязкость разрушения хромистой (12%) ферритно-мартенситной стали ЭК-181 при нагружении на сосредоточенный изгиб / В.М. Чернов, Г.Н. Ермолаев , М.В. Леонтьева-Смирнова // Журнал технической физики. – 2010. - № 7 – том 80. – с. 72-77.

58. Калинин Б. В духе единства/ По материалам 12 Международной конференции по материалам термоядерных реакторов, 4–9 декабря 2005 г., Санта Барбара, США//. Атом Пресса. Газета Российских атомщиков. – 2006. № 1.

59. Островский В.С. Искусственный графит. / Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И. и др. - М.: Металлургия, 1986. - 272с.

60. Дыбань Ю.П. Структурообразование многофазных прессовок в систему SiC-углерод, I – структурообразование сырых заготовок. Порошковая металлургия №1/2, 2001г., с.110-117.

61. Дыбань Ю.П. Структурообразование многофазных прессовок в систему SiC-углерод, II – Структурообразование при спекании. Порошковая металлургия №5/6, 2001г., с 117-122.

62. Дыбань Ю.П. Структурообразование многофазных прессовок в систему SiC-углерод, III – Структурообразование в системе SiC'-углерод при спекании. Порошковая металлургия №3/4, 2002 г., с. 108-114.

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

64. Самойлов В.М. Получение тонкодисперсных углеродных наполнителей и разработка технологии производства тонкозернистых графитов на их основе / Самойлов В.М. // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – М. – 2006. – 358 с.

65. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Пер. с англ. /Под редакцией Каца Г.С. и Милевски Д.В. - М.:Химия, 1981.-736 с.

66. Браутман Л. Современные композиционные материалы./Под ред. Л. Браутмана, Крока Р. - М.:Мир,1970.–672с.

67. Ричардсона М. Промышленные полимерные композиционные материалы. Под редакцией М. Ричардсона. - М.:Химия, 1980. - 472 с.

68. Попилинский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. – М.:Металлургия, 1968. – 272 с.

69. Ю. Е. Пивинский. Керамические огнеупорные материалы. Избранные труды. Том 2. Санкт-Петербург. Стройиздат СПб.: - 2003. - 688 с., илл..

70. United States Patent № 4,530,808.
71. United States Patent № 4,551,496.
72. United States Patent № 4,680,154.
73. United States Patent № 4,496,509.
74. United States Patent № 4,067,955
75. United States Patent № 4,725,391.
76. United States Patent № 4,664,858.
77. United States Patent № 4,144,207.
78. United States Patent № 4,233,256.
79. Zlatkov B. S. Recent Advances in PIM Technology I / B. S. Zlatkov, E. Griesmayer, H. Loibl, O.S.Aleksić, H. Danninger, C. Gierl, L.S.Lukić // Science of Sintering. – 2008. - v. 40.– pp.79-88.
80. German R. M. Divergences in global powder injection moulding / R. M. German // Powder Injection Moulding International. – 2008, v.2. - № 1.- pp. 45-49
81. German R. M. Metal and Ceramic Injection Molding—Technical Status and Future Challenges / R. M. German, S. K. Ferchalk // Advances in powder metallurgy and particulate materials. – 2005. - v. 1. – pp.4-30.
82. Stanimirović Z. Ceramic Injection Molding / Z. Stanimirović, I. Stanimirović //2012. – 17 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный
83. Gonzalez-Gutierrez J. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts / J. Gonzalez-Gutierrez, G. Beulke Stringari, I. Emri // 2012. – 25 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.intechopen.com>, свободный.
84. Schwartzwalde K. Refractory Body and Method of Making same/ K.Schwartzwalde// US Patent № 2,122,960
85. Klingler E. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zündkerzensteinen/ E. Klingler, G. Weitbrecht, E. Dreher // Deutsches Patent № 699080
86. Mutsuddy B. C. Equipment selection for injection moulding / B. C. Mutsuddy // Ceram. Bull. – 1989,-v. 68. - №10.- pp. 1796-1802

87. MacBeth J. W. Ceramic Engine Components Reduce Wear, Friction/ J. W. MacBeth // Ceramic Industry. – 1984.- №7.- pp.33-45
88. Matula G. Application of powder injection moulding and extrusion process to manufacturing of Ni-YSZ anodes / G. Matula, T. Jardiel, B. Levenfeld, A. Várez // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2009. – v. 36. – №1. – pp. 87-94.
89. Rafi Raza M. Binder Removal from Powder Injection Molded 316L Stainless Steel / M. Rafi Raza, F. Ahmad, M.A. Omar, R.M. German // Journal of Applied Sciences, - 2011. – v. 11. - № 11. – pp. 2042-2047.
90. Krindges I. Low-Pressure Injection Molding of Ceramic Springs / I. Krindges, R. Andreola, C. A. Perotoni, J. E. Zorzi // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2008. – v. 5. - № 3. – pp.243–248
91. Soykan H. S. Preparation of Homogeneous Feedstocks for Injection Moulding of Zirconia-Based Ceramics / H. S. Soykan, Y. Karakas // Turk J Engin Environ Sci. – 2001. - v. 25.– pp.315-319.
92. Matula G. Carbide alloyed composite manufactured with the Powder Injection Moulding method and sinterhardened / G. Matula // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2010. - v. 42. - №1-2. – pp.164-171.
93. Matula G. Carbide alloyed composite manufactured with the PIM method / G. Matula // Archives of Materials Science and Engineering. – 2010. - v. 43. - №2. – pp.117-124.
94. Moser S. Effective Run-In and Optimization of an Injection Molding Process / S. Moser // 2012. – 31 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.
95. Nishiyabu K. Micro Metal Powder Injection Molding / K. Nishiyabu // 2012. – 27 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.
96. Hausnerova B. Powder Injection Moulding – An Alternative Processing Method for Automotive Items / B. Hausnerova // 2012. – 19 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.

97. Jiang X. Properties of Injection Molded High Density Polyethylene Nanocomposites Filled with Exfoliated Graphene Nanoplatelets / X. Jiang, L.T. Drzal // 2012. – 21 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.
98. Wang J. PVT Properties of Polymers for Injection Molding / J. Wang // 2012. – 29 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.
99. Ebadi-Dehaghani H. Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers / H. Ebadi-Dehaghani, M. Nazempour // 2012. – 23 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.
100. Gorjan L. Wick Debinding – An Effective Way of Solving Problems in the Debinding Process of Powder Injection Molding / L. Gorjan // 2012. – 17 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com>, свободный.
101. Petera P. The Influence of Holding Pressure on Powder Distribution in PIM Technology / P. Petera // 2012. – 3 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://mmscience.dexusnet.cz>, свободный.
102. Homa J. Rapid prototyping of high-performance ceramics opens new opportunities for the CIM industry / J. Homa // Powder Injection Moulding International. – 2012. - v. 6. - №3. – pp.65-68.

Приложение А

Утверждаю

Директор АО «НИИГрафит»

Е.П. Маянов



АКТ

использования результатов НИР при производстве изделий
из карбидкремниевой керамики по технологии силицированного
графита

Настоящий акт составлен о том, что комплекс технологических операций, разработанный Порозинским И.А. в ходе выполнения диссертационной работы по теме «Высокоплотные карбидкремниевые материалы с регулируемым фазовым составом», использовался для выполнения ГК № Н.2ж.16.05.09.2218 от 12 августа 2009 года. По результатам работы составлен проект директивного технологического процесса.

Заместитель директора

по инновационному развитию и ФЦП

A handwritten signature in blue ink, belonging to P.G. Elizarov, is written over the text of the deputy director.

П.Г. Елизаров

Приложение Б

Утверждаю

Директор АО «НИИГрафит»

Е.П. Маянов

« 5 мая 2015 г.

АКТ

использования результатов НИР при производстве изделий
из карбидкремниевой керамики по технологии реакционносвязанного
карбида кремния

Настоящий акт составлен о том, что комплекс технологических операций, разработанный Породзинским И.А. в ходе выполнения диссертационной работы по теме «Высокоплотные карбидкремниевые материалы с регулируемым фазовым составом», использовался для выполнения научно-исследовательской работы в рамках договора № 3031/320-17 от 12.09.2011 (заказчик – ОАО «ВНИИНМ», научный руководитель - начальник отдела инновационного развития и перспективных разработок, д.т.н. В.М. Самойлов, ответственный исполнитель – научный сотрудник отдела инновационного развития и перспективных разработок И.А. Породзинский), а также используется при производстве изделий из карбидкремниевое материала по технологии реакционносвязанного карбида кремния. Разработаны технические условия № 2155-091-00200851-2015 и директивный технологический процесс № 00200851-231-2015.

Образцы материала переданы заказчику для проведения исследований.

Заместитель директора

по инновационному развитию и ФЦП

П.Г. Елизаров

Приложение В

Утверждаю

Директор АО «НИИГрафит»

Е.П. Мяснов

« 5 » мая 2015 г.



АКТ

использования результатов НИР при производстве изделий
из карбидкремниевой керамики

Настоящий акт составлен о том, что комплекс технологических операций, разработанный Породзинским И.А. в ходе выполнения диссертационной работы по теме «Высокоплотные карбидкремниевые материалы с регулируемым фазовым составом», использовался для выполнения договоров № 3192/320-5 от 26.06.2012, № 3429/320-3 от 29.07.2013, № 223/4272-Д от 17.11.2014 (заказчик – ОАО «ВНИИНМ»), научный руководитель - начальник отдела инновационного развития и перспективных разработок, д.т.н. В.М. Самойлов, ответственный исполнитель – научный сотрудник отдела инновационного развития и перспективных разработок И.А. Породзинский), а также используется для изготовления длинномерных тонкостенных труб из карбидкремниевой керамики.

Образцы длинномерных карбидкремниевых труб переданы заказчику.

Заместитель директора

по инновационному развитию и ФЦП

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'P.G. Elizarov', is written over the text of the deputy director's position.

П.Г. Елизаров