

УДК 666.3-13

НОВАЯ ПРОФИЛИРОВАННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2009 г. К. Н. Филонов¹, В. Н. Курлов¹, Н. В. Классен¹,
В. М. Самойлов², А. Н. Водовозов³

E-mail: kurlov@issp.ac.ru

Разработаны способы получения профилированных изделий из многофункциональной и недорогой карбидокремниевой керамики, которые основаны на взаимодействии расплава кремния с углеродом, находящимся в заранее скомпонованной заготовке определенного состава (углерод, карбид кремния, органическая связка) и пористости.

Керамика на основе карбида кремния (SiC) обладает высокой механической прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, высоким сопротивлением окислению при температурах до 1500°C, высокой химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой твердостью и теплопроводностью [1–3]. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств SiC-керамика широко востребована в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Среди областей применения можно выделить пары трения, сухие газодинамические уплотнения, радиальные подшипники скольжения, работающие в жестких условиях абразивных и химически активных сред при высоких температурах, нагревательные элементы, фильтры, распылительные сопла, термопарные чехлы, элементы конструкций роторных двигателей и двигателей с турбонаддувом.

Существуют различные способы получения карбидокремниевых материалов: взаимодействие расплава кремния с пористым графитом, результатом которого является так называемый силицированный графит [4, 5], спекание порошка SiC при высоких (>2100°C) температурах при наличии и отсутствии связок и активирующих добавок [6, 7], горячее прессование (приложение давления в процессе спекания значительно ускоряет уплотнение материала) [7, 8], получение реакционно-спеченного (самосвязанного) SiC [9]. Однако каждый из этих способов имеет ряд технологи-

ческих ограничений (сложность процесса, энергоемкость, невозможность получения сложных форм и т.п.) и характеристики получаемых карбидокремниевых керамических материалов часто не удовлетворяют современным требованиям.

В основном эти материалы представляют собой гетерогенные композиции, в которых отдельные зерна SiC сцементированы связками, различающимися по своему составу и физико-химическим свойствам [9]. Связки необходимы для облегчения условий получения материала и изделий из него или для достижения заданных физических свойств и эксплуатационных характеристик. В последнем случае свойства материала зависят от содержания фазовых составляющих, их размеров, характера распределения, природы межфазного взаимодействия. В свою очередь указанные факторы определяются технологическими особенностями получения тех или иных материалов.

Нами разработан экономичный метод получения многофункциональной профилированной карбидокремниевой керамики, который основан на механизме взаимодействия расплава кремния с углеродом (процесс силицирования), находящимся в заранее сформированной заготовке определенных геометрии, состава (углерод, карбид кремния и органическая связка) и пористости (рис. 1). Отклонение размеров просилицированных изделий от заданных значений не превышает 1%, т.е. объем требуемой механической обработки при доводке изделий минимизируется, что дает дополнительный фактор снижения их себестоимости.

Важное преимущество данного метода — возможность варьировать в широких пределах состав и пористость исходных заготовок в зависимости от имеющегося сырья, соотношения компонентов, способов их перемешивания и компактирования. Для подготовки исходных компонентов нами была разработана методика сухого смеси-

¹ Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН, Черногловка.

² ФГУП «НИИграфит», Москва.

³ ООО «Галф», Москва.

вания — более технологичная и экологически чистая процедура за счет исключения использования токсичных фенолсодержащих связующих.

Варьирование состава газовой среды, температуры и длительности термообработки изделий после их силицирования позволяет регулировать содержание в них остаточного кремния и углерода, что, в свою очередь, позволяет получать изделия с управляемыми в широких пределах теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью в агрессивных средах, морфологией и другими важными для технических приложений характеристиками. Так, применительно к конкретным условиям использования плотность описываемых здесь новых керамик можно регулировать в пределах от 1.8 до 3.15 г · см⁻³. Керамика, из которой целенаправленной термообработкой удалены остаточные углерод и кремний, обладает наилучшей химической стойкостью при высоких температурах. С другой стороны, изделия с остаточным углеродом демонстрируют наилучшие антифрикционные свойства.

Исследования морфологии и элементного состава образцов проводили на современном сканирующем микроскопе высокого разрешения (1.3 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочем расстоянии 2 мм) с полевой эмиссией Carl Zeiss Supra 50 VP. Микроскоп оснащен несколькими детекторами вторичных электронов: стандартным детектором вторичных электронов Эверхарта—Торнли (SE), детектором вторичных электронов низкого вакуума (VPSE) для исследования непроводящих образцов и *In-lens*-детектором, используемым для получения изображений высокого разрешения.

На рис. 2 показана микроструктура карбидокремниевой керамики с большим (>20%) и малым (<2%) содержанием остаточного кремния. SiC-керамика с большим содержанием свободного кремния (рис. 2а) изготовлена из исходных образцов, полученных мокрым смешиванием углерода и карбида кремния с размером частиц от единиц до 100 мкм. Для получения керамики с малым содержанием кремния (рис. 2б), при минимальных отклонениях от стехиометрического состава карбида кремния использовалось сухое смешивание наноразмерных порошков с дальнейшим прессованием заготовок до значений плотности 1.95–2.05 г · см⁻³. После силицирования заготовок были получены образцы карбидокремниевой керамики с плотностью до 3.15 г · см⁻³, имеющие существенно меньший размер зерна при более высокой однородности структуры.

Существенное достоинство разработанной карбидокремниевой керамики — это высокая стойкость к термоудару, по которой она значительно превосходит керамические изделия на основе карбида кремния, присутствующие в насто-



Рис. 1. Последовательность получения карбидокремниевой конструкционной керамики: карбидкремний-углеродные заготовки (слева); заготовки после силицирования (в середине); финишные изделия после механической обработки (справа).

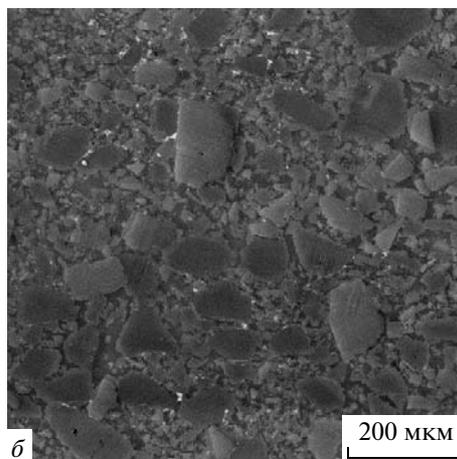
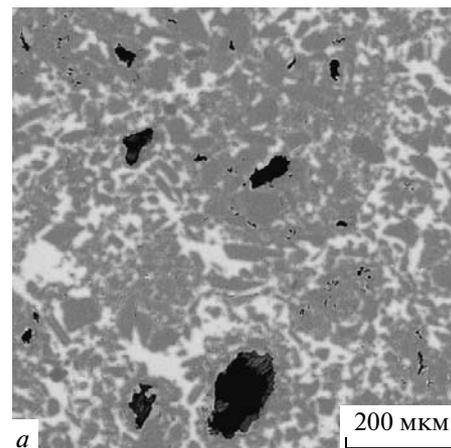


Рис. 2. Структура SiC-керамики: а — с высоким содержанием остаточного кремния и наличием углерода (черные включения); б — с низким содержанием остаточного кремния (светлые участки).

ящее время на коммерческом рынке. Это было проверено сравнительными испытаниями изделий из трех видов карбидокремниевых керамик: горячепрессованной керамики Гексолой (Hexoloy) производства компании “Saint Gobain” (Франция, США) [8], силита российского производства и керамики, описываемой в данной работе. Образцы нагревали на воздухе в печи сжатия до 1200°С, а затем сразу опускали в хо-

лодную воду. Оказалось, что гексолой и силит растрескались в воде сразу же во время первого цикла, а в изделиях из новой керамики не было замечено каких-либо признаков разрушения после десяти циклов нагрев–охлаждение. Сочетание термоударной и высокотемпературной химической стойкости новой керамики существенно расширяет диапазон ее практического применения. Например, за счет замены нагревателей из традиционных керамик в работающих на воздухе высокотемпературных печах (1500°C и более) упадет весьма энерго- и времязатратная необходимость плавных нагрева и охлаждения подобных печей. Если для предохранения обычных керамических нагревателей от растрескивания их нагрев и охлаждение должны происходить не быстрее 150°C/ч, электронагреватели из описываемой в данной работе карбидокремниевой керамики выдерживали многократные циклы нагрева и охлаждения от комнатной температуры до 1500°C при достижении этой температуры за 3–5 с и последующих моментальных отключениях питающего тока.

Возможность регулирования в широких пределах размеров кристаллитов и пор в изделиях из карбидокремниевых керамик нового типа позволяет существенно повысить их радиационную прочность. Это обусловлено, в частности, тем, что при достаточно малых размерах зерен время выхода радиационных дефектов на их поверхность, которое уменьшается пропорционально квадрату размера, оказывается меньше, чем временной интервал между попаданиями в данное зерно ионизирующих частиц. За счет этого конструкционные изделия разных видов из наноструктурированной керамики способны стабильно работать в активных зонах ядерных реакторов при радиационных потоках интенсивностью 10^{13} и более частиц на квадратный сантиметр в секунду.

Полученные карбидокремниевые материалы по основным физико-механическим характеристикам существенно превосходят силицированные графиты, а по прочности на изгиб (~400 МПа) и модулю упругости (до 430 ГПа) не уступают горячепрессованному карбиду кремния типа гексолой, изготовленному по значительно более сложной и дорогостоящей технологии — стоимость изделий из горячепрессованного карбида кремния

превышает приблизительно на порядок стоимость аналогичных изделий, изготовленных из разработанной нами керамики.

ВЫВОДЫ

Разработаны способы получения профилированных изделий из многофункциональной и недорогой карбидокремниевой керамики, которые основаны на взаимодействии расплава кремния с углеродом, находящимся в заранее скомпонованной заготовке определенного состава (углерод, карбид кремния, органическая связка) и пористости.

Безусловное достоинство разработанных способов получения керамики на основе SiC — это их простота, дешевизна используемого оборудования, доступность сырья, возможность в широких пределах контролируемым образом изменять состав и структуру керамики в зависимости от конкретного применения, что позволяет получать технические характеристики, существенно улучшенные по сравнению с керамиками из карбида кремния, присутствующими в настоящее время на коммерческом рынке.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 08-03-00105 и Программы фундаментальных исследований ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wadari K.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2001. V. 109. P. S7.
2. *Jang B.K., Sakka Y.* // J. Alloys Compounds. 2008. V. 463. P. 493.
3. *Schwetz K.A.* Handbook of Ceramic Hard Materials Riedel R. / Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000. P. 683.
4. *Аникин Л.П., Костиков В.И., Кравецкий Г.А.* // Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия, 1970. С. 143.
5. <http://www.advtech.ru/niigrafit/prod/graf.htm>
6. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
7. *Somiya S., Inomata Y.* Silicon Carbide Ceramic. Berlin: Springer, 1991. P. 305.
8. <http://www.hexoloy.com>
9. *Гнесин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.