

УДК 666.762.93:536.2:546.281.26

В. Г. Кулич*, А. Л. Майстренко, В. Н.Ткач, Я. А. Подоба

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

*v.kulich@ukr.net

Насыщение капиллярных пор брикетов карбида кремния жидкофазными углеродо-содержащими растворами перед реакционным спеканием

Исследован процесс увеличения насыщения углеродом пористого брикета карбида кремния посредством многократной инфильтрации растворов нефтяного кокса вместо традиционно используемых твердофазного порошка ламповой сажи или мелкодисперсного порошка графита, предназначенных для обеспечения реакционного спекания карбида кремния с целью уменьшения доли свободного кремния, сохраняющегося в структуре после спекания.

Ключевые слова: *реакционно-спеченный карбид кремния, углерод, нефтяной кокс, кремний, пропитка, коксование, вторичный карбид кремния.*

Технический карбид кремния очень доступный и дешевый материал, применяемый для изготовления карбидокремниевых изделий различного назначения. Это электроника, атомная, металлургическая, химическая, космическая промышленность и целый ряд других отраслей. Одним из основных требований, предъявляемых к материалам на основе SiC, является высокая плотность его структуры, обеспечиваемая получением однофазного материала с максимальным содержанием SiC.

Но из-за своей ковалентно-кристаллической природы SiC является трудноспекаемым и энергозатратным материалом, так как температура спекания достигает 2100–2200 °С, что сопровождается интенсивным ростом зерен и ухудшением его свойств.

Одним из направлений снижения температуры для получения плотных и прочных изделий из карбида кремния в качестве материалов-активаторов спекания карбида кремния применяют Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Si_3N_4 , AlN , B_4C и др. Это один из возможных методов получения прочных и твердых карбидокремниевых изделий. Но по механическим и физическим свойствам эти активаторы заметно отличаются и не могут в полной мере отразить индивидуальные особенности, заложенные в SiC.

Получить однородный материал с характеристиками близкими к монокристаллическому карбиду кремния можно, применяя активирующие связки. Получение высокоплотного однородного поликристаллического материала и улучшение физико-механических характеристик дало бы возможность расширить сферу его применения.

Наибольшее практическое применение для изготовления изделий из карбида кремния получила разработанная в середине 60-х годов прошлого столетия технология реакционного спекания [1]. Ее сущность состоит в том, что

связкой для брикета заготовки, сформованной из зерен карбида кремния, углерода (графита, кокса), а также подаваемого извне кремния, в процессе высокотемпературного спекания является вторичный карбид кремния, формирующий прочный монолитный каркас изделия. Такой подход позволил решить проблему повышения производительности и снижения себестоимости изделий из карбида кремния.

Данная технология нашла свое массовое применение для изготовления изделий, применяемых во многих отраслях народного хозяйства.

Основным недостатком в данной технологии является то, что кроме основной фазы в материале остается 10–18 % свободного кремния, который снижает эксплуатационные характеристики материала. Поэтому применение данных материалов в экстремальных условиях эксплуатации ограничено.

Получение однофазного поликристаллического SiC с плотностью более 95 % от теоретической возможно методом горячего прессования при давлениях ~ 3–5 ГПа и температурах выше 2300 °С [2].

Существуют различные способы получения карбидокремниевых материалов:

- пропиткой кремнием пористых графитов с учетом изменения фракционного и зернового состава порошков графита получают силицированный графит различных марок с содержанием карбида кремния от 25 до 70 %* [3, 4];

- спеканием порошков SiC при высоких (> 2100 °С) температурах с активирующими добавками [5, 6];

- горячим прессованием с введением активирующих добавок и приложением давления в процессе спекания, что значительно ускоряет уплотнение материала [6, 7];

- реакционным спеканием самосвязанного SiC [1].

Однако каждый из этих способов имеет ряд экономических и технологических ограничений (сложность технологического процесса, энергоемкость, дороговизна графитовых пресс-форм для горячего прессования, вакуумного и компрессионного оборудования для свободного спекания, невозможность получения сложных форм изделий, низкая производительность и т. п.). Характеристики получаемых карбидокремниевых материалов часто не удовлетворяют современным требованиям новой техники.

В основном эти материалы представляют собой гетерогенные композиции, в которых зерна SiC соединены связками, различающимися по своему составу и физико-химическим свойствам [1]. Связки необходимы для облегчения технологических условий получения материала и изделий из него, достижения необходимых физических свойств и эксплуатационных характеристик.

В настоящее время основными промышленными методами получения изделий из карбидокремниевой керамики технического назначения является реакционное спекание (табл. 1, рис. 1).

Процесс силицирования заготовок из SiC имеет определяющее значение в формировании структуры спеченного материала.

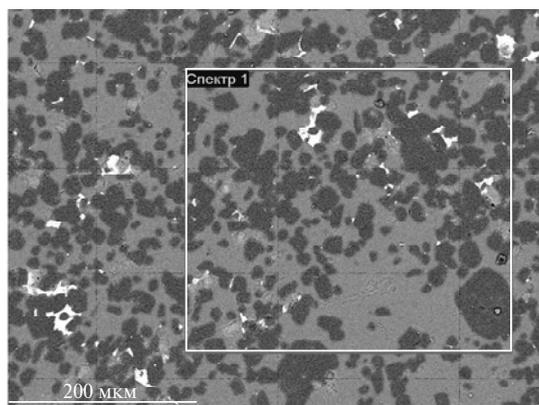
Интенсивность и полнота процесса объемного образования твердого раствора углерода в кремнии, а следовательно, и вторичного карбида кремния, разнообразие структур и свойств карбидокремниевых материалов, предопределяются в основном исходной структурой пористой заготовки.

Основным методом формирования заготовок изделий для реакционного спекания карбида кремния является холодное прессование при давлении 45–50 МПа [1, 9].

* Здесь и далее состав материалов приведен в % (по массе).

Таблица 1. Влияние состава шихты, временного связующего и способа спекания керамики на основе SiC на ее свойства

Материал, состав, зернистость, условия брикетирования и спекания	Плотность спеченного изделия ρ , г/см ³	Модуль упругости E , ГПа
SiC (98 % SiC (1 мкм), 2 % AlN), холодное брикетирование, горячее прессование	3,19	425
SiC + бакелит + Si (18 % SiC (400 мкм), 38 % SiC (200 мкм), 24 % SiC (80 мкм), 20 % – ламповая сажа), холодное брикетирование, реакционное спекание (ТУ 14-1-4972–91)	2,8–3,0	380
SiC + парафин + Si (28 % SiC (50 мкм), 25 % SiC (28 мкм), 25 % SiC (5 мкм), 12 % – графит), шликерное литье, реакционное спекание (ТУ У 28.5-05417377-054–2001)	3,03	392
SiC (Великобритания) [8]	3,1	410
SiC фирма Ирито”, РФ) [8]	3,0	400
SiC (фирма “Silkar”, США) [8]	3,0–3,1	340
SiC (фирма “Rosar”, Чехия) [8]	3,07	340



	C	O	Si	Fe
Спектр 1	19,88	3,35	74,46	2,31

Рис. 1. Микроструктура и интегральный анализ химического состава реакционно-спеченного карбида кремния (темная фаза) и кремния (светлая фаза), спеченного по ТУ У 28.5-054417377-054–2001.

Для изделий больших габаритов и сложной формы используется шликерное литье, водные шликеры или на термопластичных связках (с парафином) под давлением 0,6–0,8 МПа, инжекционное формование при давлении до 10 МПа.

Также применяется гидростатическое и изостатическое прессование под давлением с последующей механической обработкой заготовок изделий до необходимой формы.

Увеличение плотности упаковки шихты в заготовках изделий достигается за счет заполнения пустот между зернами основной фракции порошка частицами более мелких фракций. Фундаментальные теоретические исследования предельной плотности упаковки полифракционных смесей порошков различных зернистостей и форм, выполненные за последние годы [10, 11], показывают, что на плотность заполнения объема оказывает существенное влияние не только соотношение размеров частиц фракций или их форм, но и соотношение их объемных долей [12].

Получение высокоплотного материала зависит от плотности сформованного брикета заготовки, а также введенного активного углерода до стехиометрически необходимого для реакции образования вторичного карбида кремния с максимальным содержанием карбидокремниевой фазы.

Промышленный метод получения изделий реакционным спеканием давно освоен как в Украине, так и во многих странах мира (см. табл. 1). Несмотря на это, проблема совершенствования структуры самосвязанного карбида кремния, его эксплуатационных характеристик и снижение себестоимости является актуальной и на сегодняшний день.

В частности, для реализации метода реакционного спекания карбида кремния для смеси порошков карбида кремния с мелкозернистым графитом в виде пластификатора Г. Г. Гнесин применил временное связующее на основе спиртового раствора бакелита [1, 13].

После коксования указанного углеродосодержащего временного связующего в объеме заготовки оставалось до 60 % углерода от весовой доли введенного бакелита. При этом, что не менее важно, применение спиртового раствора бакелита позволяло сохранить пластичность брикета и осуществлять деформирование заготовки под давлением 10–50 МПа. Но плотность брикетов, спрессованных из приведенных (см. табл. 1) смесей (изготовленных по ТУ 14-1-4972–91) при этом давлении находится на уровне 1,7–1,9 г/см³. Полученная таким образом заготовка имеет остаточную пористость 41–47 %.

В результате реакционного спекания получаем изделия с плотностью ~ 3 г/см³, что является недостаточным для их эксплуатации в узлах, подверженных повышенным динамическим нагрузкам.

Использование термопластических шликеров на основе парафина для формования заготовок брикетов из полидисперсных порошков карбида кремния с введением нефтяного кокса или графита требует увеличения количества связки до 15 % (по массе), что также не дает возможности увеличить плотность заготовки и уменьшить количество пор (см. табл. 1).

Заготовки, полученные по ТУ У 28.5-05417377-054–2001, имели плотность 1,7–1,8 г/см³, остаточную пористость – больше 40 %, а плотность изделий достигала ~ 3 г/см³ (см. табл. 1).

Химический состав фаз материала: SiC – 81–85 %, свободный углерод – 0,2–0,6 %, свободный кремний – 15–18 % (табл. 2, образец 4).

Исходя из выше приведенных данных, низкая плотность карбидокремниевых изделий и значительное содержание кремниевой фазы вызваны низкой плотностью исходной сформованной заготовки.

Целью данной работы было совершенствование технологических процессов, направленных на формование брикетов заготовки с минимальным размером капиллярных пор и повышенной плотностью.

Для выполнения данных условий брикеты формировали из полифракционных смесей порошков карбида кремния разных зернистостей с различным

объемным содержанием фракций согласно [11, 12] (см. табл. 2) без введения в смесь углерода. Это дало возможность получить плотность брикета практически на таком же уровне ($1,7\text{--}1,8 \text{ г/см}^3$), а применяя метод термопластических шликеров за счет уменьшения межзернового трения, обусловленного присутствием на шероховатых поверхностях зерен жидкой пленки парафина (что дает возможность зернам разворачиваться и заполнять межзеренные пустоты), повысить до $2,2\text{--}2,3 \text{ г/см}^3$ (см. табл. 2). Было проведено исследование изменения усадки брикета из полифракционной смеси порошков карбида кремния без углерода, с 10 % углерода, а также с 10 % углерода и 15 % пластификатора раствором бакелита на ацетоне (рис. 2). Давление прессования увеличивали до 50 МПа с последующей разгрузкой (h и h_0 – текущая и исходная высота брикета соответственно).

Из приведенных кривых зависимостей усадки h при холодном прессовании брикетов из полифракционных смесей на основе порошков карбида кремния и мелкодисперсного графита видно, что получить значительную усадку не удастся (см. рис. 2, кривые 1, 2). Но вводя пластификатор, имеем остаточную усадку ~ 30 % (см. рис. 2, кривая 3), что тоже недостаточно для получения высокоплотного брикета с плотностью до 70–75 % от теоретической.

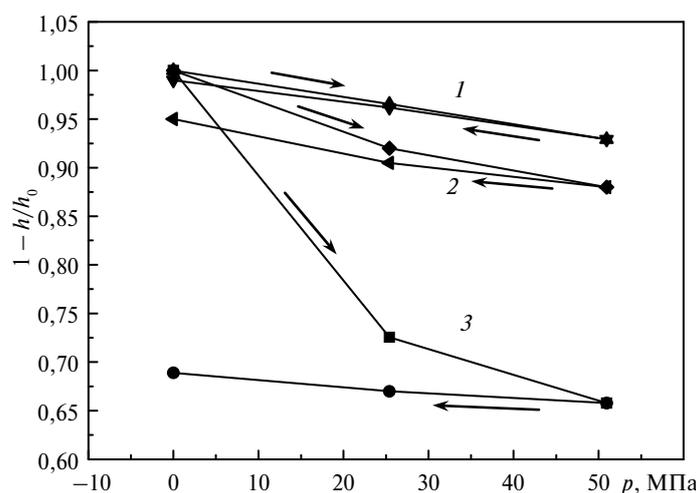


Рис. 2. Зависимость усадки от давления при холодном прессовании и разгрузке брикетов из полифракционных смесей: 1 – 70 % SiC (50 мкм) + 30 % SiC (5 мкм) без графита; 2 – 80 % SiC (50 мкм) + 10 % SiC (5 мкм) + 10 % C (50 мкм); 3 – 75 % SiC (50 мкм) + 10 % C (50 мкм) + 15 % раствора бакелита на ацетоне; стрелками указаны направления нагрузка–разгрузка.

Основным критерием, определяющим эксплуатационные характеристики карбидокремниевых материалов, является полнота реализации реакций образования вторичного карбида кремния в капиллярных порах, частично заполненных после коксования свободным углеродом для проведения процесса реакционного спекания.

Существуют различные способы насыщения углеродом карбидокремниевых материалов: газофазное осаждение с применением углеродосодержащих сред с введением термоактивного связующего пироуглерода [14, 15]; применение в качестве связующего полимерного реагента из ряда поликарбосилов, полисилизанов или полисилоксанов, при этом термообработка ведется в условиях, обеспечивающих высокую плотность газовой среды при давлении от 100 до 1000 МПа; и другие.

Таблица 2. Характеристика процесса насыщения (пропитки) брикетов нефтяного крекинга (Надвирнянского НПЗ)

Образец	Масса образца, г	Объем, см ³		Удельный вес образца, г/см ³		Доля объема, см ³ , занятого		Удельное в порах V_c/V_n		
		образ-ца	связки	со связкой	без связки	SiC	порами	Циклы		
								I	II	III
1	26,53	10,43	2,97	2,54	2,288	0,714	0,286	0,147	0,21	0,266
2	25,25	10,16	3,147	2,484	2,207	0,689	0,311	0,392	0,42	0,462
3	25,12	10,08	3,095	2,491	2,217	0,692	0,308	0,31	0,36	0,413
4*	22,98	10,41	3,45	2,21	1,91	0,585	0,422	–	–	–

*См. табл. 1, шликерное литье по ТУ У28.5-05417377-054–2001.

В качестве синтетических смол целесообразно использовать фенолформальдегидные, полифенилен-эфирные, бифенол-формальдегидные, полибензи-мидазольные смолы, характеризующиеся высоким выходом коксового остатка – 60, 71, 65 и 73 % соответственно [16].

Применение данных методов насыщения дает возможность снизить количество свободного кремния и повысить плотность карбидокремниевых материала. Пропитку производят в автоклавах при циклическом изменении давления и разряжения в течение длительного периода времени, что требует дорогостоящего оборудования, имеет низкую производительность и большие энергозатраты.

Перечисленные выше синтетические смолы дорогостоящие, а также обладают высоким поверхностным натяжением, что вызывает затруднение при введении их в капиллярные поры сформованной заготовки больших размеров, а также высокую токсичность.

Для заполнения капиллярных пор сформованных карбидокремниевых заготовок (после отгонки связки) могут применяться также углеродсодержащие растворы с высокими коксовыми числами, в частности, крекинговые нефтяные остатки, гудрон, спиртовые растворы бакелитовых лаков и т. п. Так, в результате коксования можно получить из нефтяного кокса практически до 90–96 % остаточного углерода, из бакелита – до 60 %, из нефтяного крекинга – также до 40 %, а из парафина – до 1 % [17, 18].

Проведенные исследования пропитки сформованных брикетов спиртовыми растворами бакелитовых лаков показали неравномерность распределения кокса по сечению капиллярных пор и его перенасыщенность на поверхностях брикетов в результате быстрого испарения легких углеводородов спирта и

из порошков карбида кремния углеродосодержащим раствором

содержание углерода заготовки при пропитке					Удельный вес образца, г/см ³		Соотношение объемов фракций порошков V ₁ /V ₂	Среднее содержание фазы, %		
пропитки					после коксования	после спекания		Si	C	SiC
IV	V	VI	VII	VIII						
0,314	0,351	0,385	0,413	0,443	2,33–2,45	3,1–3,14	1,57 55 % (50 мкм); 35 % (3 мкм)	4,2– 6,0	0,8– 3,0	91– 95
0,493	0,516	0,545	0,568	0,584	2,28–2,33	3,05–3,13	2,56 64 % (50 мкм); 25 % (3 мкм)			
0,436	0,472	0,504	0,52	0,533	2,27–2,31	3,0–3,12	1,02 45 % (50 мкм); 44 % (3 мкм)			
–	–	–	–	0,278	1,85–1,91	2,95–3,03	–	15– 18	0,22– 0,6	81,4– 84,78

ацетона, что не позволяет вести циклическую пропитку. Вследствие этого недостатка, а также токсичности при работе с бакелитом, был выбран нефтяной крекинг, неиспользованный остаток после перегонки нефти, имеющий в своем составе тяжелые и легкие углеводороды. Для формования заготовок изделий в данной работе применили метод шликерного литья с использованием термопластической связки из окисленного парафина [12]. Это самый простой метод получения заготовок изделий, не требующий дорогой оснастки, высокого давления и дающий возможность формировать изделия больших габаритов, сложных фасонных форм, без дополнительной механической обработки, с равномерной высокой плотностью и высоким коэффициентом упаковки брикета.

Исходные материалы, применяемые в данной работе:

- карбид кремния F220 (КЧ) (ГОСТ 26327–84);
- карбид кремния F1200 (КЧ) (ГОСТ 26327–84);
- парафин марки В₂ (ГОСТ 23683–89);
- нефтяной крекинг (ОСТ 38.01.189–80) Надвирнянского НПЗ;
- кремний кристаллический КР1 (ГОСТ 2169–69).

Процесс приготовления шликера проводили в универсальной мешалке пропеллерного типа емкостью 5 л при непрерывном перемешивании при $T = 80–90$ °С со скоростью вращения 700–1300 об/мин, с непрерывным вакуумированием.

Для приготовления шликера использовали порошки карбида кремния марки КЧ зернистостью 3 и 50 мкм в разных объемных соотношениях (см. табл. 2).

Отливку брикетов (размером 22×22×22 мм) проводили в предварительно подогретой до 20–30 °С литформе для получения их однородной плотности

по объему. Формование брикетов проводили при давлении 0,6–1 МПа при $T = 80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$. Количество парафиновой связки составляло 9–12 % (по массе), в зависимости от парциального соотношения выбранных фракций порошков.

Для повышения поверхностно-активных свойств парафиновой связки ее предварительно окисляли на протяжении 12–14 ч при температуре 180–200 $^\circ\text{C}$ с доступом воздуха до кислотного числа 4–6 мг КОН/г.

Молекулы окисленного парафина адсорбируются на поверхностях зерен SiC, образуя молекулярный шар, который защищает их при перемешивании от коагуляции, уменьшаются силы взаимосвязи между молекулами, снижается вязкость и предельное напряжения сдвига. Вязкость замешанного шликера составляет 10–11 Па·с.

Отлитые образцы в количестве по 15 шт. при трех разных объемных соотношениях фракций порошков (см. табл. 2) имеют плотность 2,2–2,3 г/см³, что на 13–17 % выше плотности, серийно выпускаемых по ТУ У 28.5-054417377-054–2001 с введением в шликер 12 % графитовой составляющей при плотности 1,9 г/см³ (см. табл. 2, образец 4). Это дало возможность уменьшить размерность капиллярных пор и увеличить плотность брикета заготовки.

Но для создания однородной структуры карбидокремниевого материала и образования вторичного карбида кремния необходимы капиллярные поры, возникающие в процессе отгонки парафиновой связки ($T = 350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$), которые следует насытить углеродом.

После отгонки связки заготовки помещали на графитовую подложку в металлическом противне, заливали жидким нефтяным крекингом и загружали в печь.

В процессе нагрева сначала испаряются и разлагаются легкие углеводороды (бензин, керосин, лигроин и т. д.), продукты их разложения, продвигаясь вверх, вытесняют кислород из замкнутого объема печи, а оставшиеся тяжелые углеводороды (газойль, гудрон и т. д.) упрочняют заготовки изделий, насыщая межзеренное пространство капиллярных пор коксообразующейся пленкой. Это дает возможность при равномерном повышении температуры в процессе коксования крекинга получить равномерное распределение кокса по всему сечению заготовки.

Плотность заготовок определяли после каждой технологической операции по ГОСТ 2409–95, вязкость шликеров – с помощью стеклянных капиллярных вискозиметров по ГОСТ 10028–81, кислотное число парафина – по ГОСТ 21179–75, количество внесенного кокса – методом взвешивания на аналитических весах после каждого цикла пропитки.

Следует также отметить, что, кроме вышесказанного, насыщение углерода при циклическом коксовании зависит также и от бинарного соотношения гранулометрического состава порошков и первоначальной плотности заготовки. Брикеты размером 22×22×22 мм пропитывали жидким нефтяным коксом на протяжении 40–60 мин в специально разработанной емкости при температуре 150–180 $^\circ\text{C}$ [19, 20]. Прирост объема, вносимого с каждым последующим циклом углерода, уменьшается (см. табл. 2), что обусловлено уменьшением приведенных диаметров заращаемых углеродом капиллярных каналов. В таблице приведены средние значения, вычисленные на основании 10–15 измерений исследуемых характеристик спеченных образцов. Так, при равных первоначальных плотностях брикетов, но с большей долей крупной фракции порошка ($V_{50}/V_3 = 2,56$) по сравнению со случаем с практически равными долями фракций порошков SiC ($V_{50}/V_3 = 1,02$), процесс коксования идет быстрее, что обусловлено большим приведенным диаметром капилляр-

ных каналов, сформированных межзеренными границами порошков (см. табл. 2).

После окончания каждого цикла пропитки производили коксование брикета при температуре 520–540 °С в течение 2–3 ч с последующим определением его плотности. На рис. 3 приведены диаграммы динамики заполнения объема пор брикетов карбида кремния углеродом, получаемого в результате последовательности циклов их пропитки жидкой фазой нефтяного крекинга с последующим коксованием [20]. Процесс насыщения пористых брикетов углеродсодержащим раствором кокса сопровождался измерением их удельного веса (методом гидростатического взвешивания) с определением количества углерода после каждого цикла пропитки и коксования (см. табл. 2). Для сравнения изменения структуры и плотности материала были изготовлены такие же образцы по технологии шликерного литья согласно ТУ У 28.5-05417377-054–2001 (см. табл. 2, образец 4) с введением в исходную шихту 12 % графита. Исходная пористость и фильтрационные свойства брикетов варьировались за счет изменения парциального соотношения объемных долей смеси порошков карбида кремния V_1/V_2 (V_1 – объемная доля порошка зернистостью 50 мкм и V_2 – зернистостью 3 мкм) используемых фракций – от 1,02 до 2,56 (рис. 4). При этом изменялась не только исходная пористость, но и величина коэффициента проницаемости жидкости в пористую среду, обусловленная изменением приведенного диаметра фильтрационных каналов.

На рис. 3 пунктиром указан уровень удельного содержания углерода в объеме пор, определяющий предельную объемную концентрацию углерода в кремнии, соответствующего его стехиометрическому соотношению, выше которого при спекании кроме образования вторичного карбида кремния будет оставаться свободный углерод, что недопустимо при реакционном спекании высокопрочной керамики на основе карбида кремния.

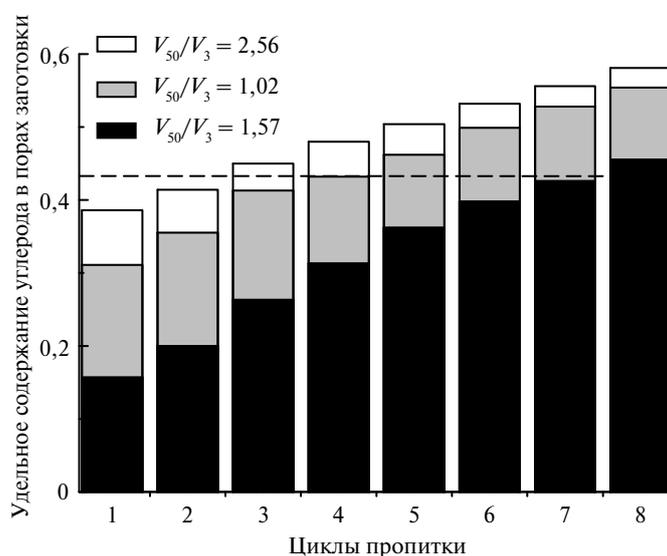


Рис. 3. Кинетика насыщения брикета из бимодальной смеси порошка карбида кремния углеродом, получаемого в процессе пропитки, отгонки и коксования раствора нефтяного кокса, в зависимости от количества циклов пропитки (пунктиром указан уровень стехиометрического удельного содержания углерода в кремнии, необходимого для образования вторичного карбида кремния).

Таким образом, на основании зависимостей, приведенных на рис. 3, можно определить предельно необходимое и достаточное количество циклов пропитки брикетов растворами углеродосодержащих сред с различной проникающей способностью для получения необходимого содержания углерода в брикете. В частности, на основании этих зависимостей можно сделать вывод, что при соотношении объемных концентраций фракций исходных порошков SiC $V_{50}/V_3 = 2,56$ достаточно будет двух циклов пропитки, при $V_{50}/V_3 = 1,02$ – четырех циклов пропитки и при $V_{50}/V_3 = 1,57$ – шесть циклов. На рис. 4 и в табл. 3, 4 приведено наглядное изменение состояния структуры брикета из карбида кремния в исходном состоянии и после четырех циклов пропитки с коксованием в соответствии с вышеизложенной технологией.

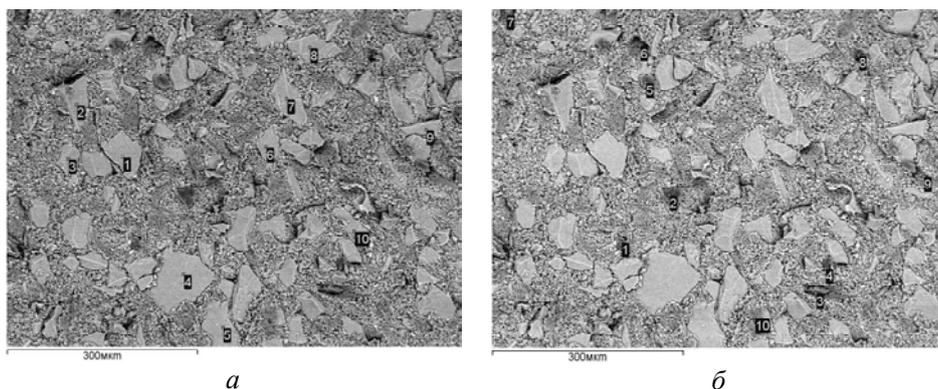


Рис. 4. Микроструктура локальных участках брикетов, отлитых шликером (бимодальная шихта 55 % SiC (50 мкм) и 35 % SiC (3 мкм)) на парафине после удаления временного связующего: исходное состояние брикета до науглераживания, $\rho = 2,28 \text{ г/см}^3$ (а) и после четырех циклов науглераживания, $\rho = 2,42 \text{ г/см}^3$ (б).

Таблица 3. Химический анализ в локальных участках брикетов, отлитых шликером (бимодальная шихта 55 % SiC (50 мкм), 35 % SiC (3 мкм)) на парафине (исходное состояние до науглераживания), $\rho = 2,28 \text{ г/см}^3$

Спектр	С	О	Si	Fe	Всего
1	11,00	0,34	87,42	1,24	100,00
2	30,88	2,04	53,13	13,95	100,00
3	10,89	1,90	86,45	0,76	100,00
4	32,98	2,82	63,47	0,73	100,00
5	29,07	2,33	68,17	0,44	100,00
6	29,59	1,21	67,99	1,21	100,00
7	22,19	1,59	75,47	0,75	100,00
8	34,52	3,57	61,59	0,32	100,00
9	23,16	1,31	75,34	0,19	100,00
10	40,91	3,40	55,32	0,36	100,00
Среднее	26,52	2,05	69,44	1,99	100,00
Отклонение стандартное	9,79	1,01	11,79	4,22	
максимальное	40,91	3,57	87,42	13,95	
минимальное	10,89	0,34	53,13	0,19	

Таблица 4. Химический анализ в локальных участках брикетов, отлитых шликером (бимодальная шихта 55 % SiC (50 мкм), 35 % SiC (3 мкм)) на парафине (после четырех циклов науглераживания), $\rho = 2,42 \text{ г/см}^3$

Спектр	C	N	O	Al	Si	K	Ca	Fe	Всего
1	51,00	17,18	24,04	1,74	3,68	0,09	0,88	1,40	100,00
2	61,00	12,61	16,45	0,23	8,93	0,09	0,37	0,32	100,00
3	68,66	0,00	0,89	0,07	30,08	0,03	0,03	0,23	100,00
4	52,99	19,31	19,27	0,06	7,99	0,01	0,26	0,09	100,00
5	51,42	15,06	18,65	0,06	13,95	0,56	0,30	0,00	100,00
6	29,40	0,00	0,65	0,28	67,45	0,00	0,06	2,16	100,00
7	68,04	0,00	0,98	0,00	30,58	0,00	0,14	0,27	100,00
8	40,68	25,88	4,42	0,15	27,48	0,60	0,40	0,39	100,00
9	66,05	0,00	1,09	0,05	32,57	0,01	0,09	0,15	100,00
10	68,24	0,00	1,03	0,09	30,31	0,00	0,15	0,17	100,00
Среднее	55,75	9,00	8,75	0,27	25,30	0,14	0,27	0,52	100,00
Отклонение стандартное	13,24	10,07	9,58	0,52	18,48	0,23	0,25	0,70	
максимальное	68,66	25,88	24,04	1,74	67,45	0,60	0,88	2,16	
минимальное	29,40	0,00	0,65	0,00	3,68	0,00	0,03	0,00	

После насыщения коксом образцы помещали в индукционную печь с графитовым нагревателем и проводили реакционное спекание (силицирование) при $T = 2100\text{--}2150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч (цикл).

На основании изложенного можно утверждать, что предложенная методика многоциклового пропитки брикетов порошков карбида кремния жидкими фазами или растворами углеродосодержащих соединений, которые чередуются с процессами коксования, обеспечивает насыщение брикета необходимым для реализации реакционного спекания углеродом от 4 до 10 % (см. табл. 2). Из анализа состояния полученных структур (см. рис. 4, табл. 3, 4) следует, что с увеличением количества циклов пропитки идет насыщение капиллярных пор углеродом и увеличивается плотность брикетов заготовки с 2,28 до 2,42 г/см³, количество кремниевой фазы в структуре силицированного изделия заметно уменьшается до 4–6 % (см. табл. 2).

Так, микрорентгеновский анализ, выполненный с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновских спектров INCA 450, входящего в состав системы электронного сканирующего микроскопа Zeiss EVO 50 XVP и химический анализ состава материала готовых изделий (по ГОСТ 26564.2–85) подтвердили, что в полученных материалах содержание SiC увеличилось с 85–90 до 92–94 %. При этом плотность спеченных изделий соответственно достигла 3,12 г/см³ (см. табл. 2) [13, 14]. Визуальное сравнение фотоснимков (рис. 5) структур аналогичного материала и полученного авторами подтверждают преимущество последнего в получении более однородной структуры, с уменьшенным содержанием свободного кремния. Это позволило увеличить плотность материала в целом.

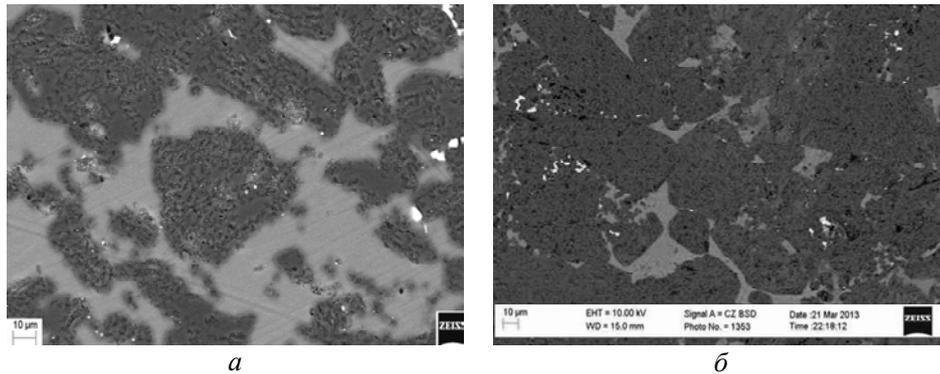


Рис. 5. Распределение фаз карбида кремния (темная фаза) и кремния (светлая фаза) в структуре реакционно-спеченного образца карбида кремния, изготовленного согласно ТУ У 28.5-05417377-054–2001 с предварительно введенным углеродом (12 %) (а) и прошедшего процедуру многократной пропитки раствором нефтяного кокса, $\rho = 3,12 \text{ г/см}^3$ (б).

Таким образом, можно сделать вывод, что совмещение технологии шликерного литья и разработанной технологии насыщения брикетов углеродом из нефтяного крекинга позволяет в результате получать однородные изделия более высокой плотности по сравнению с существующими технологиями.

Досліджено процес збільшення насичення вуглецем пористого брикету карбиду кремнію за допомогою багаторазової інфільтрації розчинів нафтового коксу замість тих, що традиційно використовують – твердофазного порошку лампової сажі або дрібнодисперсного порошку графіту, призначених для забезпечення реакційного спікання карбиду кремнію з метою зменшення частки вільного кремнію, що зберігається в структурі після спікання.

Ключові слова: реакційно-спечений карбід кремнію, вуглець, нафтовий кокс, кремній, просочення, коксування, вторинний карбід кремнію.

It has been studied the increasing of the carbon saturation of a porous silicon-carbide briquette by a multiple impregnation of oil coke solutions instead of a traditionally used lamp black hardphase powder or fine-dispersed graphite powder intended for a reaction sintering of silicon carbide aimed to decrease the free silicon part, which remains in the structure after sintering.

Keywords: reaction-sintered silicon carbide, carbon, oil coke, silicon, impregnation, carbonization, secondary silicon carbide.

1. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 215 с.
2. Дыбань Ю. П. Твердофазное спекание карбида кремния. – К.: ИПМ им. И. Н. Францевича, 1988. – С. 4–5 (Препр./АН УССР. Ин-т проблем материаловедения).
3. Аникин Л. П., Костиков В. И., Кравицкий Г. А. Конструкционные материалы на основе графита. – М.: Металлургия, 1970. – 143 с.
4. Schwetz K. A. Silicon carbide based hard materials // Handbook of Ceramic Hard Materials: In 2 vol. / Ed. by R. Riedel. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000. – Vol. 2, chap. 5. – P. 683–748.
5. Филонов К. Н., Курлов В. Н., Классен Н. В., Самойлов В. М., Водовозов А. Н. Новая профильная керамика на основе карбида кремния // Изв. РАН. Сер. физ. – 2009. – 73, № 10. – С. 1460–1462.
6. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
7. Sotiya S., Inomata Y. Silicon Carbide Ceramic. – Berlin: Springer, 1991. – 305 p.
8. Материалы уплотняющих колец торцевых уплотнений: http://www.sealtd.com.ua/tor/ring_matirial.html

9. Дыбань Ю. П., Сичкаръ З. В., Шилова Л. А. Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния // Порошк. металлургия. – 1982. – № 6. – С. 16–23.
10. McGeary R. K. Mechanical packing of spherical particles // J. Amer. Ceram. Soc. – 1961. – 44. – P. 513–522.
11. Liu S., Ha Z. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixture // Powder Technol. – 2002. – 126, N 3. – P. 283–296.
12. Майстренко А. Л., Кулич В. Г., Ткач В. Н. Закономерности формирования высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 1. – С. 18–35.
13. А. с. 176070 СССР, МПК C04B 35/567. Способ изготовления огнеупорного материала / И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, Ю. Н. Семенов и др. – Заявл. 26.02.64; Оpubл. 26.10.1965, Бюл. № 21.
14. Пат. 2460707 РФ, МПК C04B35/573, C04B35/577. Способ изготовления изделий из углерод-карбидокремниевых материалов / М. В. Бушуев, А. Г. Докучаев, С. Е. Бутузов. – Заявл. 28.02.2011; Оpubл. 10.09.2012.
15. Pat. 4397901 US, C04B30/02, C04B35/573, C04B35/80. Composite article and method of making same / J. W. Warren. – Publ. 08.09.83.
16. Buckley J. D., Edie D. D., Dan D. Carbon-Carbon Materials and Composites. – William Andrew, Springer Science & Business Media, 1993. – 294 p.
17. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
18. Походенко Н. Т., Брондз Б. И. Получение и обработка нефтяного кокса. – М.: Химия, 1986. – С. 184–186.
19. А. с. 1578424 СССР, МКІ⁵ F27B5/02. Электрод для обжига углеродосодержащих материалов / Л. С. Голубяк, В. Г. Кулич, Н. И. Николаенко. – Заявл. 16.04.87; Оpubл. 15.07.90, Бюл. № 26.
20. Пат. 37069 Україна, МПК C04B35/565. Спосіб виготовлення карбідокремнієвих виробів / І. П. Криворучко, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич. – Заявл. 07.06.01; Оpubл. 15.03.02, Бюл. № 3.

Поступила 20.11.15