

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

МОСКОВСКИХ ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ И
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и
композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Профессор А.С. Мукасян

Москва 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Карбид кремния	14
1.1.1 Общие представления о карбиде кремния	14
1.1.2 Кристаллические модификации SiC	15
1.1.3 Плотность SiC	16
1.1.4 Модуль упругости SiC	16
1.1.5 Оптико-электрические свойства	17
1.1.6 Методы получения карбида кремния	18
1.1.6.1 Метод Ачесона	19
1.1.6.2 Метод Лели	21
1.1.6.3 Метод физического транспорта паров	22
1.1.6.4 Золь-гель технология	22
1.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	24
1.2.1 Общие представления о СВС	24
1.2.2 СВС карбида кремния	28
1.2.3 Применение предварительного подогрева	29
1.2.4 Применение электрического тока	32
1.2.5 Применение химических добавок	36
1.2.6 Применение реакций Si-C-воздух/азот	38
1.2.7 Применение окислительно-восстановительных реакций	41
1.2.7.1 Термодинамический анализ	41
1.2.7.2 Получение SiC в системе SiO ₂ -C-Mg	43
1.2.8 Выводы раздела	45
1.3 Механическая активация	47
1.3.1 Общие представления о МА	47
1.3.2 Основные характеристики МА	48
1.3.3 Применение МА	52
1.3.4 МА в системе Si-C	56

1.4	Искровое плазменное спекание	59
1.4.1	Общие представления об ИПС	59
1.4.2	Применение ИПС	63
1.4.3	ИПС в системе Si-C	66
1.5	Постановка задачи	71
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ		72
2.1	Исходные компоненты	72
2.2	Механическая активация	72
2.3	Исследование различных режимов движения шаров при МА	76
2.4	Определение удельной поверхности	77
2.5	Сканирующая электронная микроскопия	78
2.6	Энергодисперсионная спектроскопия	78
2.7	Просвечивающая электронная микроскопия	78
2.8	Рентгенофазовый анализ	78
2.9	Расчет адиабатической температуры горения	78
2.10	Определение скорости и температуры горения	80
2.11	Искровое плазменное спекание	80
2.12	Измерение относительной плотности	83
2.13	Дилатометрия	84
2.14	Измерение микротвёрдости и трещиностойкости	85
ГЛАВА III. МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ		89
3.1	Исследование различных режимов МА	89
3.2	Характеристика реакционных смесей Si+C после МА	95
3.3	Динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА	103
3.4	Выводы по главе	111
ГЛАВА IV. СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ		113
4.1	Описание СВС реакционных смесей Si/C после МА	113
4.2	Другие методы активации СВС в системе Si-C	119
4.3	Фазовый состав и микроструктура СВС-порошков SiC	121

4.4 Выводы по главе	126
ГЛАВА V. ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КАРБИДО-КРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ	127
5.1 Искровое плазменное спекание СВС-порошков SiC	127
5.2 Оптимизация искрового плазменного спекания	132
5.3 Выводы по главе	138
ГЛАВА VI. СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiC	139
6.1 Механические свойства	139
6.2 Выводы по главе	141
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	142
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	144
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент РФ: Способ получения нанопорошка карбида кремния	163
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт стендовых испытаний керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния для абразивоструйных сопел с прямым каналом	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Карбид кремния (SiC) обладает уникальным набором физико-химических свойств, включая низкую плотность, высокую твердость и прочность, химическую стойкость в окислительных средах и термостойкость [1]. Благодаря этим свойствам SiC имеет широкий спектр применений: в аэрокосмической и химической промышленности где преобладают повышенные температуры и агрессивные среды, в микроэлектронике, в абразивах и режущих инструментах и др.

Для получения изделий с высокими механическими свойствами при повышенных температурах необходимо создание беспористых нанокристаллических материалов на основе SiC. Свойства нанокерамики могут значительно отличаться от характеристик традиционной керамики с зерном микронного размера, а характер изменения свойств с размером зерна индивидуален и зависит как от физической природы исследуемого свойства, так и от физико-химических особенностей используемой керамики.

Основной проблемой получения беспористой нанокерамики SiC является то, что в качестве исходных компонентов необходимо использовать высокочистые субмикронные порошки SiC, и при дальнейшей консолидации отказаться от активаторов спекания, для достижения высоких механических свойств при повышенных температурах.

Промышленным методом получения порошка SiC является метод, предложенный Ачесоном в 19 веке и основанный на восстановлении диоксида кремния углеродом. Этот метод характеризуется высокой температурой (2000–2500 °С) и высокой длительностью процесса (30–150 часов). Такие высокие значения приводят к нежелательному росту зерна SiC, а для получения субмикронных порошков требуются дополнительные операции, такие как размол и просев [2].

Альтернативой методам получения тугоплавких соединений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [3]. Однако,

получение SiC из элементов крайне затруднительно, т.к. реакция имеет относительно низкую энтальпию образования продукта и низкую адиабатическую температуру горения. Поэтому многие применяют различные способы активации СВС процесса в данной системе, в частности механическое активирование (МА). Стоит отметить, что в настоящее время методы активации и СВС в системе SiC слабо изучены, поэтому данное исследование носит фундаментальный характер и имеет прикладное значение.

Для получения компактных материалов необходима консолидация полученных порошков. Традиционным спеканием получают только композиты на основе SiC (SiSiC, LPSSiC, SSiC/SiSiC и др.), которые теряют высокие механические свойства при повышенной температуре в агрессивной среде, а получение чистого беспористого SiC невозможно. Современной альтернативой спеканию (или горячему прессованию) является метод искрового плазменного спекания (ИПС). Метод ИПС использует импульсы постоянного электрического тока, проходящего через графитовую матрицу в которой находится образец. Процесс состоит по существу из совместного воздействия температуры, осевого давления и электрического тока в присутствии электромагнитного поля (плазмы). Высокие локальные температуры между частицами испаряют загрязняющие вещества и оксиды на поверхности частиц до образования перемычки. Именно этот эффект с одновременным приложением осевого давления позволяет значительно снизить температуру спекания и продолжительность процесса, что в свою очередь способствует значительному уменьшению скорости роста зерна, в отличие от спекания без нагрузки или горячего прессования [4].

Совокупность данных подходов позволит получать конкурентноспособный высокотехнологичный продукт с повышенными физико-механическими свойствами.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках следующих проектов:

- государственный контракт № 14.А18.21.1944 от 14 ноября 2012 г. «Наноструктурные керамические материалы» в рамках реализации ФЦП

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей по научному направлению «Индустрия наносистем»;

- проект РФФИ № 13-03-90604 от 24 апреля 2013 г. «Кинетика высокотемпературных гетерогенных реакций в механически активированных системах»;

- проект РФФИ № 14-03-31641 от 10 февраля 2014 г. «Нанопорошок карбида кремния: синтез и исследование механизма структурообразования»;

- задание № 11.233.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по теме: «Разработка сверхвысокотемпературных твердорастворных соединений $(Me^V, Me^{IV})C$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза механически активированных смесей» 2014–2016 гг.;

- грант НИТУ «МИСиС» № К2-2014-001 на государственную поддержку реализации Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного исследования по направлению: «Керамические конструкционные наноматериалы; Металлические катализаторы; Реакционные нанофольги Соединение тугоплавких и разнородных материалов».

Цель работы.

Создание способа получения беспористой SiC нанокерамики на основе изучения закономерностей процессов механического активирования, горения безгазовых гетерогенных систем и искрового плазменного спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать влияние параметров МА на структуру и фазовый состав композиционных Si/C частиц, и выявить механизмы их образования;

- изучить закономерности влияния способа активации процесса горения: МА (Si/C), химической активации (добавление тефлона), СВС в атмосфере азота

(Si/C/N₂) и с использованием восстановительной реакции (SiO₂/C/Mg), на фазовый состав и микроструктуру частиц SiC;

- исследовать кинетику искрового плазменного спекания СВС-порошков SiC. Определить параметры ИПС, обеспечивающие получение беспористой нанокерамики;

- разработать способ получения SiC нанокерамики по технологии СВС+ИПС;

- исследовать свойства полученной керамики: плотность, твердость, трещиностойкость.

Научная новизна.

1. Установлена возможность инициирования СВС-реакции при температуре ниже температуры плавления кремния в случае предварительного механического активирования реакционной смеси Si+C. При механическом активировании смеси в планетарной шаровой мельнице Активатор-2S в режиме каскадного движения мелющих тел в течение 15 минут температура инициирования составляет 1100 °С.

2. Выявлена динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА, приводящих к формированию нанокпозиционных реакционных Si/C частиц. Первая стадия, заключается в натирании углерода на исходные частицы кремния, при котором кремний не измельчается и сохраняет исходную форму. На второй стадии происходит измельчение кремния, на третьей – формируются нанокпозиционные частицы, а на заключительной – рентгеноаморфные композиционные гранулы, состоящие из наночастиц кремния и углерода.

3. Впервые осуществлен прямой синтез субмикронного порошка SiC в режиме СВС в инертной атмосфере с использованием нанокпозиционных реакционных смесей Si-C, без подогрева или химических добавок.

4. Показано, что для всех порошков кинетические кривые искрового плазменного спекания характеризуются наличием двух стадий: быстрая консолидация во время предварительного нагрева до температуры спекания и относительно медленное уплотнение при температуре спекания. Скорость

консолидации зависит только от скорости нагрева на первой стадии и не оказывает влияние на скорость спекания на стадии изотермической выдержки.

Практическая значимость.

1. Разработан новый способ получения нанопорошка карбида кремния, заключающийся в прямом синтезе порошка SiC в режиме горения в инертной атмосфере.

2. Из СВС-порошка получена беспористая карбидокремниевая нанокерамика без использования вспомогательных активаторов спекания. Установлена возможность получения беспористой нанокерамики при скорости прогрева 200 °С/мин и выдержке до 10 минут при температуре спекания 2000 °С.

3. Совмещение процессов СВС и искрового плазменного спекания обеспечило получение беспористой карбидокремниевой керамики, что позволило исключить из технологической цепочки отдельную стадию синтеза порошка SiC.

4. Из субмикронного СВС-порошка карбида кремния изготовлена опытная партия керамических вставок для абразивоструйных сопел с прямым каналом, которые прошли успешные испытания на ООО «Бахметьевский завод» (г. Никольск). Рост ресурса составил 63 %.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждена публикацией всех основных данных в высокорейтинговых научных журналах, а также патентом на созданную технологию.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 4th International Conference of Young Scientists – Chemistry Today, 18–22 August, 2014, Armenia, Yerevan; Нанотехнологии функциональных материалов, 24–28 июня 2014 г. г. Санкт-Петербург; XII international conference on Nanostructured Materials, 13–18 July, 2014, Russia, Moscow; CIMTEC 2014 – 13th International Conference on Modern Materials and Technologies, 8–19 June 2014, Montecatini Terme, Italy; Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей, 12–14 мая 2014 г., Москва; XI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Ноябрь 2013, Черноголовка, Россия; XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, October 2013, TX, USA; IV International conference – Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies, June 2013, Novosibirsk, Russia; X Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Ноябрь 2012, Черноголовка, Россия; 68-е дни науки МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, октябрь 2012, Москва, Россия; Italian-Russian Workshop, June, 2012, Italy, Cagliari.

Основные положения, выносимые на защиту:

- экспериментальные данные по движению мелющих тел в зависимости от параметра K (отношение скоростей вращения размольных барабанов и водила), которые демонстрируют существование различных режимов МА (каскадный, водопадный и центробежный) в планетарно-шаровой мельнице Активатор-2S.

- результаты исследований влияния режимов МА на микроструктуру и реакционную способность полученных композиционных частиц.

- закономерности СВС субмикронного порошка SiC в инертной среде. Зависимости морфологии продукта SiC от морфологии реакционных композиционных частиц Si/C.

- сравнительный анализ морфологии и фазового состава СВС-порошков SiC, полученных с применением четырех способов активации СВС процесса: МА, химической активации (добавление тефлона), СВС в атмосфере азота (Si/C/N₂) и с использованием окислительно-восстановительной реакции (SiO₂/C/Mg).

- результаты исследования кинетики спекания СВС субмикронных порошков карбида кремния в режиме ИПС.

- способ получения SiC нанокерамики совмещением СВС+ИПС механически обработанных реакционных смесей Si+C.

- результаты комплексных исследований фазового состава, структуры, и механических свойств (твердость, трещиностойкость) полученных керамических материалов.

Публикации

По материалам диссертации имеется 15 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 10 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, патент РФ:

1 Moskovskikh D.O., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S., Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes, *J. Eur. Ceram. Soc*, 35, 2015, p. 477–486.

2 Mukasyan A.S., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (1), 2013, p. 111–117.

3 Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.N., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyan A.S., Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures, *Powder Technology*, 274, 2015, p. 44–52.

4 Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния, *Доклады Академии Наук*, 449 (2), 2013, с. 111–117.

5 Мукасян А.С., Рогачев А.С., Московских Д.О. Способ получения нанопорошка карбида кремния // Патент РФ № 2493937; заявл. 20.07.2012; опубл. 27.09.2013, Бюл №27. – 7 с.

6 Moskovskikh D.O., Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S., Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes, 4th International Conference of Young Scientists – Chemistry Today, Yerevan, Armenia, 18–22 August 2014, p. 62.

7 Moskovskikh D.O., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Combination Method for Consolidation of SiC via Spark Plasma Sintering and Self-Propagating High Temperature Synthesis, XII international conference on Nanostructured Materials, Moscow, Russia, 13–18 June 2014, p. 374.

8 Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С., Получение карбидокремниевой керамики методом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания, Нанотехнологии функциональных материалов, Санкт-Петербург, 24–28 июня 2014, с. 304.

9 Moskovskikh D.O., Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S., In situ consolidation via spark plasma sintering and self-propagating high temperature synthesis of SiC, CIMTEC 2014 – 13th International Conference on Modern Materials and Technologies, Montecatini Terme, Italy, 8–19 June 2014, p. 85.

10 Рогачев А.С., Московских Д.О., Вадченко С.Г., Шкодич Н.Ф., Колобов Ю.Р., Мукасян А.С., Механическое структурирование и искровое плазменное спекание двухкомпонентных порошковых смесей, Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей, Москва, 12–14 мая 2014, с. 28.

11 Московских Д.О., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбида кремния: влияние высокоэнергетической механической обработки, XI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, ноябрь 2013, с. 65.

12 Moskovskikh D.O., Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S. SHS of silicon carbide nanopowders, XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, TX, USA, October 2013, p. 143.

13 Moskovskikh D.O., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder by high energy ball milling, IV International conference – Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies, Novosibirsk, Russia, June 2013, p. 171.

14 Московских Д.О., Рогачев А.С., Мукасьян А.С, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка карбида кремния, X Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, ноябрь 2012, с. 22.

15 Московских Д.О., Энергосберегающий способ получения беспористой наноструктурированной карбидокремниевой керамики, 68-е дни науки МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва, октябрь 2012, с. 155.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованных источников и 2 приложений. Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 19 таблиц, 79 рисунков. Список использованной литературы содержит 218 источников.

ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Карбид кремния

1.1.1 Общие представления о карбиде кремния

Карбид кремния (SiC) является важным неоксидным керамическим материалом, который имеет различные промышленные применения. Он обладает спектром уникальных свойств, такими как: высокая твердость и прочность при повышенных температурах, химическая стойкость к окислению, высокое сопротивление эрозии, уникальными полупроводниковые характеристики и т.д. Благодаря этим свойствам SiC имеет широкий спектр применений: в аэрокосмической и химической промышленности где преобладают повышенные температуры и агрессивные среды, в микроэлектронике, в абразивах и режущих инструментах и др. [1].

В этой главе приводится краткий обзор различных кристаллических структур и модификаций SiC, данные о плотности и модуле упругости, оптико-электрические свойства.

Также рассмотрены различные способы получения карбида кремния, включая классический процесс Ачесона, который способствовал в значительной степени коммерциализации карбида кремния. Этот процесс основан на известной реакции восстановления SiO_2 углеродом. Тем не менее, он включает в себя многочисленные этапы. Необходимость использования высоких температур (более 2000 °C) и продолжительность синтеза (30 – 150 часов) не позволяют получить субмикронный и нанопорошок карбида кремния. Также для поддержания этого процесса необходимо большое количество электроэнергии, что делает его достаточно дорогостоящим. Существуют альтернативные способы производства карбида кремния, такие как метод Лели, метод физического транспорта паров и золь-гель технология. Отдельная глава отведена такому методу, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез или твердопламенное горение.

1.1.2 Кристаллические модификации SiC

Существует более 200 политипов SiC [5]. Во многих работах показано, что тип политипа в основном зависит от ориентации зерен. В течение долгого времени, это явление объясняли различием поверхностных энергий Si и C [6,7], которые существенно влияли на формирование различных политипов. Существуют следующие политипы карбида кремния: 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 10H, 14H, 15R, 19R, 20H, 21H и 24R, где (C), (H) и (R) это соответственно кубические, шестиугольные и ромбоэдрические кристаллографические категории. 3C-SiC или β -SiC, имеют кристаллическую структуру типа алмаза, где Si и C занимают позиции как в кубической решетке такого типа. Гексагональные модификации nH-SiC и ромбоэдрические nR-SiC, называют α -SiC, бислои nSi-C, состоящие из слоев C и Si примитивной элементарной ячейки [8]. Данные SiC политипы различаются по последовательности укладки каждого тетраэдрически связанного бислоя Si-C. На самом деле различные политипы также отличаются значениями энергии в области запрещенной зоны и электронными свойствами. Таким образом, ширина запрещенной зоны меняется в зависимости от политипа, для 3C-SiC составляет 2,3 эВ, для 6H-SiC – 3,0 эВ, для 4H-SiC – 3,2 эВ. Благодаря меньшим значениям ширины запрещенной зоны, 3C-SiC имеет значительное преимущество по сравнению с другими политипами, такая ширина обеспечивает инверсию при более низкой напряженности электрического поля. Кроме того, подвижность электронов Холла изотропна и выше по сравнению с модификациями 4H и 6H [9]. Альфа карбид кремния (α -SiC) является наиболее распространенным политипом SiC, он имеет гексагональную кристаллическую структуру (аналогично вюрциту), эта модификация образуется при температуре свыше 1700 °С. Среди всех гексагональных структур, 6H-SiC и 4H-SiC являются единственными политипами SiC имеющихся в виде объемных пластин. β -SiC (3C-SiC), с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), образуется при температурах ниже 1700 °С [8]. Число три относится к числу слоев, необходимых для периодичности. 3C-SiC с минимальным содержанием примесей обладает наименьшей шириной запрещенной зоны (~ 2.4 эВ) [10], и наибольшей

подвижностью электронов ($\sim 800 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) [11], по сравнению с другими известными политипами. На данный момент невозможно получить β -SiC в объемной форме, несмотря на объемный рост 3C-SiC. Тем не менее, этот политип имеет ограниченное число применений, хотя стоит отметить, что в настоящее время растет интерес к его использованию в качестве основы для гетерогенных катализаторов, из-за его высокой удельной поверхности по сравнению с α -SiC.

1.1.3 Плотность SiC

Экспериментальные измерения плотности SiC [12–15] показали значения в диапазоне от 3,166 до 3,24878 г/см³ в зависимости от политипа. Значения более детально показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Плотность SiC

Плотность, г/см ³	Политип	Температура, С	Источник
3.214	2H	20	[13]
3.166	3C	27	[15]
3.21427	3C	27	[12]
3.210	3C	27	[14]
3.211	6H	27	[14]
3.248787	6H	27	[12]

1.1.4 Модуль упругости SiC

Модуль упругости (Юнга) SiC измеряли методом трёхточечного изгиба, в качестве карбида кремния использовали модификацию 3C-SiC [16,17]. Результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Модуль упругости SiC

Толщина, мм	Модуль упругости, ГПа	Источник
3.13	392	[16]
2.35	447	[16]
1.29	442	[16]
10	448	[17]
10	694	[17]

1.1.5 Оптико-электрические свойства

В 1991 году было обнаружено, что карбид кремния обладает широкой запрещенной зоной и в качестве материала хорошо подходит для работы при высоких температурах, высоких мощностях, и/или в условиях высокой радиации, в которых обычные полупроводники, такие как кремний не могут выполнять должным образом или достаточно надежно свои функции [18]. Кроме того, SiC имеет высокую теплопроводность (6H-SiC в 3,3 раза больше, чем Si при 300 К). Также, он обладает высоким напряжением пробоя электрического поля (6H-SiC в 10 раз больше, чем Si). В таблице 3 представлено сравнение свойств политипов карбида кремния и кремния [19].

Таблица 3 – Сравнение свойств политипов карбида кремния и кремния [19]

Свойства	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Кремний
Теплопроводность ($\text{Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при 300 К	3.2	3.7	4.9	1.5
Собственная концентрация носителей при 300 К (см^{-3})	$1.5\cdot 10^{-1}$	$5\cdot 10^{-9}$	$1.6\cdot 10^{-6}$	$1.0\cdot 10^{10}$
Скорость насыщения ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$)	-	$2.0\cdot 10^7$	$2.0\cdot 10^7$	$1.0\cdot 10^7$
Подвижность электронов ($\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$)	800	1000	400	1400
Подвижность дырок ($\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$)	40	115	101	471
Структура с барьером Шоттки ϵ_s	9.72		9.66	11.7

Сравним свойства SiC с арсенидом галлия (GaAs). GaAs это третий по масштабам использования в промышленности после кремния и германия полупроводник, но SiC обладает гораздо более высокой теплопроводностью и два раза большей шириной запрещенной зоны, чем GaAs. Кроме того, SiC имеет большую скорость насыщения при использовании мощных электрических полей [18-20]. Ширина запрещенной зоны для Si, GaAs и 6H-SiC составляет 1,1 эВ, 1,4 эВ и 2,86 соответственно. В таблице 4 приведены некоторые важные свойства полупроводниковых материалов [21].

Таблица 4 – Сравнение некоторых важных свойств полупроводниковых материалов [21].

Свойства	Si	GaAs	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
Ширина запрещенной зоны	1.12	1.43	2.40	3.02	3.26
Насыщенные скорость дрейфа	1.0	2.0	2.5	2.0	2.0
Распределение напряженности	0.25	0.3	2.12	2.5	2.2
Теплопроводность ($\text{Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)	1.5	0.5	3.2	4.9	3.7
Диэлектрическая постоянная	11.8	12.8	9.7	9.7	9.7
Физическая стабильность	Хор.	Удовл.	Отл.	Отл.	Отл.

Карбид кремния также имеет отличные химические, механические и термические свойства. Высокая химическая инертность, делает его более подходящим для использования в химических агрессивных средах, при повышенных температурах [22].

1.1.6 Методы получения карбида кремния

Природный карбид кремния происходит из муассанита. Муассаниит это редкий минерал класса природных карбидов состава SiC. Образует мелкие бесцветные кристаллы с алмазным блеском. Синтетический аналог и технический продукт, аналогичный по структуре и составу – карборунд (карбид кремния). Муассанит можно найти только в ничтожно малых количествах в некоторых типах метеоритов и в месторождениях корунда и в кимберлитах. Природный муассанит был впервые обнаружен в 1893 году в качестве небольшого включения в метеорите Каньон Дьябло в Аризоне Фердинандом Анри Муассаном, в честь которого и был назван минерал в 1905 году [23]. Практически любой карбид кремния, продаваемый в мире, в том числе и в виде муассанитового украшения, является синтетическим. Традиционно, для получения SiC используют метод Ачесона, который все еще используется для производства поликристаллического SiC, который применяется в качестве шлифовальных и отрезных инструментов.

Первое широкомасштабное производство карбида кремния начал Эдвард Гудрич Ачесон в 1893 году. Он разработал метод, основанный на восстановлении

SiC графитом из SiO₂ [2], а также сконструировал электрическую печь, в которой карбид кремния получают до сих пор.

Может существовать несколько политипов кристаллического SiC полученного методом Ачесона, чистота полученного продукта также колеблется. Чистота карбида кремния, образующегося в печи Ачесона, зависит от расстояния до графитового резистора в печи. Кристаллы высокой чистоты бесцветного, бледно-жёлтого и зелёного цвета находятся ближе всего к резистору. На большем расстоянии от резистора цвет изменяется на синий или черный из-за примесей. Загрязнителями чаще всего являются азот и алюминий, они влияют на электропроводность полученного материала [24]. Кроме того, полученный продукт имеет достаточно крупный размер зерна и всегда загрязнен кислородом. Карбид кремния, полученный таким способом, носит название карборунд, и он используется в основном только в качестве абразивных и режущих инструментов.

Метод Лели является более прогрессивной разновидностью сублимационной технологии. В этом методе порошок SiC возгоняется в атмосфере аргона при 2500 °С и осаждается на более холодной подложке в виде чешуйчатых монокристаллов размерами до 2x2 см.

Методу Лели присуще спонтанное зарождение кристаллов, что приводит к неконтролируемому росту большого количества мелких кристаллов. Для того чтобы избежать этого используют метод физического транспорта паров (Physical Vapour Transport – PVT). Метод заключается в конденсации сублимированного карбида кремния на монокристаллическую затравку. Это позволяет исключить недостатки метода Лели и позволяет выращивать объемные монокристаллические кристаллы большого размера [1].

1.1.6.1 Метод Ачесона

Метод Ачесона – наиболее распространенный метод для получения карбида кремния промышленной чистоты в промышленных масштабах (десятки тонн). Существует множество модификаций метода, однако по существу технология не претерпела значительных изменений с момента ее разработки Эдвардом

Ачесоном. В простейшем случае процесс синтеза осуществляется в графитовой электропечи спеканием оксида кремния и углерода. В простейших электропечах Ачесона через нагреватель – керн – пропускается ток порядка 100 кА, что приводит к выделению тепла. Керн состоит из графитовых блоков. Реакционную массу в виде смеси SiO_2 (природного песка) и С (графита, кокса) помещают в форме полуцилиндра вокруг нагревателя. Тепловая изоляция при этом обеспечивается за счет слоя песка на поверхности смеси прекурсоров. При нагреве реакционной смеси до температуры 2500–2600 °С вокруг керна образуются зоны синтезированного продукта, кристаллов низкой чистоты и непрореагировавших компонентов. Далее синтезированный продукт разделяется по зонам и обрабатывается.

Такой способ синтеза карборунда достаточно прост, является низкочувствительным и не требует создания высокотехнологичного оборудования, использует распространенные компоненты и позволяет получать тонны конечного продукта, что явилось причиной его использования для производства абразивного и огнеупорного карбида кремния вплоть до настоящего времени при многочисленных модификациях процесса.

Особенности конструкции электропечи Ачесона приводят к неравномерности прогрева: слои вблизи керна нагреваются до 3000 °С, периферийные слои – до гораздо более низкой температуры. Это приводит к принципиальной невозможности обеспечения высокого выхода синтезируемой фазы SiC: доля чистого карбида кремния в продукте составляет порядка 13–15 % при теоретическом выходе 67 %. Столь существенная разница объясняется неполнотой реакций восстановления-карбидизации в зоне пониженных температур. Разбраковка продуктов реакции осуществляется вручную, визуально, поэтому даже внутри целевой части этих продуктов высокое качество и однородность не гарантированы.

Таким образом, можно назвать следующие недостатки применения метода Ачесона для синтеза карбида кремния (в особенности нанодисперсного), включая

как общетехнические проблемы, так и проблемы охраны труда и экологического влияния:

- сильное загрязнение получаемого продукта, малый выход SiC;
- неконтролируемое структуро- и формообразование кристаллов
- выброс в атмосферу огромного количества моно- и диоксида углерода
- неоднородность гранулометрического состава,
- плохая спекаемость получаемого порошкообразного продукта;
- ручная разбраковка продуктов реакции осуществляется в условиях высокой запыленности рабочего пространства;
- быстрый износ элементов электропечи (например, подовая теплоизоляция печи быстро насыщается продуктами восстановления, теряет свои теплоизолирующие свойства и требует частой замены)
- затруднено получение продукта наноразмерной дисперсности.
- высокая продолжительность процесса (30 – 40 часов).

1.1.6.2 Метод Лели

Синтез монокристаллического карбида кремния, отличающегося более высокой чистотой получаемого продукта, был предложен Яном Лели 1955 году [25]. Он состоит в испарении поликристаллического карбида кремния при температуре 2500–2600 °С и последующей конденсации паров на случайных зародышах. Обычно при использовании метода Лели из карбида кремния прессуют втулку, которую помещают в графитовый тигель. На внутренних стенках втулки температура ниже, чем на внешних примерно на 50–70 °С, что приводит к конденсации паров в полости втулки и спонтанному росту монокристаллов.

Недостатком этого метода является большое количество зародышей, что приводит к избытку мелких кристаллов и образованию друз. На основании кристаллического SiC, синтезированного таким методом, стало возможно исследование его основных фундаментальных свойств, в особенности электрических и оптических. Так, удалось установить, что карбид кремния –

является полупроводником с непрямой зонной структурой, и имеет невысокую вероятность излучательной рекомбинации в зависимости от ширины запрещенной зоны и политипа. Однако вследствие малого размера кристаллов метод Лели непригоден для серийного производства, в частности электронных устройств.

1.1.6.3 Метод физического транспорта паров

Метод, впервые предложенный Цветковым В.Ф. и Таировым Ю.М. в 1979 году [26], был разработан, с целью избавиться от основного недостатка метода Лели – неконтролируемого роста большого количества мелких кристаллов – и, по сути, является его модификацией.

Метод заключается в конденсации пересыщенного пара, возникающего при сублимации синтезированного карбида кремния на монокристаллическую затравку. Сублимационный рост определяется рядом факторов. Важнейшим фактором является конструкция тигля и распределение температуры в нем.

Шихта (поликристаллический карбид кремния) находится в зоне высоких температур (1800–2600 °С). Пары SiC поступают к более холодному кристаллу-затравке, на поверхности которого из-за пресыщения происходит кристаллизация. В отличие от метода Лели, где требуются минимальные градиенты температуры, в данном методе градиент температуры может достигать 20–30 град/см.

Начальный этап выращивания проводится при малых скоростях роста. Это делается для того, чтобы предотвратить образование разориентированных блоков.

В последние годы наметился значительный прогресс в повышении размера, улучшении структурного совершенства и чистоты монокристаллов карбида кремния. Помимо метода PVT появились также модифицированный метод физического транспорта паров M-PVT [27] и метод непрерывной подачи Continuous Feed PVT (CF-PVT) [28].

1.1.6.4 Золь-гель технология

Метод золь-гель получил широкое внимание в 1970-х и начале 1980-х, когда сотням исследователей потребовались новые методы низкотемпературного

производства оксидной керамики, такой как диоксид кремния, оксид алюминия, циркония и титана в плотной монокристаллической форме [29].

Основное преимущество использования данного подхода — это возможность производства особо чистого продукта с наиболее равномерной и диспергированной микроструктурой, недостижимой при использовании обычных методов обработки из-за проблем, связанных с испарением, высокой температурой плавления, или кристаллизацией. Процесс золь-гель является эффективным способом синтеза нанопорошков. Также метод возможно перенести на производство пленок, волокон, а также объемных изделий [30].

Процесс золь-гель состоит из двух основных этапов гидролиза и поликонденсации. Первый начинается с получения кварцевого стекла путем смешивания, соответствующего алкоксида в качестве прекурсора, водой и взаимном растворителе с образованием раствора. Гидролиз приводит к образованию силанольных групп (SiOH) затем конденсируют с получением силоксановых связей (SiOSi). Силикагель, образованный в результате этого процесса приводит к жесткой, взаимосвязанной трехмерной сетке, состоящей из субмикронных пор и полимерных цепей [31,29]. После удаления растворителя, который требует процесса сушки, получают ксерогель, этот процесс сопровождается значительной усадкой и уплотнением. Этот этап обработки влияет на микроструктуру конечного компонента. Тем не менее для промышленного применения этот процесс достаточно дорогой, так как требует дорогостоящих прекурсоров, особенно по сравнению с классическим методом Ачесона. Кроме того, это не практично при обработке жидких разновидностей реагентов.

Материалы, полученные методом золь-гель имеют довольно низкую плотность по сравнению с другими методами получения SiC. Действительно, образцы, полученные по технологии золь-гель очень пористые по своей природе за счет выделения газов во время карбонизации и карботермического восстановления гелевых прекурсоров и, таким образом, проявляют более низкую

плотность ($1,86 \text{ г/см}^3$) по сравнению с теоретическим значением для SiC ($3,21 \text{ г/см}^3$) [32].

С другой стороны, SiC считается одним из важнейших материалов, поглощающих микроволновое излучение, т.к. имеет хороший коэффициент диэлектрических потерь [33]. Под воздействием сверхвысокой частоты (СВЧ) SiC может поглощать электромагнитную энергию и легко нагревается. При комнатной температуре он имеет коэффициент диэлектрических потерь 1,71 при частоте 2,45 ГГц, при этом коэффициент диэлектрических потерь при той же частоте увеличивается до 27,99 при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Данная способность СВЧ поглощения, связана с полупроводимостью этого керамического материала [34]. Для усиления данных свойств, чистый карбид кремния обычно легируют. Наиболее практичная методика N-легирования порошка карбида кремния – это лазерное стимулирование газофазной реакции [35,36].

1.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

1.2.1 Общие представления о СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это эффективный метод получения широкого спектра материалов: керамики, интерметаллидов, композитов и функционально-градиентных материалов. Этот метод был открыт в начале 1970-х годов на территории бывшего Советского Союза [37], и развитие этой техники привело к появлению новой науки о материалах и соответствующих научных направлений. Существует два режима СВС: режим послойного горения и объемного горения. Схемы этих режимов показаны на рисунке 1. В обоих случаях реагенты могут быть в форме сыпучего порошка или спрессованной таблетки. Образцы локально (Рисунок 1а) нагревают от внешнего источника (с помощью вольфрамовой спирали или лазера), либо используют равномерный нагрев для инициирования объемной экзотермической реакции.

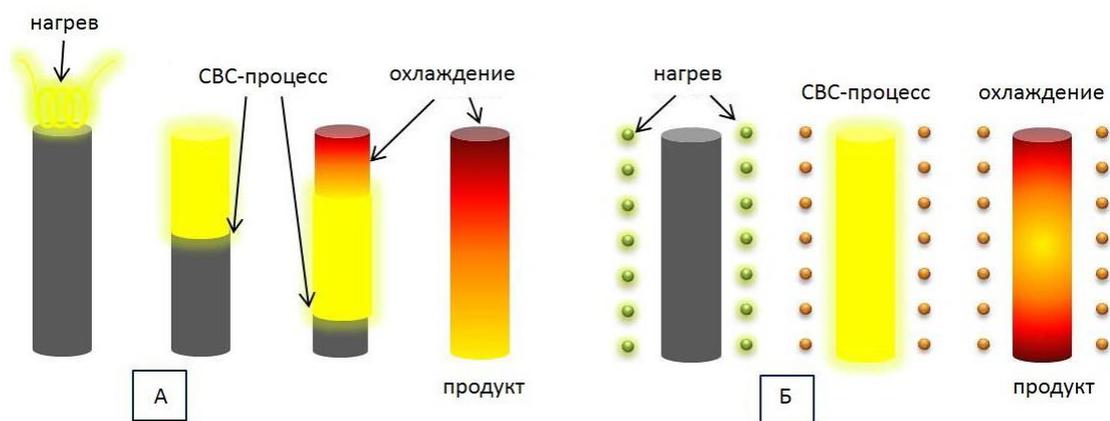


Рисунок 1 – Два режима СВС: (а) – послойного горения, (б) – объемного горения

Характерной особенностью режима послойного горения (Рисунок 1а) является то, что инициированные на локальном уровне, самоподдерживающиеся реакции быстро распространяется в виде волны реакции через гетерогенную смесь реагентов. Температура волнового фронта, как правило, имеет довольно высокое значение (2000–4000 К). Если физико-химические параметры среды и кинетика в рассматриваемой системе известны, то можно вычислить скорость горения и скорость реакции по всей смеси. Таким образом, режим послойного горения является стабильной экзотермической химической реакцией распространяющейся в гетерогенной среде, что приводит к синтезу желаемых материалов.

При объемном горении (Рисунок 1б), весь образец нагревают равномерно в контролируемом режиме, пока реакция не происходит одновременно по всему объему. Этот способ синтеза является более подходящим для слабо экзотермической реакций, который требует предварительного нагрева перед воспламенением, также данный режим иногда называют режимом теплового взрыва. Тем не менее, термин "взрыв", используемый в данном контексте относится к быстрому повышению температуры, и не является процессом разрушения, связанным с детонацией или ударной волной. Поэтому объемное горение, является подходящим названием для данного СВС режима [38].

Рисунок 2 представляет последовательность операций, необходимых для осуществления СВС процесса. Высушенные порошки исходных реагентов

(например, кремния и углерода) в соответствующем соотношении перемешивают в течение нескольких часов (5–12 часов), для достижения максимально высокой однородности. Далее, полученную таким образом смесь загружают в реактор, который затем герметизируют и вакуумируют с помощью вакуумного насоса. После этого реактор заполняют инертным или химически активным газом (Ar, N₂, воздух), для того чтобы газовая среда успешно проникала сквозь пористую среду реагентов требуется задать необходимую скорость потока газа.

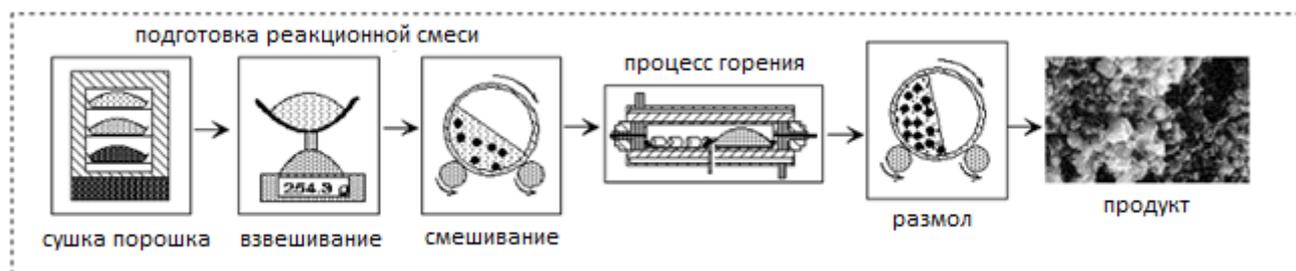


Рисунок 2 – Технологическая схема синтеза тугоплавких соединений

На рисунке 3 показана конструкция типичного промышленного реактора для крупномасштабного производства материалов. Как правило, это толстостенный цилиндр объемом до 30 литров из нержавеющей стали с водяным охлаждением. Локальное инициирование реакции обычно проводят с помощью вольфрамовой проволоки. После синтеза при необходимости продукт может быть измельчен и просеян на требуемые фракции.

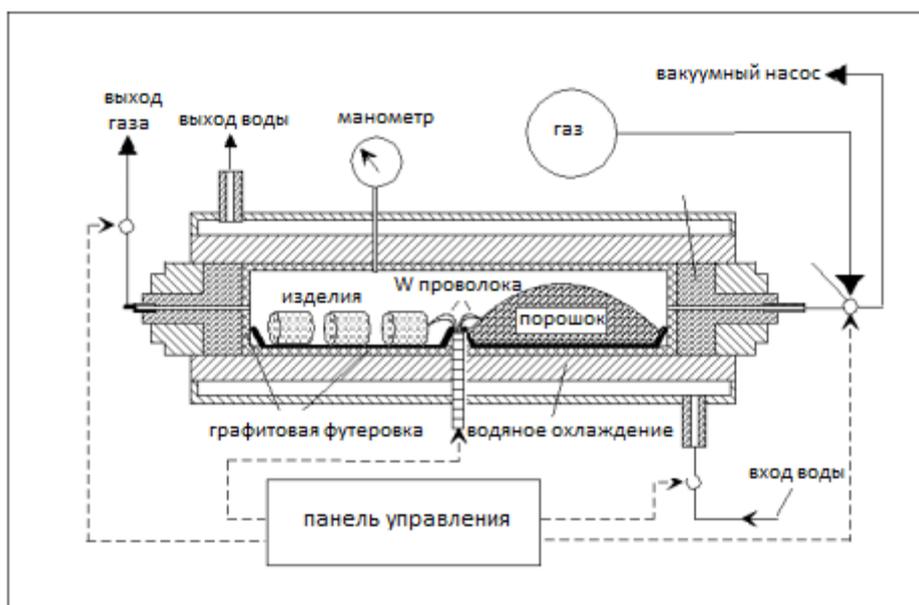


Рисунок 3 – Конструкция СВС реактора

Метод СВС имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями порошковой металлургии [39]. К этим преимуществам относятся: (I), продолжительность синтеза (секунды); (II), энергосбережение, так как процесс протекает за счет внутренней энергии химической системы; (III) простота технологического оборудования; (IV) способность производить продукцию высокой чистоты, при чрезвычайно высоких температурах в волне горения (до 4000 К), которые позволяют сжечь большинство примесей. Этот подход также предлагает возможности для производства наноматериалов [40, 41]. Количество и разнообразие продукции, выпускаемой СВС методом резко возросло в последние годы и в настоящее время превышает несколько тысяч различных соединений. В частности, к этим материалам относятся карбиды (TiC , ZrC , B_4C и т.д.), бориды (TiB_2 , ZrB_2 , MoB_2 и т.д.), силициды (Ti_5Si_3 , $TiSi_2$, $MoSi_2$ и т.д.), нитриды (TiN , ZrN , Si_3N_4 , BN , AlN), оксиды (ферриты, диоксид циркония и др.), интерметаллиды ($NiAl$, $TiNi$, $TiAl$, уголь и т.д.), а также всевозможные композиты.

Принципы и перспективы данного подхода в качестве эффективного способа для производства передовых материалов представлены в различных обзорах и книгах [38,39,42–45]. В этой части работы основное внимание уделяется синтезу именно карбида кремния (SiC), который благодаря своим

уникальным свойствам является привлекательным материалом для различных областей применения, в том числе для высокотемпературной керамики, микроэлектроники и абразивной промышленности.

1.2.2 СВС карбида кремния

Процесс безгазового горения описывается общим уравнением:

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,l)} + Q, \quad (1)$$

где $X_i^{(s)}$ – исходный реагент (металлические или неметаллические порошки);

$P_j^{(s,l)}$ – продукты реакции;

Q – теплота реакции,

верхние индексы (s) и (l) указывают на твердое и жидкое состоянии соответственно.

В случае синтеза SiC из элементов реакцию можно записать следующим образом:



Реакция 2 имеет относительно низкую энтальпию образования продукта (для сравнения для системы Ti-C $\Delta H_{273} = -230$ кДж/моль) и, следовательно, имеет относительно низкую адиабатическую температуру горения ($T_{\text{ад}} = 1873$ К, по сравнению с системой Ti-C, где $T_{\text{ад}} = 3290$ К). Таким образом, инициировать СВС процесс в этой системе крайне затруднительно. Тем не менее, существуют подходы для повышения реакционной способности Si-C системы. Они могут быть разделены на пять основных групп:

- (а) СВС с предварительным подогревом реакционной смеси;
- (б) применение дополнительного электрического поля;
- (в) химическая активация, использование химических добавок;
- (г) СВС в системах Si-C-воздух/азот;
- (д) механическая активация исходной смеси.

Применение той или иной технологии зависит от желаемого продукта и его свойств, таких как чистота, гранулометрический состав, морфология, а также от конечной стоимости продукта. Чтобы понять особенности, в том числе преимущества и недостатки различных технологий, давайте обсудим их более подробно.

1.2.3 Применение предварительного подогрева

Очевидный способ увеличения температуры горения – это использование предварительного подогрева реакционной смеси до некоторой начальной температуры T_0 . На рисунке 4 показана зависимость $T_{ад}$ от T_0 для стехиометрического состава Si-C (1:1 моль). Видно, что увеличение T выше 900 К позволяет увеличить $T_{ад}$ до ~ 2300 К. Одна из первых публикаций о СВС карбида кремния, описывает оптимизацию процесса подогрева реакционной среды для получения чистого порошка карбида кремния [46]. В работе было показано, что начальная температура 900 К приводит к стабилизации волны горения в стехиометрической Si-C смеси с образованием β -SiC порошка с размером зерна ~ 3 мкм. В дальнейшем этот общий подход, т.е. увеличение температуры горения путем использования предварительного подогрева реакционной среды, был использован многими другими исследователями, для разработки эффективных технологий получения порошка SiC.

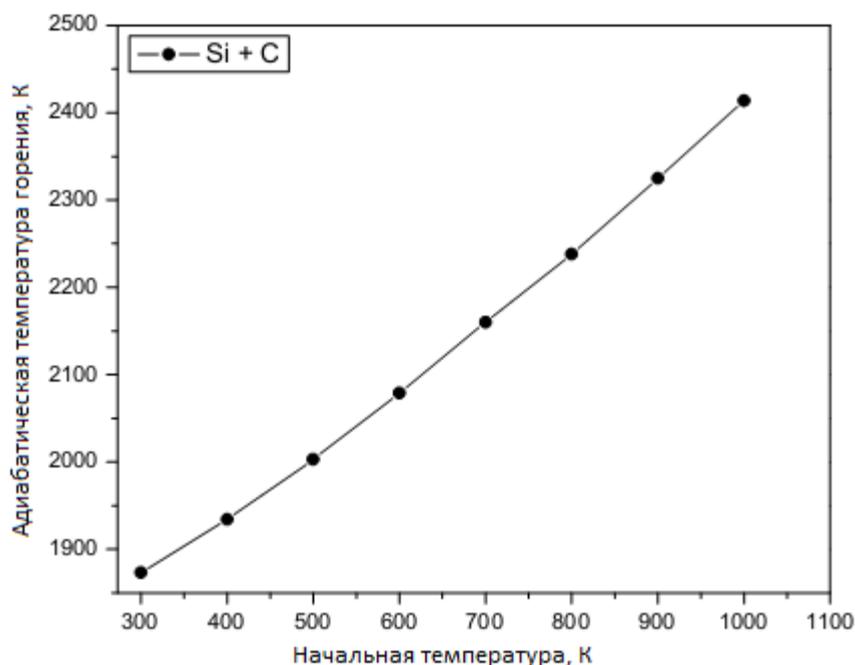


Рисунок 4 – Зависимость $T_{ад}$ от T_0 для стехиометрического состава Si-C

Например, авторы [47], показали, что объемный нагрев стехиометрической смеси Si+C в потоке аргона, приводит к самовоспламенению (режим объемного горения) в гетерогенной среде при температуре ~ 1300 °C с образованием β -SiC порошков, которые имеют такую же морфологию, как и исходный углерод (Рисунок 5). В работе использовали два типа углерода: сажа (Рисунок 5а) и древесный уголь (Рисунок 5в). Удельная поверхность β -SiC составила 5,8 и 6,2 м³/г соответственно. Размер кристаллита, определенный по уширению (111) рентгеновского пика, составил 200 нм в первом случае и 145 нм в последнем.

Кроме того, было показано, что метод объемного горения позволяет эффективно осуществлять синтез чистых порошков SiC, содержанием 99,6% β -фазы SiC, свободного кремния ~ 0.05 масс.%, свободного углерода ~ 0.1 масс.% и кислорода ~ 0.3 масс.%. Также показано [48,49], что эффект самоочищения является характерной чертой СВС процессов.

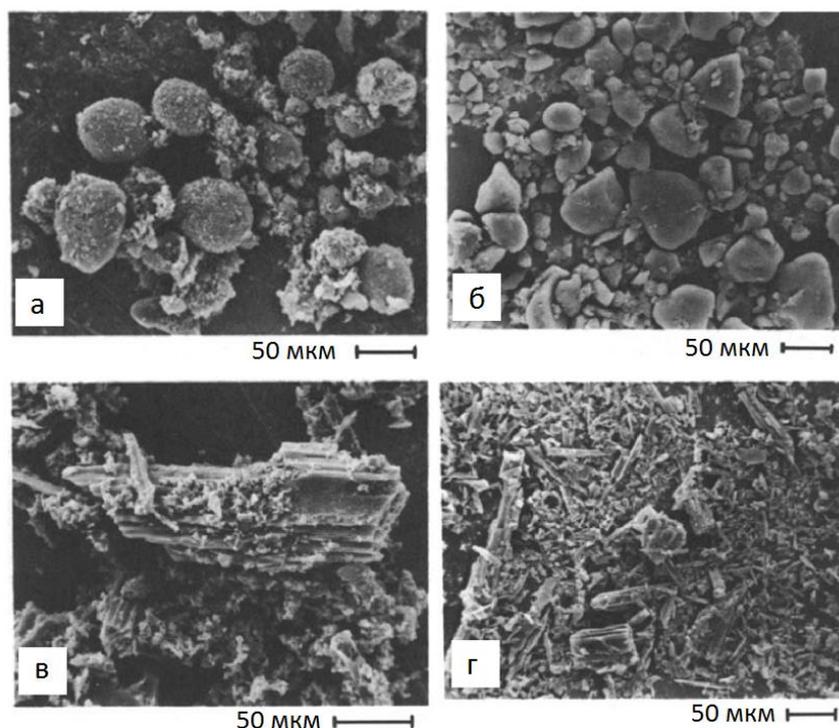


Рисунок 5 – Микроструктура исходного углерода: (а) – сажа, (б) – древесный уголь и (в, г) – соответствующие продукты β -SiC

Действительно 50% металлических примесей, которые находились в исходной смеси, были устранены в условиях высокой температуры волны СВЧ. Также было показано, что добавление Al в исходную смесь приводит к образованию ~ 10 масс.% β -SiC фазы. Важно отметить разницу между двумя предложенными подходами [46] и [47], хотя в обоих случаях предварительный нагрев был использован в качестве инструмента для повышения скорости реакции. В первом случае, в реакционной смеси предварительно нагретой до ~ 900 К, СВЧ процесс инициировали локально (режим послойного горения), а в последнем случае следовал равномерный – объемный нагрев до 1500 К (режим объемного горения). Совсем недавно китайскими учеными [50,51] был предложен другой подход предварительного нагрева смеси Si+C для получения порошка SiC. Этот метод предполагает использование специальной кислородно-ацетиленовой горелки, которая движется по поверхности реакционной смеси в атмосфере воздуха со скоростью (~ 3 мм/с) одновременно с распространением волны горения, что приводит к относительно высокому выходу продукта $\sim 94\%$.

Микроструктура полученного порошка SiC представлена на рисунке 6, с точки зрения потребления энергии этот метод проигрывает обсуждаемым выше, и чистота полученного таким образом продукта не так высока.

Важно отметить, что СВС с применением предварительного подогрева позволяет организовать одностадийную технологию получения SiC керамики. Это было впервые продемонстрировано японскими учеными в 1985 году [48], они совместили синтез и спекание порошка. В этом случае реакционная смесь Si+C засыпалась в капсулу (прессформу), на которую подавалось давление 3 ГПа и одновременно с этим происходил нагрев. Керамика, которую удалось синтезировать, содержит ~ 96% β -SiC фазы, имеет плотность 2,9 г/см³ и микротвердость 23 Гн/м².

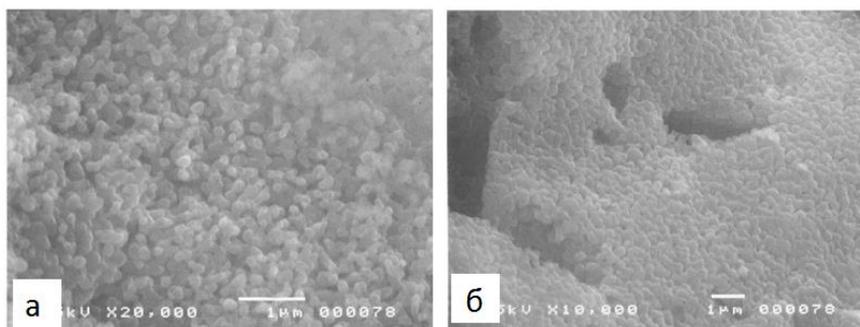


Рисунок 6 – Микроструктура β -SiC после синтеза с применением специальной кислородно-ацетиленовой горелки с различной температурой подогрева: (а) – выше, (б) – ниже

1.2.4 Применение электрического тока

Другим способом осуществления СВС процесс является пропускание электрического тока через реакционную среду. Такой метод был впервые предложен Ямадой [52], Штейнбергом [53,54] и Муниром [55–58].

Инициирование СВС в режиме объемного горения осуществляется прямым пропусканием электрического тока через образец, т.е. благодаря Джоулеву теплу (Рисунок 7а). Данный подход был использован в ряде работ [52–54]. Было показано, что процесс включает в себя три этапа: (I) первый этап это предварительный разогрев реакционной смеси (образца) для последующего

инициирования СВС реакции. При предварительном нагреве повышение температуры образца происходит за счет препятствия прохождению электрического тока, т.е. сопротивлению, (II) на второй стадии происходит инициировании СВС процесса, обычно в средней части образца, где потери тепла минимальны. Как только появляется продукт SiC, электрическое удельное сопротивление резко возрастает и ток резко падает, как показано на рисунке 7(б); (III), на третьем этапе СВС реакция распространяется к обоим концам образца с получением стехиометрического β -SiC. Продолжительность реакции составляет порядка 0,1 с. Уменьшение размера исходных реагентов дает возможность получить субмикронный порошок карбида кремния. На рисунке 8 показана морфология порошков карбида кремния полученных при использовании 5 мкм (а) и 0,1 мкм (б) частиц кремния.

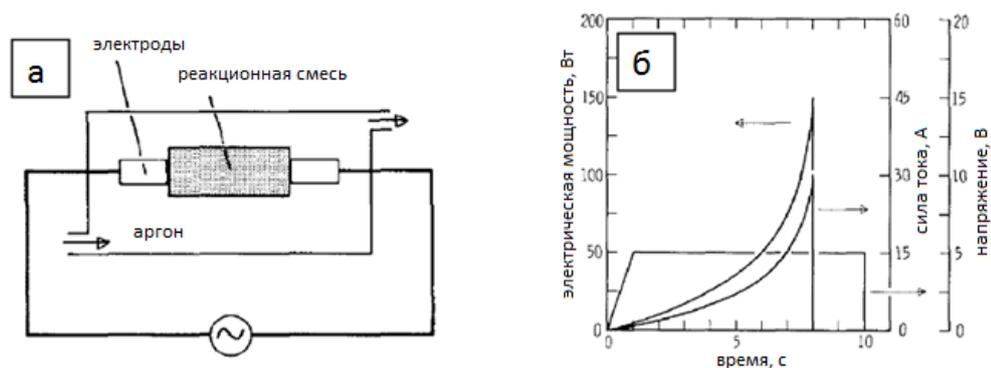


Рисунок 7 – Схема СВС установки с пропуском электрического тока (а), и характеристическая диаграмма (б)

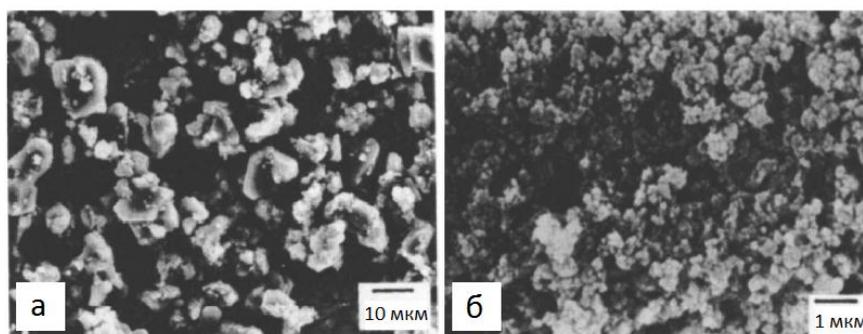


Рисунок 8 – Морфология порошков карбида кремния полученных при использовании 5 мкм (а) и 0,1 мкм (б) частиц кремния

Было также подтверждено, что получение материалов методом СВС приводит к самоочищению порошков в процессе сгорания. Например, было показано, что содержание кислорода в конечных продуктах меньше (0,2–0,3 масс.%), чем было в исходных реагентах (0,5–0,7 масс.%). Множество различных схем, в которых использовали электрический ток для синтеза материалов были предложены Муниром [59]. Данный подход заключается в применение дополнительного подогрева с помощью электрического поля. После нагрева образца инициирование реакции происходит спиралью, как показано на рисунке 9а. Применение источника зажигания (спираль или лазер) и электрического поля, позволяет достичь самоподдерживающейся реакции распространения волны в смеси порошков кремния и углерода в инертной атмосфере. Динамика электрического напряжения и тока при СВС получении карбида кремния показана на рисунке 9б. Также на рисунке 9б показана характеристическая диаграмма в момент СВС, видно, что фронт реакции начинает распространяться (обозначено "S" на рисунке 9б), происходит плавное падение напряжения, затем остается относительно постоянным, пока волна не достигнет конца образца (обозначено "E" на рисунке 9б). Устойчивость электрических параметров в течение СВС может указывать, на то, что ток в основном протекает в узкой зоне реакции. Такая локализация тока в реакционной зоне является типичным явлением для всех реакционных систем с удельным сопротивлением продукта значительно выше, чем в исходной смеси.

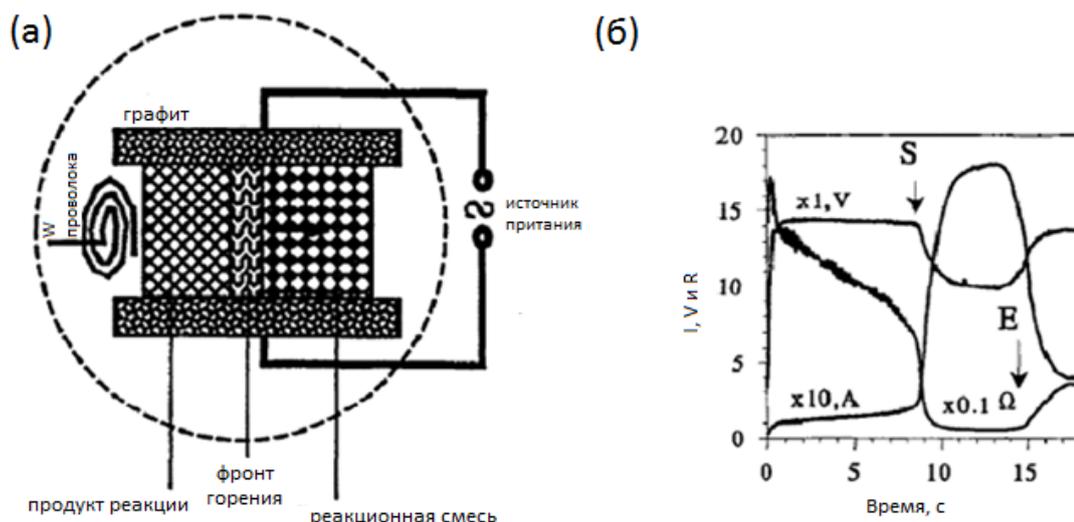


Рисунок 9 – схема СВС процесса с применением электрического тока (а) и характеристическая диаграмма в момент СВС (б) – ток (I), напряжение (V) и удельное сопротивление (R))

В результате удалось синтезировать β -SiC порошок [55], с морфологией в виде пластин толщиной ~ 2 мкм и размером ~ 20 мкм (Рисунок 10). Данный подход, также широко используются для синтеза различных сложных керамик (AlN-SiC; MoSi₂-SiC и т.д.), которые не могут быть получены обычными способами [56–58]

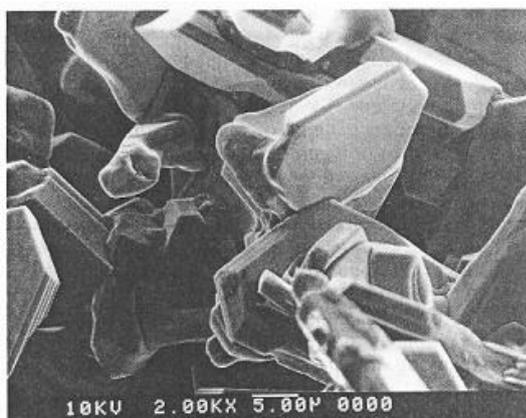
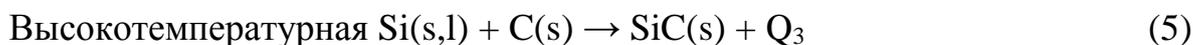
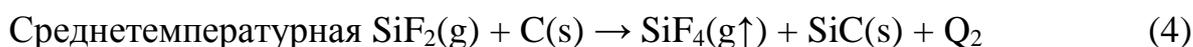


Рисунок 10 – Микроструктура карбида кремния, после СВС с применением электрического тока

1.2.5 Применение химических добавок

Другой универсальный подход к повышению реакционной способности для низкоэкзотермических систем, таких как Si-C, это использование химических добавок. Метод был впервые предложен Нерсисяном [60]. Было предложено использовать $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве добавки для смеси Si+C. Следующие уравнения являются основными химическими реакциями, которые происходят во фронте горения:



Было доказано, что в Si+C+ПТФЭ системе волна горения состоит из двух основных зон. Первая – это реакция (3) между кремнием и ПТФЭ, которая с одной стороны, приводит к разогреву основной реакции Si+C и с другой стороны к образованию газообразного кремния (SiF_2 , SiF_4). Второй этап – это этап карбидизации, он протекает вследствие реакции (4) и (5). Реакция (5) частично поддерживается вследствие предварительного нагрева от теплоты реакции (3) и дополнительного тепла, выделяемого в реакции (4). Следует отметить, что газофазная реакция (4) и реакция (5) имеют различную морфологию SiC продукта. Так, было показано, могут быть синтезированы совершенно разные частицы карбида кремния [60].

Также были исследованы следующие добавки: KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 и BaNO_3 [61]. Было показано, что среди этих химических добавок, (KNO_3 - Si) является оптимальным, так как приводит к эффективному синтезу SiC с образованием частиц относительно небольшого размера (~ 1 мкм), а количество свободного углерода составляет менее 0,5 масс.%. СВС процесс в данном случае, также состоит из двух основных этапов:

Первый этап – окисление



Второй этап – карбидизация



Вспомогательные реакции



Как и в случае с добавкой ПТФЭ, реакции (6) и (7) обеспечивают достаточное количество дополнительного тепла для поддержания основной реакции (8), которая благодаря этому может самостоятельно распространяться в атмосфере инертного газа. На рисунке 11 показаны температурные профили, полученные при различных давлениях аргона. Видно, что фронт горения проходит в две стадии и может распространяться только если давление аргона превышает некоторое критическое значение.

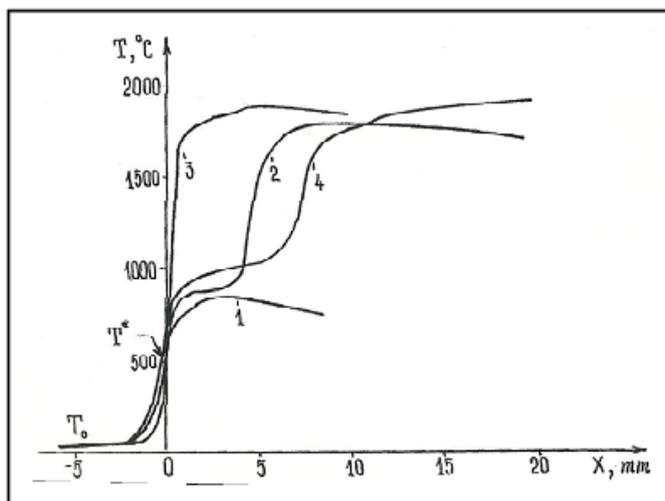


Рисунок 11 – Зависимость температурного профиля от давления аргона (МПа):

(1) 0.1; (2) 0.2; (3) 1.5; (4) 5.5

Позже применили более сложную $[Mg + (-CF_2-CF_2)_n]$ добавку, которая была использована для синтеза порошков SiC в режиме СВС [62], процесс иллюстрируют две реакции (11) и (12).



Чистый β -SiC порошок, удалось получить после выщелачивания синтезированного продукта в 10 об.% ($HNO_3 + HF$) в течение четырех часов. Характерные микроструктуры показаны на рисунке 12. Видно, что такой подход позволяет получать порошки со средним размером частиц от ~ 5 мкм. Метод химической активации также широко используются в комбинации с другими подходами для повышения реакционной способности Si-C системы, т.е. при проведении СВС реакции в атмосфере химически активных газов (например, азота или воздуха).

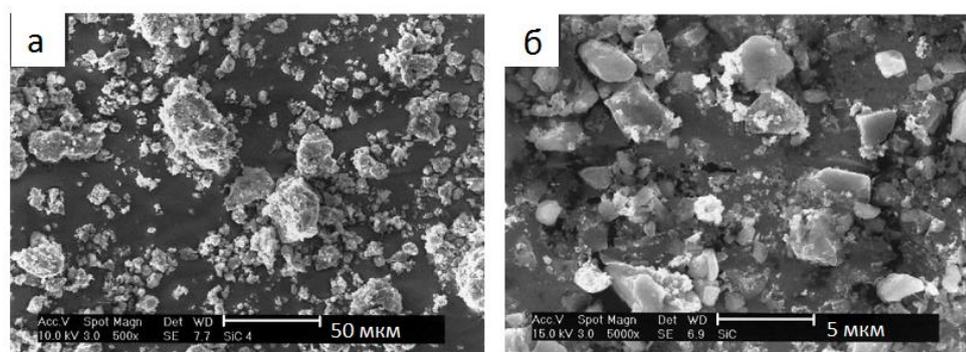


Рисунок 12 – Микроструктура продукта SiC (а) и микроструктура SiC после выщелачивания (б)

1.2.6 Применение реакций Si-C-воздух/азот

СВС процесс удалось осуществить в системе Si-C-азот [63], и в системе Si-C-воздух [64]. Данные реакции более экзотермические по сравнению с обычной реакцией Si-C. На рисунке 13 показана микроструктура порошка карбида кремния, полученного в атмосфере азота (~ 3 МПа) с небольшим избытком

углерода. Полученный порошок карбида кремния содержал 5–7 масс.% нитрида кремния и имел относительно высокую удельную поверхность до 10 м²/г. Дальнейшие эксперименты с использованием атмосферы азота [65] показали, что волна горения состоит из двух стадий (Рисунок 14). Первая – это реакция азота с кремнием с получением некоторого количества нитрида кремния. Данная реакция разогревает остальную часть реакционной среды. Далее следует реакция карбидизации при которой температура достигает около 2100 К.

Идея синтеза порошка SiC в атмосфере азота, также широко используются и другими исследователями [66–71]. Следует отметить вероятность возможного уменьшения содержания и разложения нитрида кремния во фронте горения, что может привести к синтезу порошка карбида кремния с минимальным (< 1 масс.%) количеством нитрида кремния. В этом случае могут проходить следующие реакции (13 и 14):



ведущие к полной ликвидации нежелательной фазы нитрида кремния в полученном продукте.

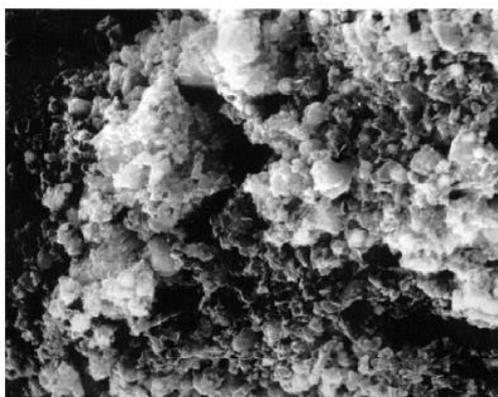


Рисунок 13 – Микроструктура порошка SiC полученного в системе Si-C-воздух

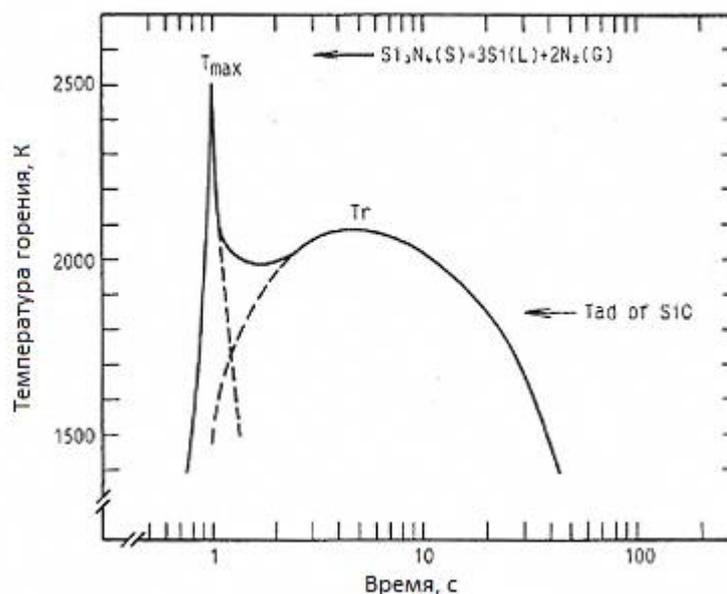


Рисунок 14 – Температурный профиль волны горения в системе Si-C-азот

Разработан метод синтеза SiC/Si₃N₄ порошков в системе Si-C-(CF₂-CF₂)_n [70]. Было показано, что использование фторопласта в качестве активирующего компонента позволяет осуществлять одноступенчатый синтез Si₃N₄-SiC композита с содержанием отдельных компонентов в диапазоне от 0 до 100%. Также, стоит отметить, что совмещение горения в реакционной атмосфере позволяет получать SiC усы и волокна [51,68]. Например, с применением такой химической добавки, как карбамид (мочевина), в атмосфере азота были синтезированы SiC волокна длиной 3 мм и толщиной всего 0,2–1 мкм SiC. Микроструктура и результаты РФА волокон показаны соответственно на рисунке 15.

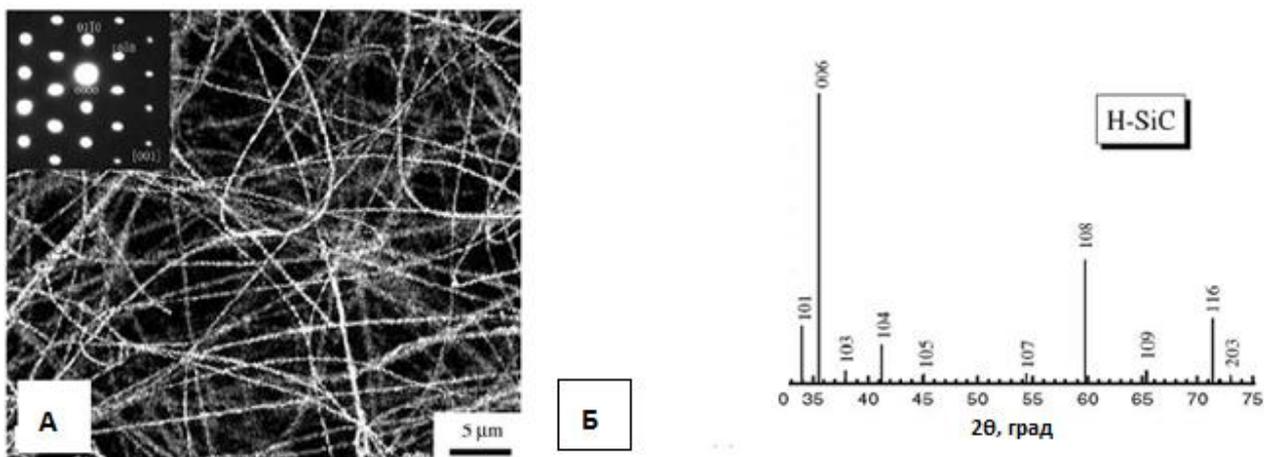


Рисунок 15 – Микроструктура (а) и результаты РФА (б) волокон синтезированных в системе Si-C-мочевина-азот

Сочетание таких различных подходов для повышения реакционной способности системы кремний-углерод в настоящее время широко используется для разработки новых эффективных методов СВС. Самый последний из них связан с так называемым методом высокоэнергетической механической обработки или механической активации.

1.2.7 Применение окислительно-восстановительных реакций

Другой способ получения карбида кремния с помощью СВС, заключается в последовательности двух реакций, протекающих во фронте горения. Сначала следует реакция восстановления кремния, после чего основная реакция кремния с углеродом. Система $\text{SiO}_2 + \text{Me (Mg, Al) + C}$ гораздо более экзотермична по сравнению с Si+C . Таким образом, можно относительно легко инициировать СВС процесс без использования специальных средств, описанных выше. Тем не менее, существует только несколько патентов [72,73] и научных публикаций [74], которые связаны с получением SiC в режиме СВС за счет восстановления кремния.

1.2.7.1 Термодинамический анализ

Реакция горения-восстановления SiC, когда магний (Mg) используется в качестве восстановителя, может быть записана следующим образом:



Термодинамический анализ [75,76] позволяет вычислять адиабатическую температуру горения ($T_{\text{ад}}$). На рисунке 16 показан пример такого анализа $\text{SiO}_2:\text{Mg}:\text{C} = 1:2:1$ системы в зависимости от давления инертного газа. Из рисунка 16а видно, что адиабатическая температура горения увеличивается, а количество газообразных продуктов уменьшается с увеличением давления инертного газа. Абсолютное значение $T_{\text{ад}}$ в данной системе составляет более 2000 К, что выше точки плавления и кипения магния (922К и 1363К, соответственно), температура плавления Si (1683 К) и SiO_2 (1923К) значительно ниже плавления MgO (3073 К) и углерода (4093К). Поэтому очевидно, что количество газообразных продуктов (которые включают Mg, CO и SiO) может быть уменьшено за счет увеличения давления инертного газа в реакционной камере, так как более высокие давления подавляют газификацию.

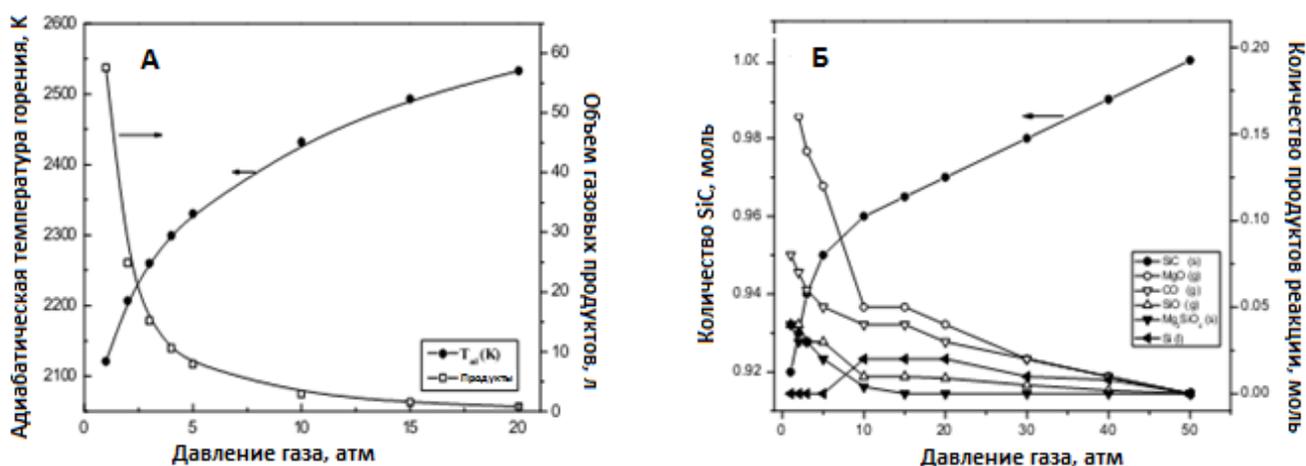


Рисунок 16 – Термодинамический анализ $\text{SiO}_2:\text{Mg}:\text{C} = 1:2:1$ системы в зависимости от давления инертного газа

Стоит отметить, что помимо основных фаз SiC и MgO, могут образовываться две другие фазы Mg_2SiO_4 и Si (Рисунок 16б)). Последние две фазы крайне нежелательны, т.к. их отмывание крайне затруднительно. Термодинамика

показывает, как можно уменьшить количество этих фаз. Из рисунка 16б видно, что увеличение давления аргона приводит к значительному снижению содержания Mg_2SiO_4 и Si. Кроме того, при $P = 5$ МПа продукт содержит только фазы SiC и MgO.

1.2.7.2 Получение SiC в системе SiO_2 -C-Mg

Термодинамические расчеты показывают, что эксперименты, проведенные при оптимальном давлении газа и при различных составах исходной смеси, дают возможность синтезировать продукт содержащий только две фазы SiC и MgO. Далее, простая химическая обработка полученной смеси (SiC + MgO) [77] позволяет полностью избавиться от нежелательной фазы MgO и получить чистый порошок SiC. Тем не менее, термодинамика никак не может помочь контролировать микроструктуру продукта, синтезированного в режиме СВС. Вопрос контроля микроструктуры был также недавно исследован [78].

В работе использовали три различных типа оксида кремния (SiO_2): (I) от производителя «Yerken-deposit» (Казахстан), 98,8% чистоты, размер частиц $D \leq 100$ мкм (KZ), (II) полученный в лаборатории «Cerac» (США), 99,5% чистоты, $D < 10$ мкм (LC), (III) необработанная двуокись кремния, Cabot Corporation (США), 99,9% чистоты, нано (UFS).

Микроструктура этих порошков приведена на рисунке 17. Видно, что KZ порошок оксида кремния имеет более широкий диапазон распределения частиц по размеру (~ 20 мкм) и, следовательно, низкую удельную поверхность ($1 \text{ м}^2/\text{г}$). UFS обладает однородной и мелкой микроструктурой ($\sim 390 \text{ м}^2/\text{г}$). Порошок лаборатории CERAC (LC) имеет свойства, которые находятся где-то между KZ и UFS с удельной поверхностью $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$.

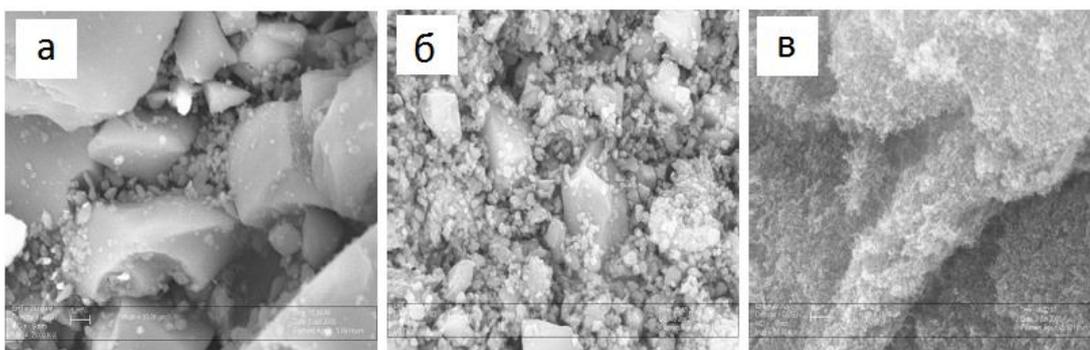


Рисунок 17 – Микроструктура исходных порошков оксида кремния: (а) KZ; (б) LC; (в) UFS

Соответственно, было подготовлено три смеси $\text{SiO}_2\text{-Mg-C}$ с различными исходными порошками кремния (KZ, LC и UFC). Порошки в сухом виде смешивали в течение двух часов. Далее, все полученные таким образом смеси помещали в графитовый лоток, который вставляли в цилиндрический реактор из нержавеющей стали. Реактор вакуумировали до 10^{-4} МПа и заполняли инертной атмосферой – аргоном (0.1–2 МПа). Инициирование СВС процесса осуществляли с помощью вольфрамовой проволоки, путем передачи короткого импульса электрического тока ($I = 10$ А, $U = 20$ В). Полученный продукт обрабатывали в течение 3 часов в 36%-ом растворе соляной кислоты при комнатной температуре. Количество кислоты рассчитывали на определенное количество оксида магния, который содержался в синтезированной смеси $\text{SiC} + \text{MgO}$. На следующем этапе смесь промывали ионизированной водой и сушили при температуре 100 °С.

Микроструктура конечного продукта SiC после выщелачивания показана на рисунке 18. Видно, что все порошки имеют относительно равномерное распределение частиц по размерам: $d_{\text{KZ}} = 280$ нм; $d_{\text{LC}} = 150$ нм; $d_{\text{UFS}} = 90$ нм. Более тщательное изучение [78] показывает, что во всех случаях частицы имеют морфологию тонких гексагональных пластинок, спеченных друг с другом. Диагонали этих шестиугольных частиц говорят о среднем размере частиц, упомянутом выше. Существует и другой параметр частиц, это толщина ($h_{\text{KZ}} = 10$ нм, $h_{\text{LC}} = 2\text{--}3$ нм, $h_{\text{UFS}} = 1$ нм).

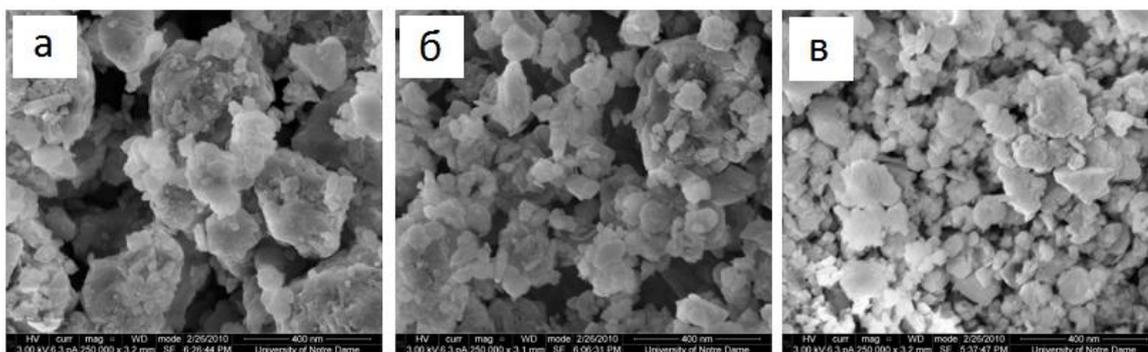


Рисунок 18 – Микроструктура β -SiC порошков синтезированных при использовании различных исходных SiO_2 : (а) KZ, (б) LC, (в) UFC

Как мы видим, синтез нанопорошка карбида кремния возможен непосредственно в системе SiO_2 -Mg-C. Даже при использовании исходного оксида кремния микронного размера (KZ). Масштаб гетерогенности SiO_2 является параметром, который позволяет контролировать размер зерен карбида кремния.

1.2.8 Выводы раздела

Применение различных методов СВС горения приводит к получению порошков SiC, с различной морфологией и размером частиц. Почти каждый из этих методов возможно легко масштабировать до крупного производства [44]. Общая стоимость производства включает в себя только стоимость исходных компонентов и затраты на подготовку реакционной смеси, энергия на производство карбида кремния практически равна нулю, т.к. реакция самораспространяется и не требует поддержки [79]. Также важно отметить, что способность к "самоочищению" (избавления от исходных примесей) [80], позволяет использовать исходные компоненты не самой высокой чистоты, что способствует снижению стоимости производства порошков. Простота оборудования и процесса требует относительно низких капиталовложений на организацию производственной площадки. Все это делает такие СВС технологии очень привлекательным для промышленного производства передовых керамических материалов.

Тем не менее, известно, что мировой рынок таких материалов не является достаточно большим и уже распределен среди известных производителей. Технология СВС не может конкурировать с традиционными подходами, даже если будет получен значительно дешевый продукт. К успеху может привести только синтез материалов, которые невозможно получить традиционными технологиями (нанопорошки), с одновременным обеспечением дешевизны продукта. Традиционная технология, которая основана на идее Ачесона, может производить порошки карбида кремния низкой стоимости только с размером частиц более 5 мкм и с огромным содержанием примесей. Для производства более мелких порошков требуется применение длительных процессов измельчения, которые ведут к снижению чистоты продукта и к увеличению его себестоимости. Нетрадиционные подходы требуют высокотемпературного оборудования и характеризуются относительно длительными процессами синтеза.

Как показано в этой главе, почти все СВС методы приводят к получению субмикронных β -SiC порошков. Во многих случаях, даже нанопорошков (< 100 нм) и нановолокн. Также важным свойством продукта является его чистота, т.е. количество SiC фазы, кислорода, свободного углерода, содержание железа и т.д. Таким образом, выбор конкретных СВС методик зависит от конкретных требований к свойствам порошка (размеру частиц, морфологии, содержанию примесей, стоимости и т.д.).

Порошок SiC высокой чистоты (более 99 масс.%), возможно получить из простых элементов Si+C с использованием только предварительного подогрева. Также с помощью реакции восстановления в системе SiO₂-Mg-C возможно получить наноразмерные (~ 80 нм) порошки. В этом случае чистота будет определяться не только оптимальными условиями синтеза, но и путем оптимизации стадии выщелачивания, которая может привести к повышению себестоимости продукции. Другой аспект, который необходимо учитывать, это использование магниевых солей, которые образуются в процессе выщелачивания.

1.3 Механическая активация

1.3.1 Общие представления о МА

Механическая активация (МА) или высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) порошковых смесей представляет собой обработку в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, вибромельницах и других устройствах, в которых частицы смеси подвергаются механическому удару с силой, достаточной для раскалывания хрупких компонентов и пластической деформации вязких компонентов [81,82]. Хрупкие реагенты размалываются до более мелких частиц, а пластичные реагенты (как правило, металлы) подвергаются многократному расплющиванию, образуя слоистые композиты, толщина слоев в которых уменьшается по мере возрастания продолжительности обработки. Зачастую мелкие осколки хрупких компонентов смеси оказываются внутри частиц пластичных реагентов. При такой обработке не только уменьшается размер реагентов, но и увеличивается площадь контакта между ними, происходит очистка поверхности контакта от оксидных пленок и других примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры, и все это приводит к возрастанию химической активности реакционных смесей [83,84]. При этом на стадии активации может произойти частичное или полное растворение одного реагента в другом (механическое легирование или механосплавление), либо компоненты смеси вступят в химическую реакцию с образованием нового соединения (механосинтез). В некоторых случаях происходит самовоспламенение смеси непосредственно в процессе активирования [85]. Таким образом, естественно возникает вопрос, какой степени измельчения реакционноспособного гетерогенного состава можно достичь, прежде чем реагенты начнут взаимодействовать друг с другом. Как будет видно из дальнейшего, во многих работах приводятся прямые доказательства (электронно-микроскопические изображения и др.) того, что с помощью МА можно получить наноструктурные реакционные композиты с размером структурных составляющих (фаз) порядка 10–100 нм. Но даже в тех случаях, когда прямые доказательства не приведены, после МА наблюдались значительные изменения

свойств реакционных смесей, например, падение температуры самовоспламенения на сотни градусов. Отметим, что наноструктурное состояние системы определяется не столько с «численным» значением ее характерных размеров (1, 10 или 100 нм), сколько резким изменением ее свойств (температуры плавления, реакционной способности и т.д.) [86,87]. Основываясь на этом, рассмотрим особенности поведения механически обработанных реакционных составов.

1.3.2 Основные характеристики МА

За последнее десятилетие появилось довольно много публикаций, посвященных процессу МА. Сопоставление результатов разных авторов затруднено тем, что данный процесс зависит от многих параметров, среди которых:

- геометрия используемой мельницы (радиусы водила и барабана, расстояние между центральными осями водила и барабана);

Можно значительно менять характер движения шаров, изменяя, например, такую величину, как отношение радиусов водила и барабана в планетарном активаторе (в некоторых мельницах возможно использовать барабаны различного диаметра). Известна также модификация планетарных мельниц (модели G5 и G7 [88,89]), позволяющая независимо задавать скорости вращения водила и барабанов, российским аналогом таких мельниц является Активатор-2S. Увеличение размеров мельницы при сохранении скоростей вращения или частот интенсифицирует активацию.

- скорость вращения водила (диска);
- скорость вращения барабанов;
- ускорение мелющих тел;

Скорость вращения водила и барабанов для различных планетарных активаторов меняются в широком диапазоне. Так, например, для отечественных планетарных мельниц типа АГО2 скорость вращения водила может достигать 600–1200 об/мин, для зарубежных Retsch 100–650 об/мин. Такая разница

приводит к тому, что характерные времена МА для достижения одинаковых состояний порошков в отечественных планетарных активаторах оказываются на один-два порядка меньше и обычно составляют несколько часов.

- материал, размеры и форма мелющих тел;

- материал и объем барабана;

Мелющие тела изготавливаются из высокотвердых материалов. При этом материал определяет массу шара, а, значит, и энергию соударения. Так, плотности карбида вольфрама и стали – двух наиболее часто используемых материалов мелющих тел – отличаются примерно вдвое, что позволяет менять в два раза и массу одного шара при одинаковом размере. Однако влияние материала мелющих тел этим не ограничивается. В процессе работы активаторов практически всегда происходит загрязнение порошка материалом мелющих тел. Поэтому при подборе материала мелющих тел необходимо учитывать износостойкость используемого материала и возможность его химического взаимодействия с обрабатываемым порошком. Последнее относится и к подбору материала барабана.

- коэффициент заполнения барабана;

Коэффициент заполнения барабана (масса шаров, отнесенная к массе шаров при 100% заполнении сосуда). Коэффициент заполнения, как будет показано ниже, (речь идет о влиянии на температуру и механические частоты) может оказывать весьма существенное влияние на энергетические и температурные характеристики и, следовательно, на кинетику превращения и конечные продукты механохимической реакции.

- отношение объемов (или массы) обрабатываемого порошка и мелющих тел (d);

Отношение объемов (или масс) порошка и шаров, также влияет на процесс двояким образом. С одной стороны, чем меньше это отношение, тем быстрее идет процесс измельчения или МА. С другой, уменьшение d приводит к росту степени загрязнения порошка материалом мелющих тел. Кроме того, при очень малом количестве порошка ($d < 0.005$) могут возникать некоторые дополнительные

эффекты. Ниже, например, продемонстрировано, что уменьшение количества порошка приводит к значительному росту температуры шаров [90]. Кроме того, при увеличении d , вероятность инициирования СВС реакции непосредственно в барабане мельницы снижается [91], за счет роста теплоотвода через шары. Из сказанного следует, что существует оптимальное отношение объемов (или масс) порошка и шаров, которое определяется как характером решаемой задачи, так и типом используемой мельницы. Например, для планетарной мельницы типа АГО-2 это отношение часто принимают равным 1:10 или 1:20, хотя известны примеры использования отношений масс от 1:1 [92] до 1:220 в [93].

- среда обработки (воздух, инертный газ, вакуум, жидкость);
- давление рабочей среды в барабане;

Атмосфера, помимо возможного химического взаимодействия с обрабатываемым порошком, влияет на процесс отвода тепла, выделяемого при соударении шаров между собой и со стенками барабана. Чтобы уменьшить химическое взаимодействие участвующих в процессе порошков часто используются инертные атмосферы (гелий, аргон). Однако теплопроводность разных инертных газов значительно различается, поэтому изменение атмосферы и давления в отдельных случаях позволяет управлять температурой процесса механосплавления, а, значит, и конечными продуктами механической обработки и кинетикой превращения [90,94]. Также существуют специальные задачи, когда можно использовать химическое взаимодействие порошков с атмосферой в барабане. Азотная и аммиачная атмосфера могут применяться, если целью процесса является образование нитридов [95,96], а водородная атмосфера позволяет получать гидриды [97].

- поверхностно-активные добавки (стеариновая кислота, гексан, метиловый и этиловый спирт, вода).

Добавление поверхностно-активных веществ также может заметно влиять на ход реакций мельницах. Сплавление порошков происходит за счет двух противоположных процессов – холодной сварки под действием сильной пластической деформации и разрушения порошинок. Цель добавления

специальных веществ – снижение способности материала к холодной сварке, причем в качестве таких веществ могут выступать и жидкости, и твердые вещества, и даже газы. Чаще всего используются поверхностно-активные органические жидкости, такие как стеариновая кислота, гексан, метиловый и этиловый спирт, бензин, бензол, но в роли такого агента может выступать и обыкновенная вода. Значительно более полный список использовавшихся разными авторами активных добавок представлен в обзоре [98]. Эти вещества адсорбируются на поверхности порошинок, препятствуя холодной сварке, тем самым замедляя агломерацию порошка и его налипание на шары и стенки барабанов. Количество добавляемой жидкости может варьироваться (1÷10 вес.% от массы порошка) и в основном подбирается опытным путем.

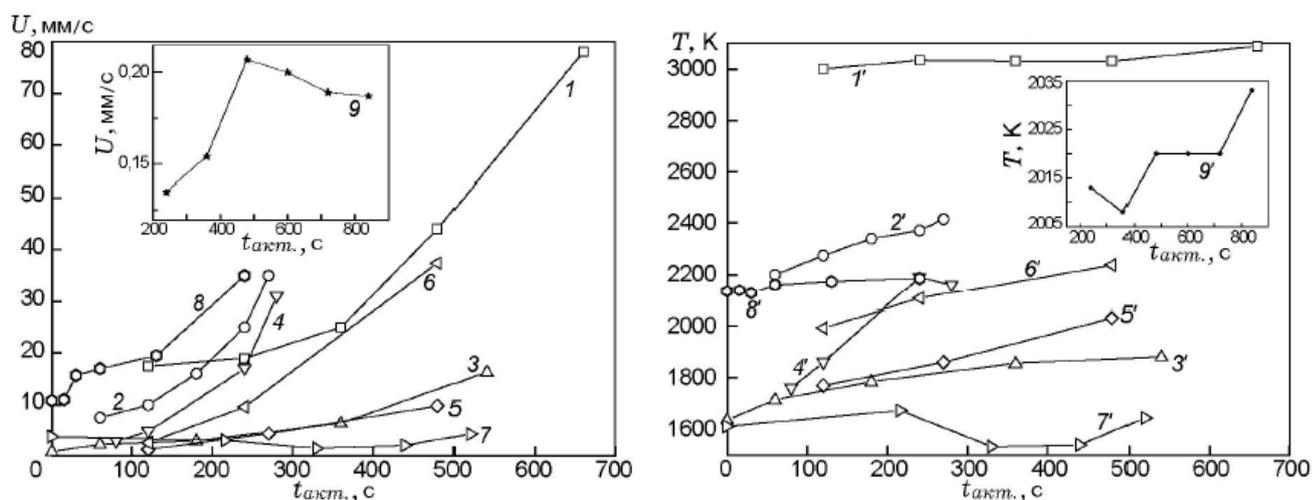
Поверхностно-активное вещество оказывает влияние на конечный размер, форму, а также чистоту получаемого порошка. Использование большого количества добавок к мягким и пластичным порошкам может снижать размеры частиц на 2÷3 порядка. Так в работе [99] сообщается, что средний размер частиц алюминия после размола уменьшался с 500 мкм до 10 мкм, если количество стеариновой кислоты менялось от 1 до 3 вес.%. Однако влияние активных реагентов может быть более сложным. Увеличение количества активной добавки приводит к значительному повышению загрязнения порошка материалом мелющих тел и барабана. Роль поверхностно-активных веществ рассматривается также в работах [98–106].

Точное определение этих характеристик на сегодняшний день не представляется возможным. Их часто измеряют экспериментально [107–123], используя разного рода упрощения и допущения, пытаются оценивать аналитически [88,89,116,123–125], в рамках сильно упрощенных моделей или определяют в ходе компьютерного моделирования [110,126–135]. Как правило, удастся получить только грубые оценки параметров, но даже это позволяет выполнить сравнение разных мельничных аппаратов с самых различных точек зрения.

1.3.3 Применение МА

Можно, однако, выделить три основных параметра, в которых наиболее очевидно выражена физическая (а не техническая) сторона процесса: энергия одного удара (столкновения шаров или шара со стенкой), частота столкновений и общая продолжительность активации. Если перемножить эти три параметра, получается величина энергии, которая затрачена на активацию/обработку. Разумеется, это не означает, что вся эта энергия «закачивается» в активированную смесь, так как большая ее часть переходит в тепло. Тем не менее, отмеченные три параметра и их произведение могут служить физической основой для сравнения результатов.

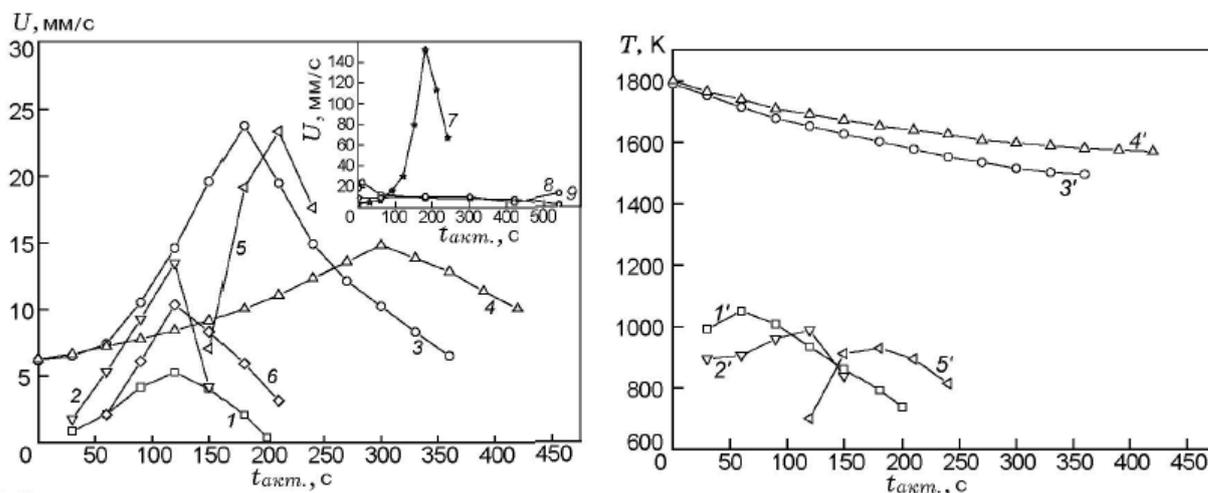
Опубликованные результаты разделяются на две четко выраженные группы по энергии удара. Первую группу можно назвать низкоэнергетическим активированием, при этом энергия соударения составляет 0.1–0.2 Дж, а время активирования от минут до десятков часов. Зависимости скорости и температуры горения для этой группы от времени активации представлены на рисунке 19 [136–139].



1, 1' – Ti + C [136]; 2, 2' – Ti + 0,43C [136]; 3, 3' – Nb + 2Si [137]; 4, 4' – 5Nb + 3Si [137];
5, 5' – Ta + Nb [138]; 6, 6' – 5Ta + 3Si [138]; 7, 7' – Ti + 2Si [139]; 8, 8' – 5Ti + 3Si [139]; 9, 9' – Si + C

Рисунок 19 – Параметры горения МА составов (низкоэнергетическая активация)

Вторая группа результатов связана с высокоэнергетическим активированием, когда энергия удара равна 1–2 Дж и время активации длится от нескольких секунд до минут; параметры горения активированных таким образом составов представлены на рисунке 20 [141–143].



- 1, 1' – 3Ni + Al [73]; 2, 2' – 3Ni + Al [75]; 3, 3' – (Ti + 2,1В) + 60 %Cu, ускорение мелющих шаров 60 g [74]; 4, 4' (Ti + 2,1В) + 60 %Cu, ускорение мелющих шаров 40 g [69];
 5, 5' – Ta + Ni [75]; 6, 6' – 4Ni + Si (Ni + 10% Si); 7 – Ni + Al [75];
 8 – Ni + Al активация в воздухе; 8 – Ni + Al активация в аргоне

Рисунок 20 – Параметры горения МА составов (высокоэнергетическая активация)

Как видно из рисунков, при низкоэнергетическом активировании скорость горения абсолютного большинства смесей монотонно возрастает с увеличением времени механической активации. При этом максимальная температура горения также возрастает, но для многих исследованных составов остается ниже адиабатического значения.

Качественно иные зависимости получены при высокоэнергетической активации (Рисунок 20). Скорости горения имеют максимумы при времени активации в диапазоне 120–300 с. Падение скорости при более длительных временах объясняется, как правило, появлением продукта реакции уже на стадии активирования. Температурные кривые для некоторых систем также имеют максимум, причем, как видно из рисунка, он может не совпадать по времени с

максимумом скорости горения этого же состава. Для составов Ti-V-Cu наблюдалось монотонное падение температуры горения. Во всех случаях максимальная температура горения, измеренная термопарами, была ниже адиабатического значения. Следует обратить внимание на тот факт, что увеличение скорости горения наблюдается для составов, которые без активации горят слабо, на пределе горения, вследствие малого теплового эффекта (кривые 1–6) или же из-за малой плотности (кривая 7). В тех случаях, когда исходная смесь соответствовала стехиометрии с максимальным тепловыделением и была спрессована до оптимальной плотности (кривые 8, 9), увеличение скорости не наблюдалось [144]. МА слабоэзотермичных составов позволяет увеличить полноту превращения и уменьшить содержание вторичных фаз [140,145].

Во многих работах отмечается, что МА приводит к резкому снижению температуры самовоспламенения, определяемой, как правило, методом дифференциального термического анализа. Например, для системы Ti-C температура воспламенения падает от 1600 К для неактивированных смесей до 770 К после 5–10 ч слабоэнергетичной активации [136]; для системы Ti-Si от 1670 К до 870 К (несколько часов активации); для системы Ti-Si-C от 1190 К до 430 К (90 мин активации), а на 106-й минуте активации происходит самовоспламенение смеси непосредственно в размольном барабане при температуре 340 К.

Подводя итоги, можно констатировать, что механическая обработка:

- снижает температуру самовоспламенения различных горючих систем;
- расширяет пределы их горения;
- способствует более полной глубине реагирования;
- в некоторых случаях приводит к росту скорости фронта волны горения.

Существует несколько объяснений механизма МА. Первое – получение реакционных сред с наноразмерным масштабом гетерогенности, что увеличивает их реакционную способность. При этом большинство авторов определяет размеры кристаллитов в активированных смесях по уширению рентгеновских дифракционных пиков с использованием формулы Шеррера или метода Вильямсона – Холла. Эти методы дают косвенные результаты, так как к

уширению пиков могут приводить не только малые размеры кристаллитов и напряжения кристаллической решетки, но также и неоднородность размеров или химического состава (в пределах области гомогенности). Прямым методом является просвечивающая электронная микроскопия, которая подтверждает наличие частиц или кристаллитов размером порядка 100 нм и менее. Второе объяснение предполагает образование нестабильных твердых растворов. Многие авторы указывают также на то, что при механической деформации образуется чистая поверхность контакта реагентов, свободная от оксидов и загрязнений, что способствует повышению реакционной способности смесей.

Также остается невыясненной природа «старения» активированных составов постепенного уменьшения их активности со временем после активации. Этот эффект может быть связан с релаксацией дефектов кристаллической структуры, распадом нестабильных твердых растворов, пассивацией (например, окислением) чистых поверхностей контакта и другими процессами.

Математическая модель горения активированных смесей [146] основана на учете трех основных эффектов: закачке избыточной энергии в смесь, увеличении поверхности контакта (измельчение реагентов) и изменении энергии активации химической реакции. В дальнейшем эта модель была расширена за счет введения в виде теплоты фазовых переходов. В целом модель дала разумные и предсказуемые результаты: увеличение скорости горения с увеличением поверхности реагентов, с ростом избыточной энергии смеси и т. д. Ряд особенностей распространения волн безгазового горения в механически активированных (структурированных) системах, особенно на микроскопическом уровне, успешно объясняется на основе микрогетерогенной (дискретной) модели [147]. Однако разрыв между экспериментальными результатами и теоретическими моделями процесса в настоящее время остается еще слишком большим, чтобы реализовать точное количественное моделирование процесса.

1.3.4 МА в системе Si-C

При исследовании реактивных гетерогенных систем, высокоэнергетическая механическая активация является прекрасным инструментом контроля микроструктур и имеет, как следствие, самое разнообразное применение. МА позволяет осуществлять СВС в таких низкоэкзотермических системах, как Si-C, которые в неактивированном состоянии не способны поддерживать самораспространяющуюся реакцию [148]. Во-вторых, такая механическая обработка, как правило, приводит к образованию композитных реактивных частиц, что дает возможность менять микроструктуру и, следовательно, свойства материалов (например, для получения функционально-градиентных материалов). В-третьих, МА – это уникальный способ синтеза наноструктурированного порошка карбида кремния [149,150]. Фундаментальные знания процессов, возникающих во время МА порошковых смесей, имеют решающее значение для разработки различных технологических основ.

Анализ литературы позволяет сделать вывод, что МА: (I) снижает температуру инициирования, (II) увеличивает реакционную способность, (III) способствует полноте реакции, и (IV) обычно позволяет увеличить скорость горения [152]. Поэтому логично применить МА для такой низкоэкзотермической системы, как Si-C.

Недавно был разработан метод [153] который включает следующие стадии: (I) добавление небольшого количества (1–3 масс.%) раствора NH_4Cl и ПВХ в порошковую смесь Si-C; (II) механическая активация (2–12 ч), далее для инициирования СВС процесса смесь разогревают до температуры 950–1200 °C. В работе показано, что МА позволяет инициировать реакцию при относительно низкой температуре 1050 °C и достичь 100% полноту реакции, используя небольшое количество добавок. Полученный β -SiC продукт имеет удельную поверхность 4,4 м²/г, и размер частиц менее 5 мкм. Тем не менее, в работе было показано, что длительность МА не обязательно приводит к лучшему результату, на рисунке 21 показаны микроструктура SiC продуктов синтеза, полученных

после 2 и 12 часов механической обработки. После 12 часов МА частицы SiC значительно крупнее.

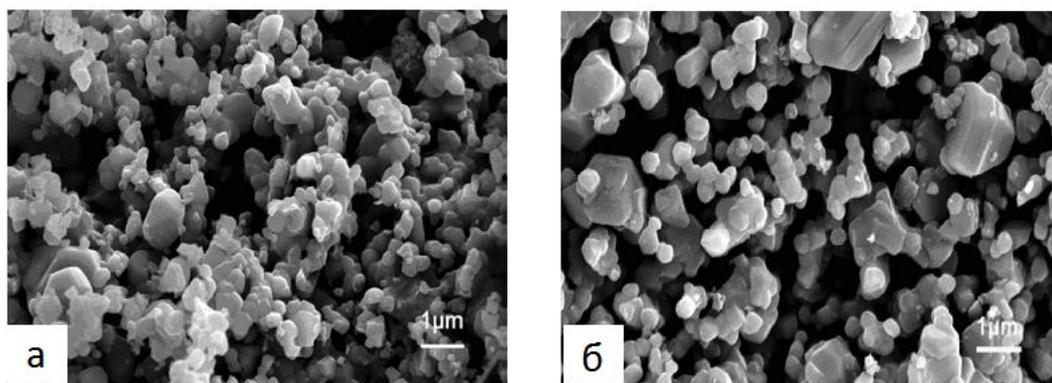


Рисунок 21 – Микроструктура SiC продуктов синтеза, полученных после 2 (а) и 12 (б) часов механической обработки

Аналогичный метод, но с синтезом в режиме послойного горения был также разработан [154]. Для реализации СВС в режиме послойного горения используется несколько большее количество (~ 6 масс.%) ПТФЭ, чем при реализации объемного горения. Важно также отметить, что в этом режиме полученные частицы SiC имеют более мелкий размер (Рисунок 22а) и узкое распределение частиц по размеру (Рисунок 22б).

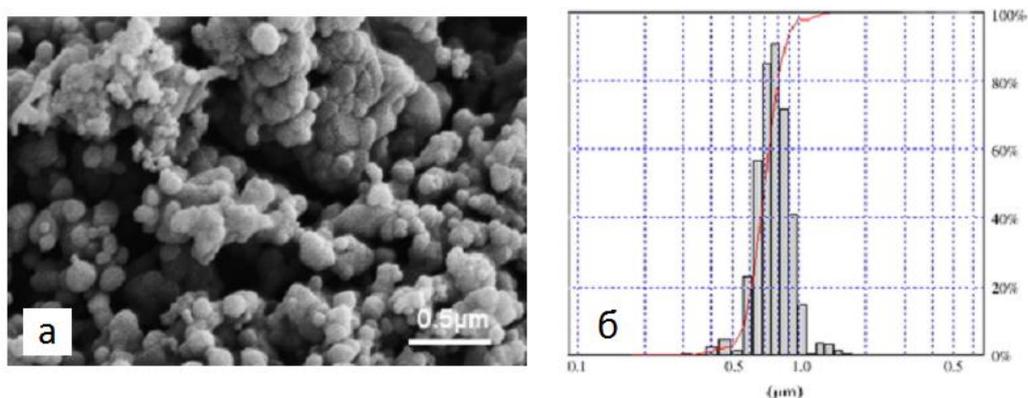


Рисунок 22 – Микроструктура (а) и распределение частиц SiC по размеру (б), синтезированных в режиме послойного горения

Совмещение механической и химической активации (ПТФЭ) с синтезом в атмосфере азота были использованы для крупномасштабного производства нанопорошка карбида кремния [155]. Для синтеза был использован следующий режим подготовки реакционной смеси: МА в течение 2 часов с соотношением массы шаров к массе смеси 1:16, давление азота – 4 МПа, для полноты превращения использовали химическую добавку – 1,5 масс.% ПТФЭ. Количество примесей в нанопорошке карбида кремния составляло менее 1%.

Также была проведена механическая активация только смеси (без каких-либо добавок) Si+C (Рисунок 23), с последующим синтезом в режиме послойного горения [156]. Было показано, что через 4 часа механической обработки смесь может воспламеняться на воздухе при 0,1 МПа, процесс протекает в две реакции. Первая реакция – это взаимодействие поверхности кремния с кислородом, приводит к образованию относительно тонкого ($\sim 0,5$ мкм) слоя SiO₂ фазы, одновременно с разогревом всей смеси. Вторая реакция – это уже получение продукта β -SiC с небольшим количеством фаз Si₂N₂O, микроструктура полученного SiC порошка показана на рисунке 23. Данный метод позволяет получать частицы размером SiC ~ 100 нм.

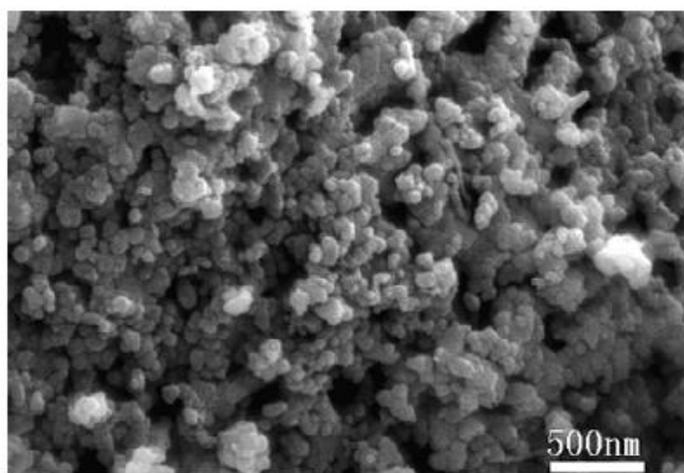


Рисунок 23 – Микроструктура SiC порошка, синтезированного на воздухе после 4 часов МА

1.4 Искровое плазменное спекание

1.4.1 Общие представления об ИПС

Нanomатериалы являются одними из наиболее перспективных быстроразвивающимися направлений в современной науке о материалах. На пути от «микро» к «нано», влияние микроструктуры на свойства материалов становится все сильнее и сильнее. Наноразмерная структура (менее 100 нм) становится причиной для существенного, и даже радикального, улучшения свойств. Так называемый «размерный эффект» влияет и на получение наноструктурированной беспористой керамики. Термин «консолидация» был впервые введен Бальшиным [157], для обозначения всех методов консолидации частиц в определенный объем, под давлением и без него. Глеитер [158] впервые применил высокое давление для консолидации порошков, чтобы сделать наноструктурные образцы палладия и оценить их механические свойства. Позже, Трусов и др. независимо от Глеитера осуществляют консолидацию никелевых нанопорошков под высоким давлением [159]. С тех пор были изобретены десятки методов консолидации порошков.

Размер спекаемых частиц, и даже наличие агломерированных наночастиц негативно влияет на спекаемость материала. Способность к агломерации является естественным свойством наночастиц. Крупные агломераты препятствуют процессу ликвидации пор, так как движущая сила, усадка и скорость усадки внутри агломерата и между частицами будут значительно отличаться. Это различие приводит к значительным внутренним напряжениям, появлению больших пор или даже к образованию микротрещин. Размерность такого дефекта или структурная неоднородность непосредственно определяет плотность, прочность и другие свойства материала. Что касается равномерного смешивания нанопорошков, то большинство используемых механических методов неэффективно, потому что агломераты, либо остаются стабильными, либо это инициирует зарождение новых агломерированных наночастиц. Рисунок 24 отчетливо демонстрирует зависимость относительной плотности от размеров агломератов в спекаемом материале [160].

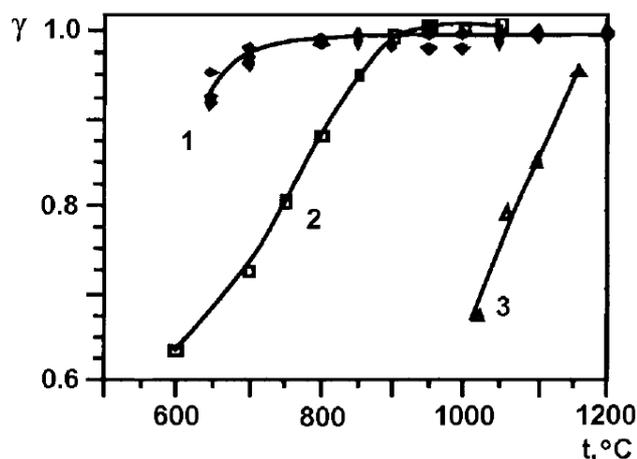


Рисунок 24 - Зависимость относительной плотности от размеров агломератов в спекаемом материале: 1 – 1–40 нм (неагломерированные наночастицы); 2 – 16 нм (размер агломератов 80 нм); 3 – 8–10 нм (размер агломератов 340 нм)

Частицы 8–10 нм с размером агломератов 340 нм (кривая 3) спекаются при температуре выше 1000 °С, в то время как неагломерированные наночастицы размером 1–40 нм (кривая 1) спекаются при температуре ниже 600 °С. Порошок содержащий крупные агломераты при спекании нуждается в применении более высоких температур для дальнейшего уплотнения.

Также существует проблема консолидации, а именно изготовление беспористого материала с размером спекаемых частиц до 100 нм, условия процесса довольно противоречивы с точки зрения физики и материаловедения, потому что и уплотнение, и рост зерен протекают одновременно при той же температуре и конкурируют друг с другом, идет одновременное увеличение и уменьшение образца. И эта связь становится значительно больше при переходе к наноразмерностям.

За последние годы разработано несколько потенциально важных технологий для консолидации именно наноматериалов, которые позволяют контролировать фактор роста зерна, т.е. регулировать скорость нагрева и сократить длительность спекания до 10 минут. В основном это электроимпульсные методы, воздействие импульсов электрического тока на

металлические порошки и другие дисперсные материалы порождает в них ряд специфических явлений. На контактных участках между соседними частицами под влиянием электрического тока происходит интенсивный массоперенос в твердой фазе. Кроме этого, часть материала может расплавляться и испариться, что сопровождается еще более интенсивным массопереносом. В результате в однокомпонентных порошковых прессовках идет процесс быстрого спекания. Для поликомпонентных порошковых систем характерно интенсивное сплавообразование или возникновение новых фаз, не входящих в исходную композицию («реакционное спекание», СВС). В зависимости от параметров процесса (давление на порошковую среду, амплитуда и длительность импульсов электрического тока) процесс спекания может протекать по-разному. В связи с этим в широких пределах изменяются структура и свойства спеченных материалов. С помощью методов «электроспекания» порошков можно получать материалы, обладающие неоспоримыми преимуществами перед аналогичными порошковыми материалами, изготовленными без пропускания электрического тока. Примерами служат материалы для алмазных инструментов, конструкционного и антифрикционного назначения из сплавов на основе алюминия и алюминиевой бронзы, детали из бериллия, титана и титановых сплавов, композиции типа металл-диэлектрик и ряд других. Методы спекания с использованием электрического тока позволяют во многих случаях отказаться от использования защитных газовых сред (или вакуума), а также совмещают в одной операции формование и спекание порошковых заготовок. Широкий диапазон изменения электрофизических параметров воздействия на порошок обуславливает многочисленность этих методов. К ним относятся: горячее прессование (ГП), электроразрядное спекание (ЭРС), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное спекание, электроимпульсное прессование, развиваемые в странах СНГ. В дальнем зарубежье к подобным методам относятся: Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Discharge Compaction (EDC).

В данной работе для получения наноструктурированной керамики используется установка искрового плазменного спекания (ИПС). Метод ИПС для консолидации порошка использует импульсы постоянного электрического тока, проходящего через графитовую матрицу в которой находится образец, но применение графита ограничивает диапазон рабочих давлений до 100 МПа. Райченко описал этот процесс в деталях [161]. ИПС состоит по существу из совместного воздействия высокой температуры, высокого осевого давления, низковольтного напряжения и большого тока в присутствии электромагнитного поля (плазмы). Но прямых доказательств присутствия разрядов (Рисунок 25) не найдено, как в системах твердых частиц проводников, так и изоляторов. Ключевые характеристики ИПС были обобщены [161] следующим образом:

- Локальная генерация плазмы электрического разряда и ее влияние на тепло- и массоперенос;
- Совокупный эффект от внешних полей на уплотнение или фазообразование;
- Влияние электрического тока в приповерхностных слоях проводников и полупроводников (так называемый "скин-эффект");
- Электрическое поле вызывает джоулев нагрев порошкового материала, который создает условия для его горячего уплотнения, который дает возможность избежать больших температурных градиентов.

Считается, что совместное воздействие электрических разрядов, джоулев нагрев и механическое давление вызывают ускорение процессов уплотнения. При электрических разрядах на межчастичных контактах выделяется энергия и достигается высокая температура. Концентрация тепловыделения на поверхности частиц вызывает плавление поверхностных слоев и разрушение оксидных пленок. Применение импульсов электрического тока для синтеза химических соединений, также приводит к интенсификации процесса. Ускорение химической реакции связано с разрушением оксидных пленок на поверхности реагирующих порошков. Начальное воздействие импульсами напряжения разрушает оксидные пленки и образует участки на поверхности частиц, по которым происходит дальнейшее

контактное соединение между частицами. Эту начальную стадию ИПС можно рассматривать как очистку поверхности порошковых частиц посредством удаления оксидных пленок и различных адсорбированных газов.

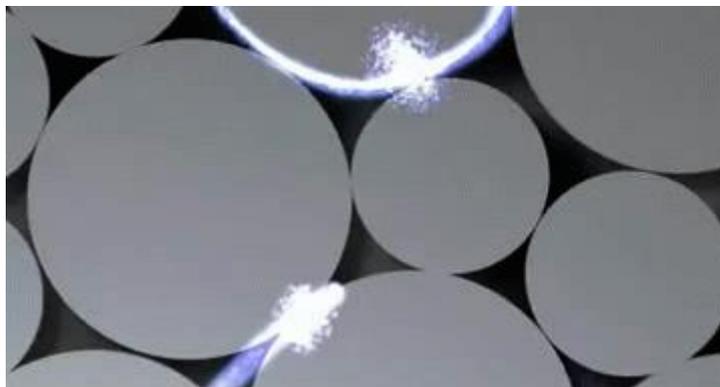


Рисунок 25 – Электрические разряды между частицами

Последующее воздействие внешнего давления на очищенный разогретый порошковый материал приводит к практически полному уплотнению. Кратковременность консолидации является наглядным свидетельством того, что твердофазные диффузионные механизмы, присущие спеканию, незначительно влияют на процесс консолидации. По-видимому, процессы жидкофазной диффузии или ускоренной поверхностной диффузии на очищенной поверхности порошковых частиц приводят к полному уплотнению в данном случае. К сожалению, до настоящего времени не были осуществлены прямые эксперименты, однозначно доказывающие или опровергающие эту гипотезу.

1.4.2 Применение ИПС

Основным преимуществом ИПС технологии, как было сказано выше, является небольшая продолжительность процесса, она обычно приводит к минимальному росту зерен. ИПС успешно применяется для уплотнения различных материалов, электропроводящих, сверхпроводников или диэлектриков, монолитных и композиционных материалов, обычного или нанокристаллического размера. Отдельные примеры конечных размеров зерен, достигнутые при ИПС нанопорошков приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Размеров зерен после ИПС

Материал	Размер частиц, нм	Давление, МПа	Температура, °С	Скорость нагрева, °С·мин ⁻¹	Длительность, мин	Размер зерен, нм	Относительная плотность, %	Источник
Al ₂ O ₃ -5%BaTiO ₃	200-500	38	1100-1500	100	3-5	500	93-95	163
Fe-Al	10-15	70	1100		1	30-50	93-98	164
SiC/Si ₃ N ₄	5/70	63	1600-1700	100	10	70-300	96	165
Fe-Co	10-15	60	900		5	30	95	166
AlN	10-15	22	1600	160	5	100	99,5	167
Al ₂ O ₃ -SiC	10-15	40	1100-1500	200	5	100	99	168
Al ₂ O ₃	15	63	1000-1250	300	3	300-1000	98	169
Al ₂ O ₃	50	63	1150	200	3	350	99,8	170
Al ₂ O ₃ -MgO	32	1000	850	150	30	200	98	171
Al ₂ TiO ₅	15	1000	850	150	30	200	98	171
BaTiO ₃	30	100	800-1000	200	2-5	50-100	97	172
BaTiO ₃	13	50	900	200	0-3	200-700	96-99	173
MgO	13	150	800	300-400	5	30-70	91-97	174
CeO ₂	7	600	625	200	5	11-13	98	175
ZrO ₂	12	500	1000	100	3	70	99	176

Однако детальный анализ факторов, влияющих на массоперенос в неоднородной среде представлен в работе [161]. ИПС именно наноразмерных частиц продемонстрировало некоторые особенности, в том числе для наночастиц, которые находятся в метастабильном и агломерированном состоянии, с высоким содержанием различных адсорбатов, примесей и т.д. ИПС применяется для спекания наноматериалов с различными типами химической связи и электропроводности.

На рисунке 26 показана зависимость относительной плотности от температуры ИПС, при спекании наноразмерных порошков диэлектрических оксидов ZnO, ZrO₂-3% Y₂O₃ и Al₂O₃ под давлением 50 МПа и при скорости нагрева 100 °С/мин [162].

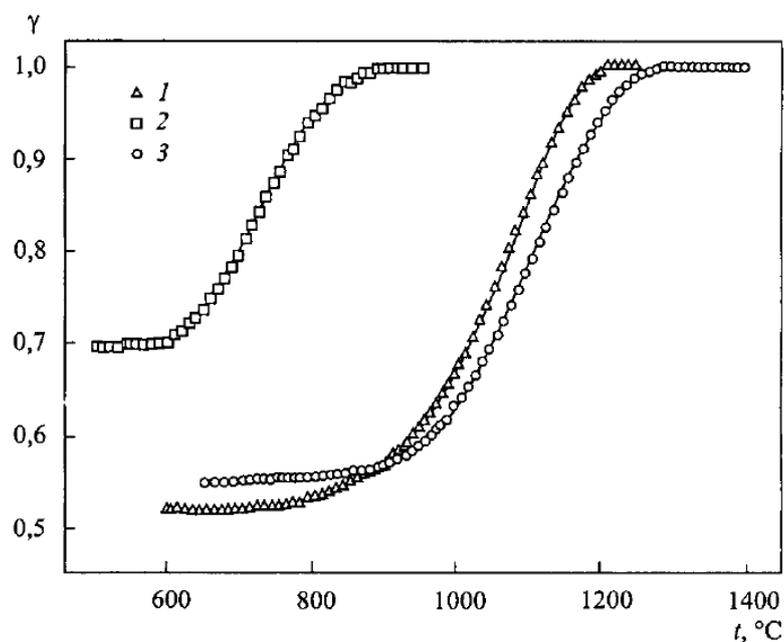


Рисунок 26 – Зависимость относительной плотности от температуры ИПС для наноразмерных порошков

1 – ZrO₂-3% Y₂O₃, 2 – ZnO и 3 – Al₂O₃ [162]

Однако преимущества ИПС, не приводят к лучшему уплотнению и сохранению размера зерен, т.е. можно сделать вывод, что оптимизация процессов остается необходимой процедурой. Без оптимизации процесса вышеупомянутые оксиды показали фактор роста зерна (L/L_0) равный 8. Выбор оптимального давления, температуры, скорости нагрева для простых и сложных оксидов ZnO, Al₂O₃, ZrO₂, YAG и BaTiO₃ позволил снизить фактор роста зерен до 2. Например, для нанокристаллического титана и циркония (40 и 200 нм), фактор роста при ИПС составил 3, а для изотермического спекания уже 26.

Нанопорошок Al₂O₃ – спекали с помощью ИПС под давлением 47 МПа, и использовали две скорости нагрева – 50 °С·мин⁻¹ и 300 °С·мин⁻¹. Авторы [177] показали, что при быстром нагреве Al₂O₃ происходит более интенсивный рост шеек между частицами и большая усадка. Рисунок 27 иллюстрирует уплотнение и рост зерен в этих процессах. Высокоскоростной нагрев приводит к росту плотности и большему размеру зерна только при температуре спекания до 1200 °С, чем при медленном нагреве. Но при температуре спекания выше 1200 °С, ситуация существенно меняется, и уже наоборот медленный нагрев приводит к

росту плотности и большему размеру зерна. Этот факт может помочь интерпретировать несколько противоречивые результаты в недавно опубликованных работах, в которых утверждалось различное влияние скорости нагрева на размер зерен.

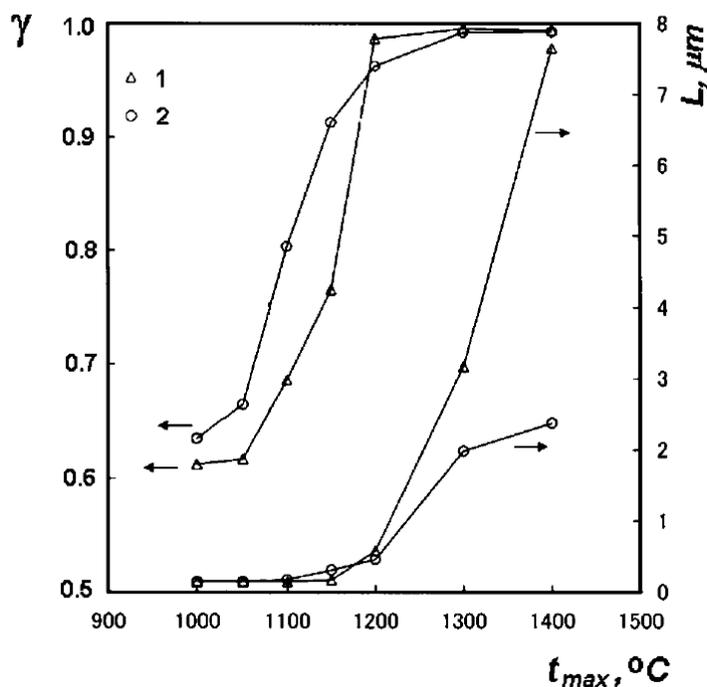


Рисунок 27 – Зависимость относительной плотности и размера зерна от температуры ИПС при различных скоростях нагрева
1 – 50 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 2 – 300 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

1.4.3 ИПС в системе Si-C

Последнее время особый интерес уделяется получению беспористой наноструктурированной карбидокремниевой керамики, нанокерамика предполагает улучшение свойств в результате сокращения размеров зерен [178–180]. Например, наноструктурированный карбид кремния обладает абсолютно новым свойством, таким как сверхпластичность [181]. Однако получение беспористого наноструктурированного SiC, сохраняя при этом его исходную наноразмерность, были достигнуты только с применением различных добавок [182–185] или применения чрезвычайно высокого давления прессования во время спекания. Попытки консолидации нанопорошков для производства беспористой

керамики SiC были сделаны с помощью нескольких методов, включая обычное спекание [186,187], горячее прессование [186,188,189] и искровое плазменное спекание [190,191]. Основной акцент в таких работах делается на устранение или минимизацию фактора роста зерен. Ввиду неравновесного состояния наноматериалов и того, что спекание карбидов кремния требует высокой температуры и относительно длительного времени (несколько часов) выдержки при этой температуре, фактор роста зерен значительно влияет на получение именно нанокерамики [192]. Для достижения высокой плотности и уменьшения роста зерен, консолидация наноструктурных SiC была проведена с помощью жидкофазного спекания, с применением оксидной добавки [182] или с добавлением таких добавок, как бор и углерод [178,180,183–185].

В работе [193] показано спекание (Рисунок 28) нанопорошка SiC и порошка полученного после 12 часов механической обработки из исходных смесей кремния и углерода. Консолидация проводилась без использования добавок или применения относительно высоких давлений.

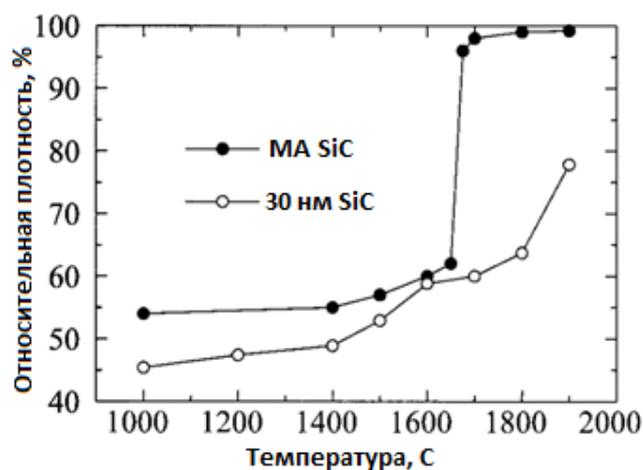


Рисунок 28 – ИПС нанопорошка SiC и порошка полученного после 12 часов механической обработки

Порошки спекали при различных температурах в диапазоне от 1000 °C до 1900 °C в течение 10 минут, при одноосном давлении 40 МПа. Практически беспористый наноструктурированный карбид кремния был получен при температуре спекания > 1700 °C. В работе исследовано влияние температуры и

продолжительности спекания на конечную плотность и микроструктуру. Сделан вывод, что оптимизация режимов ИПС играет важную роль в процессе получения беспористого наноструктурированного материала, она позволяет повысить плотность и значительно снизит рост зерен.

Результаты применения различных скоростей нагрева [194] представлены в таблице 6. Спекались образцы SiC с добавками В₄С и С, которые были уплотнены до 98% при 2000 °С и давлении 45 МПа.

Таблица 6 – Влияние скорости нагрева на спекание SiC

Образец №	Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, °С/мин	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Размер зерен, мкм
1	2000	45	5	50	99.6	31.2	13.041
2	2000	45	5	100	99.3	30	8.455
3	2000	45	5	200	99.8	27.3	5.958
4	2000	45	5	300	99.4	27	4.902
5	2000	45	5	400	99.3	28.3	4.246

На рисунке 29 приведены образцы, спеченные при одних и тех же условиях, но с разной скоростью нагрева – 50 и 400 °С/мин. Как продемонстрировано на шлифах после травления в атмосфере CF₄-10%O₂, рост зерен можно свести к минимуму при использовании более высоких скоростей нагрева. Но результаты также демонстрируют линейное уменьшение относительной плотности при увеличении скорости нагрева. Это объясняется общей продолжительностью процесса спекания, т.е. суммарным временем нагрева до температуры спекания и выдержкой при этой температуре. При скорости нагрева 400 °С/мин процесс выхода на температуру спекания значительно сокращается, следовательно, общее время процесса тоже. Краткосрочная длительность процесса способствует меньшему росту зерен, но для достижения высокой плотности такой длительности уже недостаточно.

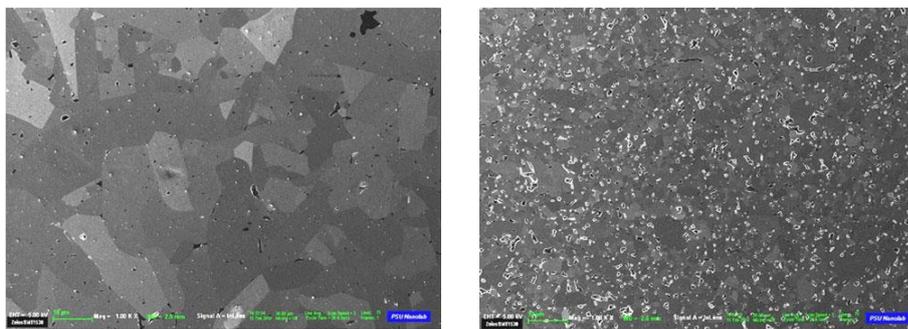


Рисунок 29 – Микроструктура образцов спеченных с разной скоростью нагрева 50 °С/мин и 400 °С/мин

В другой работе [195], изменяя, также скорость нагрева (100–400 °С/мин) спекают смесь 97.56 масс.% SiC, 2.04 масс.% Al₄C₃, и 0.4 масс.% В₄С. Было показано, что система Al–В–С является эффективной добавкой для спекания карбида кремния при низкой температуре [196,197,198].

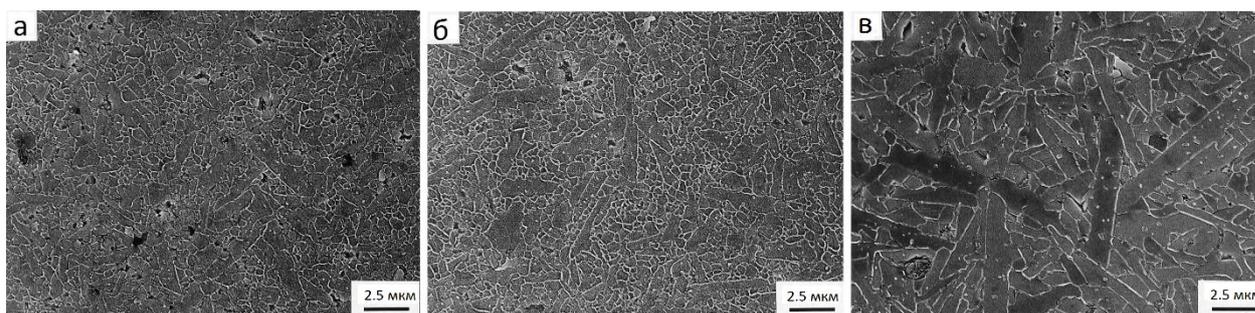


Рисунок 30 – Микроструктура (97.56 масс.% SiC, 2.04 масс.% Al₄C₃, и 0.4 масс.% В₄С) спеченных с разной скоростью нагрева:
а – 100 °С/мин; б – 200 °С/мин; в – 400 °С/мин

Основываясь на опыте традиционного спекания и результатах других исследователей, показывающих, что увеличение скорости нагрева для Al₂O₃ [199], Si₃N₄ [200] и ZrO₂ [201] приводит к минимальному росту зерна. В работе [195] также ожидалось снижение роста зерна, при применении высокой скорости, тем не менее, результаты были противоположными. Как показано на рисунке 30, зерно удлиняется с увеличением скорости нагрева. Видимо, высокая скорость массопереноса связана с действием импульсов электрического тока между частицами SiC. Импульсное напряжение включение-выключение, теоретически

генерирует электрический разряд в пустотах между частицами SiC, а затем порождает локальный высокотемпературный нагрев частиц. Именно этот локальный (точечный) нагрев вызывает быстрый рост температуры частиц (авторы называют его локальной температурой), которая значительно превышает фиксируемую температуру. Высокая локальная температура способствует быстрой передаче массы и затем значительному увеличению размера зерна. Эффект локализованного нагрева может зависеть от физических свойств, таких как электро- и теплопроводность обрабатываемых материалов, и что может быть причиной различного поведения роста зерна при спекании SiC по сравнению с вышеупомянутыми Al_2O_3 , Si_3N_4 , ZrO_2 .

Локальное нагревание между частицами может повышаться за счет увеличения входного напряжения или тока, т.е. мощности установки спекания. На рисунке 31 показаны варианты применяемой мощности с температурой и временем выдержки в течение спекания для скорости нагрева 100 °C/мин, 200 °C/мин и 400 °C/мин. Это демонстрирует изменение мощности при увеличении скорости нагрева. Одновременно с увеличением мощности увеличивается и локальная температура, что и приводит к росту зерен карбида кремния.

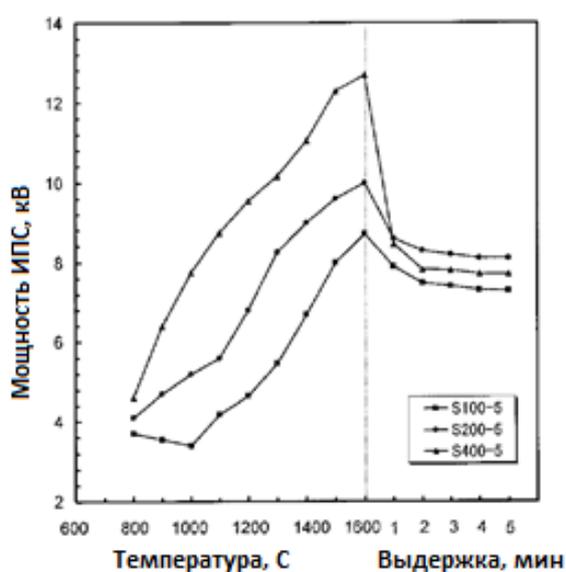


Рисунок 31 – Зависимость мощности применяемой при спекании от скорости нагрева

1.5 Постановка задачи

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о необходимости разработки эффективного способа получения субмикронного порошка SiC и беспористой карбидокремниевой нанокерамики без использования вспомогательных активаторов спекания. Для создания таких материалов необходимо решить следующие основные задачи:

- исследовать влияние параметров МА на структуру и фазовый состав композиционных Si/C частиц, и выявить механизмы их образования;
- изучить закономерности влияния способа активации процесса горения: МА (Si/C), химической активации (добавление тефлона), СВС в атмосфере азота (Si/C/N₂) и с использованием восстановительной реакции (SiO₂/C/Mg), на фазовый состав и микроструктуру частиц SiC;
- исследовать кинетику искрового плазменного спекания СВС-порошков SiC. Определить параметры ИПС, обеспечивающие получение беспористой нанокерамики;
- разработать способ получения SiC нанокерамики по технологии СВС+ИПС.
- исследовать свойства полученной керамики: плотность, твердость, трещиностойкость.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные компоненты

В качестве исходных компонентов использовали порошки кремния, графита и сажи, характеристики которых представлены в таблице 7. Процессы МА, СВС и ИПС проводились в атмосфере газообразного аргона (чистота 99.987%).

Таблица 7 – Наименование и характеристика исходных материалов

Исходный материал	Марка материала	Дисперсность, мкм
Кремний, Si	КЭФ-4.5 (ГОСТ 19658-81)	≤ 63 (порошок получен размолом монокристаллических слитков)
Графит, С	Alfa Aesar (Graphite flake, natural, -325 mesh, 99.8% (metals basis))	≤ 10
Сажа, С	П804Т (ТУ 38-1154-88)	≤ 0.2

2.2 Механическая активация

Для экспериментального исследования процесса МА и получения реакционных смесей Si+C в работе использовалось две планетарные мельницы Активатор-2S (Россия) и Retsch PM100 (Германия). Мельница Retsch PM100 показана на рисунке 32, она имеет один рабочий барабан (220 мл). Размольный барабан размещен вне центра планетарного диска шаровой мельницы. Направление вращения планетарного диска противоположно вращению размольного стакана с соотношением скоростей 1:2 (соотношение скоростей изменить невозможно, коэффициент К всегда равен 2). Скорость планетарного диска варьируется от 100 до 650 об/мин.

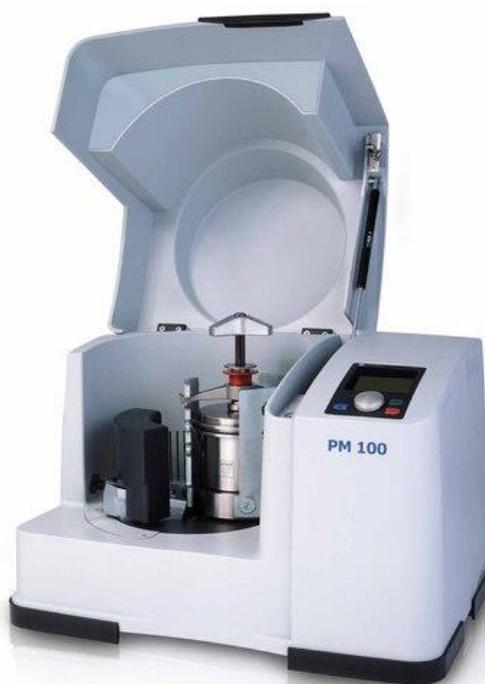


Рисунок 32 – Мельница Retsch PM100

Второе устройство МА, это лабораторная планетарная шаровая мельница Активатор-2S (Рисунок 33), особенность которой заключается в возможности изменения скорости вращения планетарного диска (0–900 об/мин), скорости вращения барабанов (0–1800 об/мин) и соответственно соотношения между их скоростями вращения (коэффициент К). Параметр К имеет отрицательное значение, так как направление вращения планетарного диска противоположно вращению размольных барабанов. Основные характеристики и схема размещения барабанов на планетарном диске, применяемые в данной работе, показаны в таблице 8 и рисунке 34.



Рисунок 33 – Устройство мельницы Активатор-2S

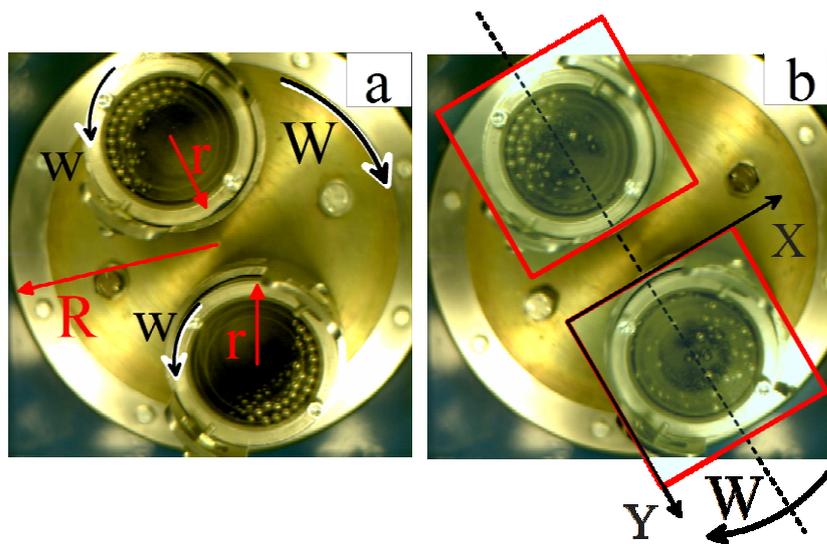


Рисунок 34 – Схема размещения барабанов на планетарном диске

Таблица 8 – Параметры МА

Параметр	Значение
Расстояние между центральной осью планетарного диска и центральной осью барабана, R-r	0.064 м
Радиус барабана, r	0.040 м
Радиус водила, R	0.104 м
Коэффициент М ($M = R/r$)	1.6
Коэффициент К ($K = w/W$)	0 – 2.0
Радиус мелющего тела (шара)	0.003 м
Масса мелющего тела (шара)	0.8 г
Скорость вращения планетарного диска, W	0 – 900 об/мин
Скорость вращения барабана, w	0 – 1800 об/мин
Коэффициент заполнения барабана	0.35
Объем барабана	250 мл
Рабочая атмосфера	Аргон (99.987 %)

Основные узлы мельницы смонтированы на металлической раме. На раме установлены: два электродвигателя с устройствами натяжения ремней, поддон для сбора воды, защитный кожух и основной узел – вращающийся редуктор с барабанами. Снаружи рама закрыта облицовочными пластинами.

Планетарный механизм расположен внутри вращающегося редуктора, герметично закрытого и заполненного смазкой (масло И-40). Вращение от двигателей передается как на корпус редуктора, так и на его центральную ось, что позволяет получить различные соотношения скоростей вращения корпуса и барабанов.

Помольные барабаны и вращающийся редуктор при работе мельницы охлаждаются водой, таким образом, обеспечивая нормальную температуру подшипников, охлаждение масла и поддержание температуры в барабанах на нужном уровне. Вода подается к помольным барабанам через трубку ввода воды и разбрызгивается на барабаны во время вращения для интенсивного охлаждения (тепло в барабанах может выделяется при МА и при прохождении химических реакций). Далее, вода попадает на верхнюю крышку вращающегося корпуса, затем в приемный поддон и далее удаляется через сливной шланг.

Защитный кожух мельницы оборудован устройством блокировки, не позволяющим запустить мельницу, если кожух открыт. Питание

электродвигателей мельницы производится через частотные преобразователи которые позволяют регулировать скорости вращения корпуса и барабанов, обеспечивают плавный разгон двигателей, а также защиту от перегрузки. В некоторых режимах работы мельницы необходимо изменять направление вращения двигателя центральной оси редуктора, это осуществляется с помощью отдельного устройства – реверсивного пускателя.

Асинхронные двигатели управляются инверторами, которые по интерфейсу RS 485 объединены в сеть и подключены к компьютеру. Управляющая программа задает скорость вращения для каждого привода, ускорение и время вращения. Это позволяет с большой точностью выдерживать соотношение скоростей, т.е. режим движения шаров.

2.3 Исследование различных режимов движения шаров при МА

Исследование различных режимов движения шаров при МА Исследование различных режимов движения шаров при МА проводились на планетарной шаровой мельнице Активатор-2S, которая позволяет изменять значение параметра К в широких пределах. Поведения движения шаров внутри барабанов изучались с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro M310 (Vision Research Inc., США), которая устанавливалась над работающей мельницей (Рисунок 35). Стальные крышки барабанов заменялись на специально изготовленные прозрачные крышки из оргстекла. Система освещения, состоящая из четырех светодиодных светильников, устанавливалась внутрь защитного кожуха мельницы и позволяла регистрировать процессы внутри размольных барабанов со скоростями до нескольких тысяч кадров в секунду.

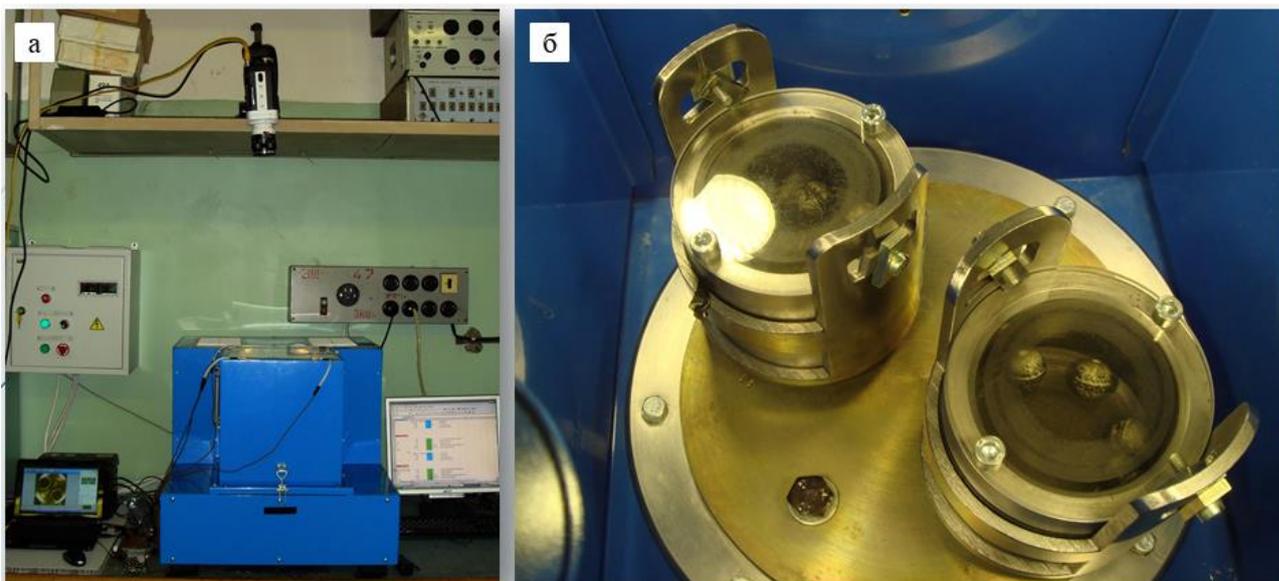


Рисунок 35 – Высокоскоростная видеосъемка процесса МА (а) и специально изготовленные прозрачные крышки на барабаны из оргстекла (б)

2.4 Определение удельной поверхности

Удельная поверхность порошков определялась методом БЭТ, измерение проводили на анализаторе Coulter SA3100 (Рисунок 36) при температуре 77 К, в котором используется азот в качестве адсорбента. Перед измерением удельной поверхности порошки предварительно вакуумировали в течение 8 часов при температуре 400 К для дегазации.



Рисунок 36 – БЭТ анализатор Coulter SA3100

2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру порошков и материалов анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO® 50 Series XVP (разрешение 2 нм при 30 кВ) и FEI Magellan™ 400L XHR Scanning Electron Microscope (разрешение 0,9 нм при 1 кВ) в режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов.

2.6 Энергодисперсионная спектроскопия

Для изучения элементного анализа твёрдого вещества применяли методику энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). При исследовании объектов в сканирующем электронном микроскопе использовали детектор INCAx-sight Model 7636.

2.7 Просвечивающая электронная микроскопия

Тонкая структура композиционных Si/C частиц изучалась на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-300 (USA) в двух режимах: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) при 300 кВ. Подготовка порошков производилась с помощью сфокусированного ионного пучка, на микроскопе FEI Helios 600 Dual-Beam (USA).

2.8 Рентгенофазовый анализ

Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4.0-07 с излучением Co-K α и Cu-K α . Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов 20° – 120°, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция – 4 с.

2.9 Расчет адиабатической температуры горения

Для понимания механизма СВС-процесса необходимо рассчитать адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) реакционных систем и определить

равновесные продукты горения (фазовый состав) и их агрегатное состояние (s – твердое, l – жидкое). Расчет температур горения смеси различных элементов и соединений проводят в предположении адиабатичности процесса (отсутствия теплопотерь из зоны реакции). Расчет равновесного состава фаз и адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и проводили с помощью специальной компьютерной программы TERMO, разработанной в Исследовательском центре СВС ИСМАН.

Программа содержит базу данных, в которой собраны термодинамические функции (свободная энергия, энтальпия, энтропия) и теплофизические свойства (температурная зависимость теплоемкости, температуры и тепловые эффекты фазовых переходов) для большинства веществ и соединений. Для расчета адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов необходимо задать концентрации исходных веществ и их температуру, а также выбрать из предложенных соединений в данной системе те, которые могут реально образоваться. Для определения состояния равновесия программа ищет минимум термодинамического потенциала (свободной энергии) системы, выражения для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, пропорционально их концентрациям. Расчет равновесных продуктов горения возможен в двух режимах: режим постоянного давления ($P = const$) и режим постоянного объема газообразных реагентов ($V = const$). В первом случае программа ищет минимум свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) G , во втором – минимум свободной энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала) F .

Алгоритм минимизации термодинамического потенциала основан на методе градиентного спуска. Основная идея этого метода состоит в том, чтобы двигаться к минимуму в направлении наиболее быстрого убывания функции, которое определяется антиградиентом. Эта идея реализуется следующим образом. Выбирается начальная точка (для этого пользователем произвольно вводится первое приближение адиабатической температуры), вычисляется в ней градиент рассматриваемой функции (для этого берутся частные производные по всем переменным – концентрациям, температуре и т.п.) И делается небольшой шаг в

обратном, антиградиентном направлении. В результате приходим в точку, в которой значение функции меньше первоначального. В новой точке процедура повторяется: снова вычисляется градиент функции и делается шаг в обратном направлении. Продолжая этот процесс, мы будем двигаться в сторону убывания функции. Минимум считается достигнутым, когда градиент становится нулевым, т.е. производные функции свободной энергии по всем переменным равны нулю.

2.10 Определение скорости и температуры горения

Скорость и температуру горения определяли методами высокоскоростной видеосъемки и микротермопарного измерения. Данные исследования проводили в лабораторном СВС реакторе (объем 1000 м³). Реактор работает следующим образом, на керамическую подставку устанавливается образец, сбоку в него помещается термопара (W/Re, 100 мкм), которая через контроллер термопары подключена к персональному компьютеру. Программа выводит зависимость температуры от времени. Для инициирования горения сверху образец поджигается вольфрамовой спиралью. Керамическую подставку с образцом помещают в герметичную камеру реактора, из которой при помощи форвакуумного насоса откачивается воздух (10⁻⁵ МПа), затем насос выключается и камера заполняется аргоном (до 2 МПа). После этого, раскаленная вольфрамовая спираль иницирует горение, с помощью электрического тока. Одновременно с этим через смотровое окно происходит скоростная микровидеосъемка с использованием высокоскоростной камеры (PHANTOM MIRO M310) с микроскопической оптикой (разрешение 2 мкм) и лазерной подсветкой. Съемка происходит со скоростью 2000 кадров в секунду. Скорость распространения фронта горения определяется путем покадровой обработки полученной скоростной видеозаписи.

2.11 Искровое плазменное спекание

Компактные материалы получали на установке искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония), внешний вид

которого представлен на рисунке 37. ИПС – это один из способов консолидации порошка в присутствии электрического поля, в котором применяются низковольтные источники импульсов тока. Детально искровое плазменное спекание рассмотрено в пункте 1.4 данной работы.

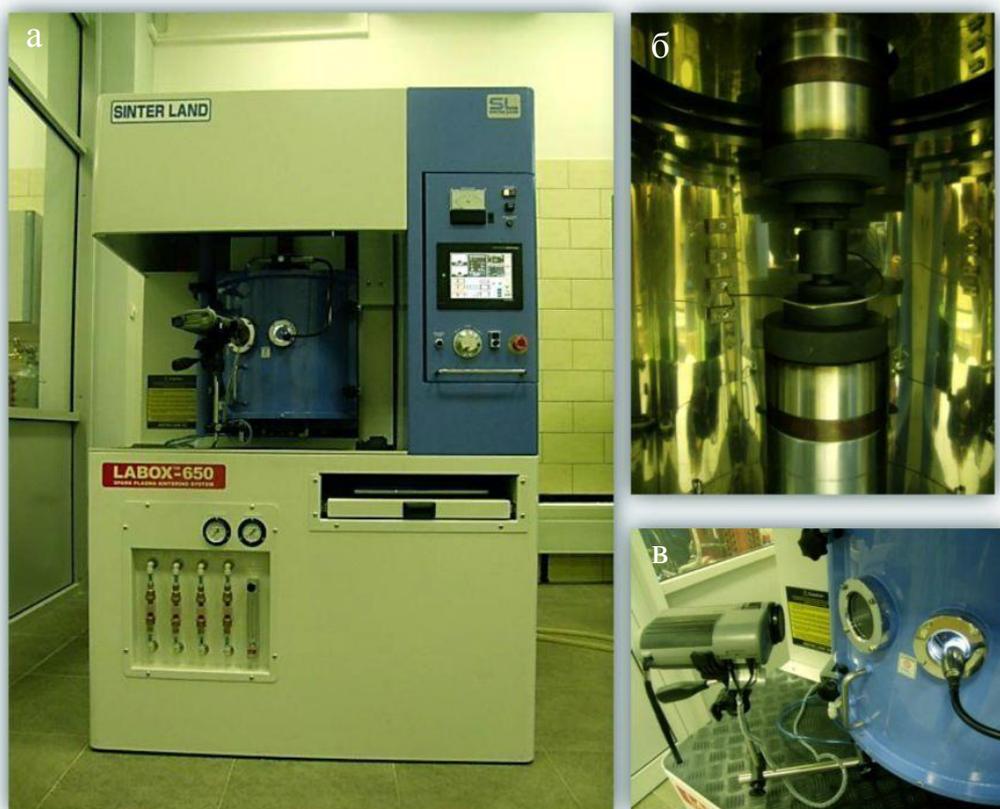


Рисунок 37 – установка искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650 (а), рабочая камера (б), пирометр (в)

Схематическое представление установки ИПС показано на рисунке 38. Для проведения ИПС порошок карбида кремния или реакционной смеси Si+C помещали в цилиндрическую графитовую прессформу (внутренний диаметр 15,4 мм, внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм), также между образцом и прессформой помещали графитовую бумагу – толщиной 0,2 мм. Давление прессования варьировалось от 50 до 90 МПа. Через образец и прессформу импульсами прямоугольного типа (40:7 (вкл:выкл)) пропускали постоянный ток (500–2500 А). Скорость нагрева варьировалась в пределах 50–600 °С/мин,

температура спекания 1600–2200 °С. При проведении ИПС фиксировались следующие экспериментальные параметры: температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение нижнего электрода и его скорость смещения, значения вакуума в рабочей камере.

Температуру спекания возможно измерять с помощью термопары и пирометра. Термопара используется при низкой температуре (1000 °С и ниже), а радиационный пирометр используется при высокой температуре (1000 °С и выше). В данной работе температуры спекания выше 1500 °С, поэтому использовали только радиационный пирометр. Пирометр направляли на специальное отверстие в матрице (диаметр 2 мм, глубина 4,5 мм), которое позволяло фиксировать температуру спекания как можно ближе к образцу. Основные характеристики установки искрового плазменного спекания представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Основные характеристики установки искрового плазменного спекания

Наименование параметра	Значение параметра
Давление прессования	до 60 кН
Температура спекания	до 2400 °С
Скорость нагрева	до 1000 °С/мин
Диаметр образца	до 50 мм
Генератор импульсов постоянного тока для обеспечения процесса спекания. Регулирование широтно-импульсной модуляцией (PWM)	Длительность импульса: 1...999 мс Длительность паузы: 1...99 мс
Напряжение	0–8 В
Ток	0–5000А
Вакуум	до 6 Па

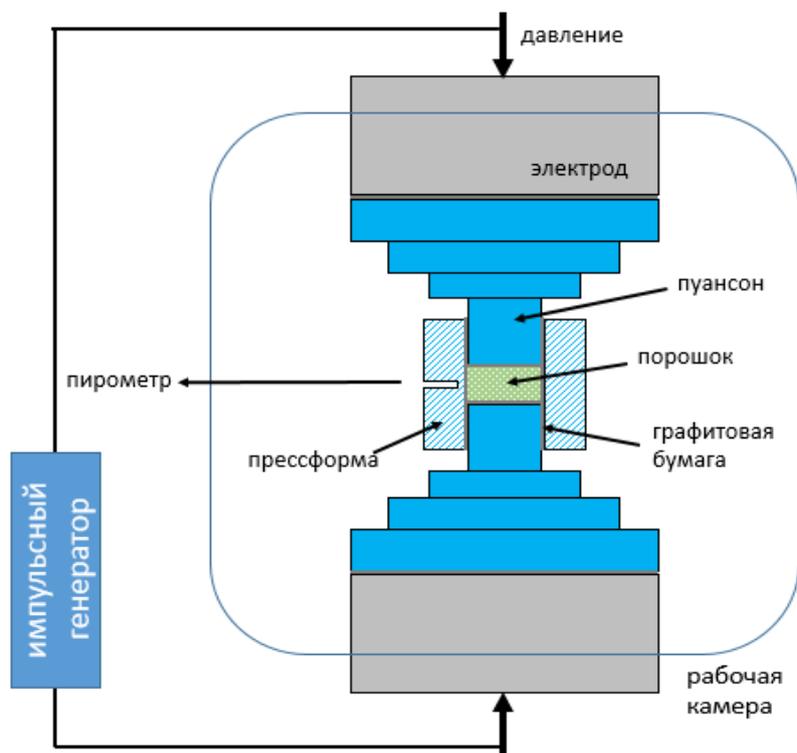


Рисунок 38 – Схема установки искрового плазменного спекания

2.12 Измерение относительной плотности

Относительную плотность полученных керамических образцов определяли тремя способами. Так как полученные образцы представляют собой простое геометрическое тело (цилиндр), то для определения относительной плотности логично применять геометрический метод (формулу):

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{m}{V} \cdot \frac{100}{\rho_{\text{SiC}}}, \quad (16)$$

где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность полученного образца, %;

m – масса образца, г;

V – объем образца, см³;

ρ_{SiC} – плотность карбида кремния (3,21 г/см³) [12–15].

Другим способом определения относительной плотности, является метод преобразования микроструктуры шлифа поперечного сечения образца, с помощью использования графического инструмента – изогелия (threshold),

который разделяет на черное и белое все цвета, которые находятся по разные стороны заданного порога яркости. Пример преобразованной микроструктуры показан на рисунке 39, мы видим, что поры приобрели отчетливые границы. Далее, с использованием графического редактора ImageJ рассчитываем долю области, которую занимают эти поры, именно это значение и есть относительная плотность полученного материала.

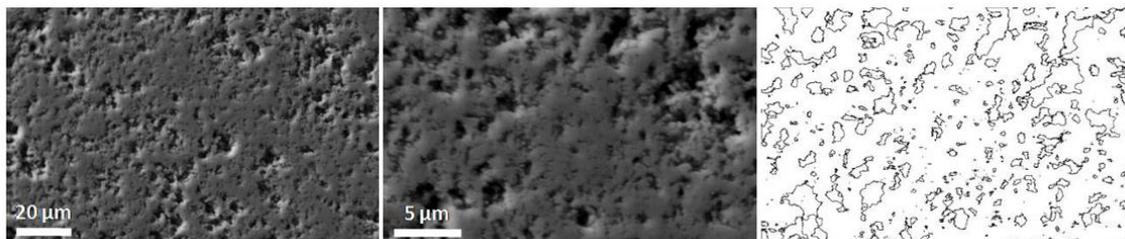


Рисунок 39 – Использование графического редактора ImageJ

Последний способ определения относительной плотности – это дилатометрия на установке ИПС.

2.13 Дилатометрия

Для построения кривых спекания в режиме реального времени использовался метод дилатометрии. Стоит отметить, он отражает не только процесс спекания (усадку материала), но и расширение графитового материала (графитовые блины и пуансоны). Поэтому для достоверных вычислений необходимо проводить инертные эксперименты, это позволяет в дальнейшем учесть расширение всех графитовых компонентов:

$$D_{\text{спекания}} - D_{\text{инерт}} = D_{\text{реал}}, \quad (17)$$

где $D_{\text{спекания}}$ – смещение нижнего электрода во время спекания образца;

$D_{\text{инерт}}$ – смещение нижнего электрода во время спекания без образца;

$D_{\text{реал}}$ – «реальное» смещение электрода за счет изменения высоты образца.

Кроме того, для определения зависимости относительной плотности от времени необходимо знать начальную высоту образца, т.е. высоту образца при комнатной температуре и давлении прессования. Для этого необходимо установить графитовые компоненты (блины и пуансоны) без образца, и приложить нагрузку, после этого обнулить индикатор перемещения электрода. Далее, установить матрицу с образцом и приложить аналогичную нагрузку, после данных действий начальная высота станет известной.

Расчет относительной плотности определяемой методом дилатометрии проводится по следующей формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot \rho_{\text{SiC}} \cdot d^2 \cdot (h_0 - D_{\text{реал}})}, \quad (18)$$

где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность образца;

m – масса образца;

d – диаметр образца;

h_0 – начальная высота образца;

$D_{\text{реал}}$ – изменение высоты образца во время спекания.

2.14 Измерение микротвёрдости и трещиностойкости

Твёрдость синтезированных образцов измеряли по методу Викерса по ГОСТ 2999–75 [202] с помощью цифрового твердомера STRUERS DURASCAN-70. В поверхность образца вдавливали алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136°. После удаления нагрузки (до 98.1 Н), измеряли обе диагонали отпечатка, оставшиеся на поверхности образца (Рисунок 40). Значение твердости HV, определенное делением нагрузки на площадь боковой поверхности пирамидального отпечатка, экспериментальная установка выдает на дисплей автоматически.

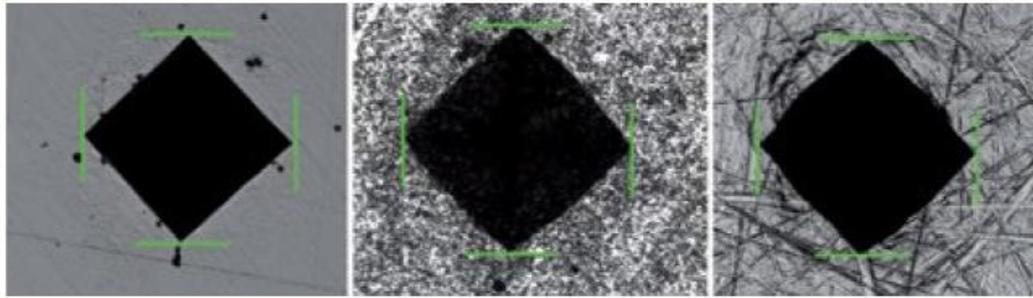


Рисунок 40 – Пример измерения диагоналей отпечатка, оставшегося после удаления нагрузки

Число твердости вычисляют по формуле (19):

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (19)$$

где HV – твердость, измеренная по Виккерсу, ГПа;

P – нагрузка на пирамиду, Н;

d – средний диаметр отпечатка, м.

Для каждого образца проводилось по 10 измерений, полученные данные обрабатывали по следующим формулам:

$$x = x_{cp} \pm \sigma \quad (20)$$

$$x_{cp} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (21)$$

$$\sigma = \frac{x_i - x_{cp}}{\sqrt{n(n-1)}} \quad (22)$$

где n – число измерений;

x – значение твердости;

σ – нормальное отклонение среднего арифметического.

Для измерения трещиностойкости или критического коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины (K_{1C}), предложенный Эвансом

[203] и также развитый в других работах [204–207], использовали метод микроиндентирования (аналогично определения твердости по Виккерсу). В основе метода лежит локальное нагружение материала индентором и определение соотношения между размерами пластического отпечатка и радиальных трещин у этого отпечатка.

Оптимальная масса груза на алмазный наконечник подбиралась так, чтобы отношение длины трещины к размеру отпечатка находилось в интервале $1.7 < c/a < 5$. Критический коэффициент интенсивности напряжений рассчитывали по известным зависимостям, учитывающим длину трещин, формирующихся в углах отпечатка индентора. Следует отметить, что при этом виде испытаний возможно образование характерных типов трещин в зоне отпечатка (Рисунок 41). Поэтому определив размеры диагоналей отпечатков и длину трещин, индентированную поверхность повторно полировали, т.е. удаляли поверхностные слои карбида кремния 10–50 мкм. Это позволяет не только уточнить тип образовавшейся трещины, но и выяснить особенности деформирования и разрушения материала в зоне отпечатка индентора.

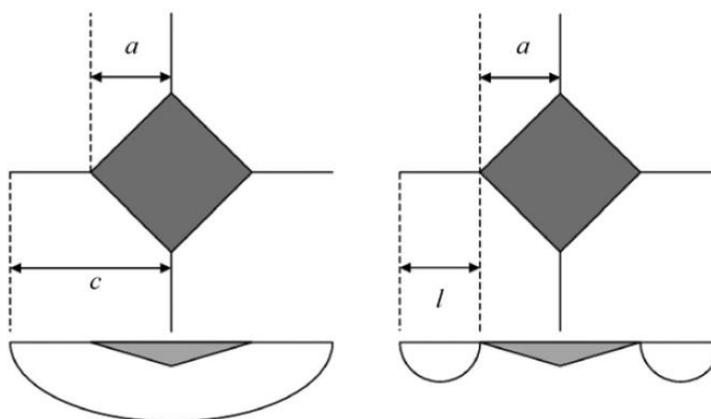


Рисунок 41 – Характерный тип трещин: а – Радиальная (срединная) трещина; б – трещина Палмквиста

Критический коэффициент интенсивности напряжений находили по наиболее подходящей зависимости. При образовании радиальной (срединной) трещины (Рисунок 41а) использовали формулы R. В случае образования трещин

Палмквиста (Рисунок 41б) использовали зависимости R , представленные в таблице 10.

Таблица 10 – Формулы для расчета трещиностойкости

Номер	Источник	Формула
P-1	Niihara et al, [204]	$K_{1C} = 0.0370(H_v P / l)^{1/2}$
P-2	Shetty et al, [205]	$K_{1C} = 0.0446(H_v P / l)^{1/2}$
R-1	Anstis et al., [206]	$K_{1C} = 0.016(E/H_v)^{1/2} \cdot (P/C^{3/2})$
R-2	Niihara et al., [204]	$K_{1C} = 0.033(E/H_v)^{2/5} \cdot (P/C^{3/2})$
R-3	Laugier [207]	$K_{1C} = 0.0095(E/H_v)^{2/3} \cdot (P/C^{3/2})$

ГЛАВА III. МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ

3.1 Исследование различных режимов МА

Для экспериментальной проверки известных теоретических моделей, предсказывающих существование трех основных режимов движения шаров, – перекатывания по стенке размольного барабана (каскадный режим), падения с отрывом от стенки (водопадный режим) и вращения вместе со стенкой (центробежный режим), в данной работе варьировался только параметр K , при этом другие параметры процесса оставались постоянными (Таблица 8).

Характерные кадры положения шаров в барабане, зафиксированные высокоскоростной видеокамерой, при различных значениях параметра K показаны на рисунке 42. Статистическая обработка таких кадров показала, что в диапазоне значений $K = 0–1.9$ шары можно разделить на подвижные и застойные. Подвижные шары постоянно меняют свои позиции по отношению к системе XU координат (Рисунок 34б). Застойные шары могут совершить лишь небольшие колебания в непосредственной близости к своему устойчивому положению. Каждый шар может перейти от застойного состояния к подвижному и обратно. Рисунок 43 показывает экспериментально измеренные траектории движущихся шаров, при этом, позиции застойных шаров обозначены светло-серыми силуэтами шаров.

В результате исследования движения траекторий мелющих тел всего зафиксировано три типа движения шаров. При $K \leq 1.5$ (Рисунок 43а и б), шары **перекатываются** в верхнем слое всей группы шаров. С увеличением значения K часть шаров начинает подниматься на некоторый угол, а затем под действием гравитационных сил скатываться. При постоянной частоте вращения высота подъема измельчающих тел постоянна. Мелющие тела непрерывно циркулируют, поднимаясь по круговым траекториям, и, затем скатываясь каскадом параллельными слоями вниз. Материал при таком режиме измельчается в результате раздавливания и истирания. Резкое изменение траектории движения шаров происходит при $K = 1.6–1.9$ (Рисунок 43в и г), когда начинает доминировать **свободный полет**: шары поднимаются по круговым траекториям и падают по параболическим траекториям. Такой тип движения шаров способствует грубому измельчению среды. Далее, при $K = 2.0$ (Рисунок 43д), движение

свободного полета переходит в *круговое движение* шаров вместе с внутренними стенками барабана. При $K \geq 2.0$ большинство шаров образуют равномерно распределенный слой вдоль стенки барабана. В этом режиме МА некоторые шары могут совершить отскок от всей группы, они совершают несколько свободных подъемов и возвращаются к прежней группе.

Таким образом, при любом значении K мы наблюдаем, как правило, комбинации двух или трех типов поведения шаров (застой, перекачивание, свободный полет, круговое вращение), но один из видов траектории преобладает, т.е. перекачивание + застой при $K = 0-1.5$; свободный полет + застой при $K = 1.6-1.9$; круговое вращение при $K \geq 2.0$.

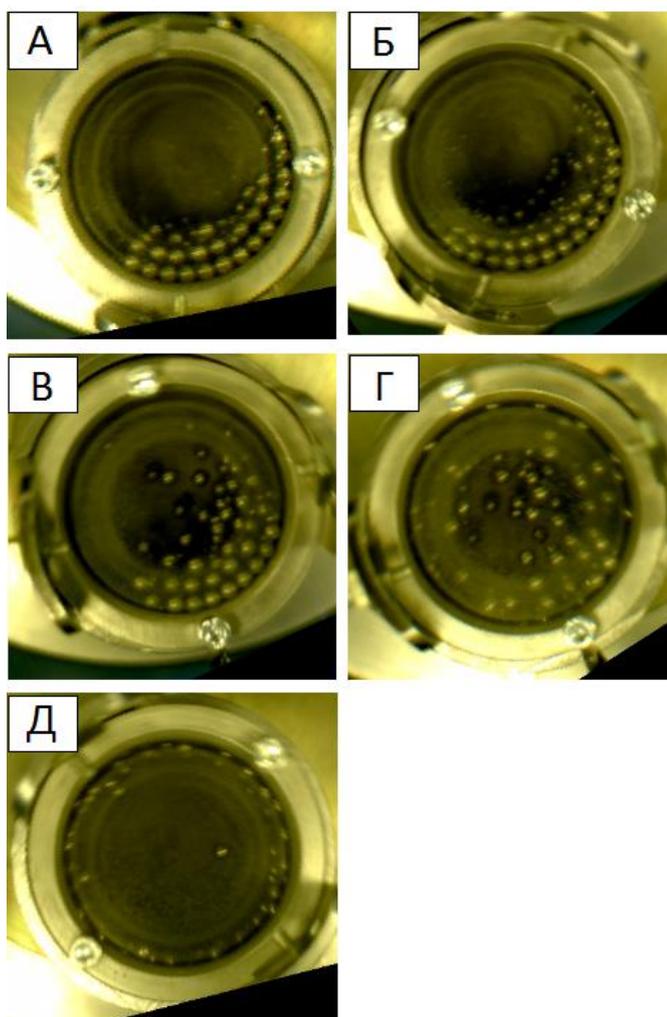


Рисунок 42 – Видеокadres движения шаров для различных K :

$K = 1.0$ (а); 1.5 (б); 1.8 (в); 1.9 (г); 2.0 (д)

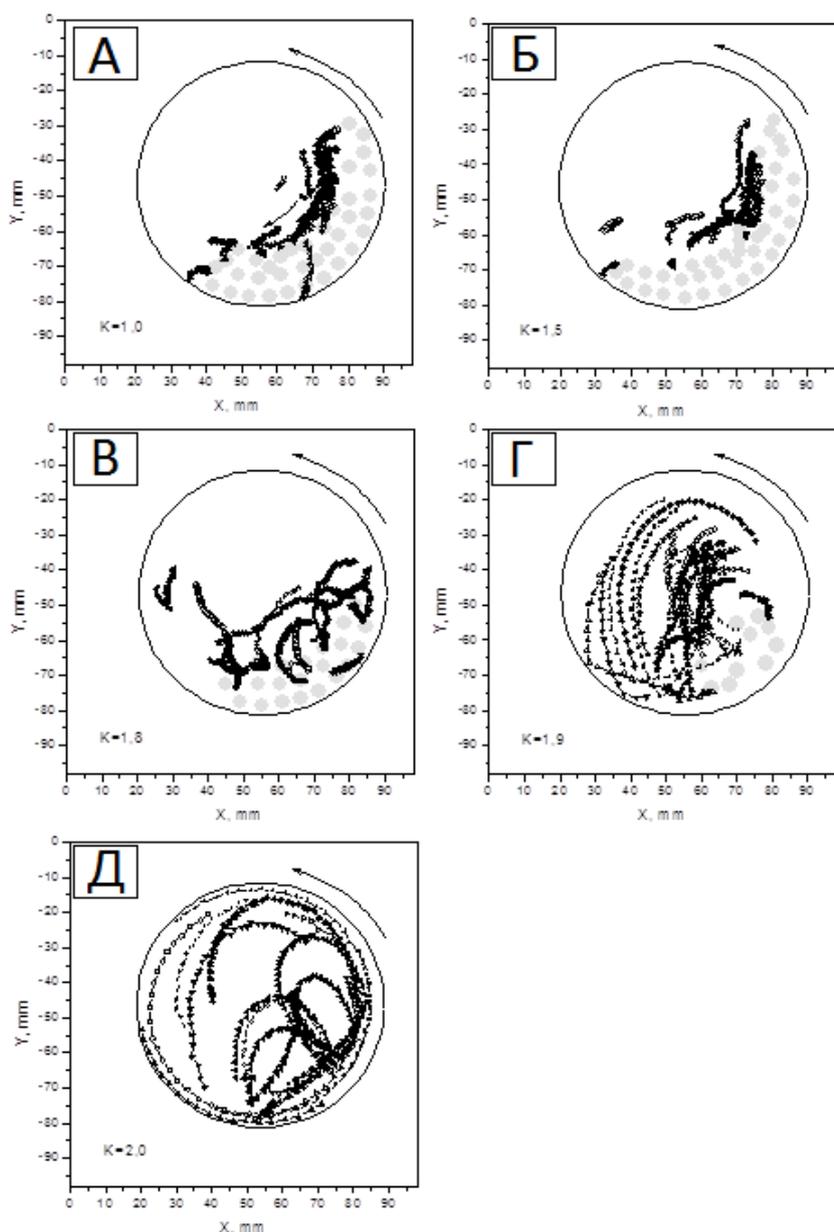


Рисунок 43 – Траектории движения шаров для различных K :

$K = 1.0$ (а); 1.5 (б); 1.8 (в); 1.9 (г); 2.0 (д)

Вышеописанные траектории движения шаров соответствуют общепризнанным режимам МА: перекачивание – каскадный режим; свободный полет – катарактный или водопадный; круговое движение – центробежный.

Важно отметить, что группа застойных шаров наблюдаются как в каскадном режиме ($K = 0-1.5$), так и в водопадном ($K = 1.6-1.9$). Неподвижные шары образуют основную группу мелющих тел, где все шары непрерывно контактируют друг с другом. Одновременное воздействие сотен таких шаров,

уложенных в этой группе, создает сильное трение между шарами и/или шарами и внутренними стенками размольного барабана. Именно трение является основным механизмом взаимодействия между такими шарами и реакционной смесью. Как было показано ранее, частицы пластичных металлов (Al, Ni, Ti) натираются на поверхность шаров и стенки барабана, и претерпевают сильную деформацию сдвига. В свою очередь, хрупкие частицы (Si, C) претерпевают интенсивное истирание в этой зоне вследствие относительно постоянного трения (застойные шары практически не меняют свою позицию относительно системы XY координат).

Таким образом, можно сделать вывод, что застойные шары играют ведущую роль в процессе МА реакционных порошковых смесей. Наибольшее количество застойных шаров соответствует каскадному режиму ($K = 0-1.5$), что объясняет максимальную эффективность активации порошка в этом режиме. Мелющие тела, находящиеся в свободном полете ($K = 1.8-1.9$) в основном оказывают влияние на размер композиционных частиц, т.к. удар ограничивает рост композитных слоев на поверхности шаров и/или стенок барабана. Центробежный режим ($K \geq 2$) оказывает самое незначительное воздействие, вследствие отсутствия сильного трения и ударного воздействия.

Важно исследовать как смена режима МА влияет на структуру получаемых смесей Si-C. На рисунке 44 показана исходная микроструктура смеси Si-C, а также эволюция данной микроструктуры после 15 минут обработки, при различных коэффициентах K. Исходная смесь (Рисунок 44а) представляет собой крупные оскольчатые частицы кремния и пластинчатые частицы графита. После МА размер композиционных частиц Si/C (Рисунок 44б-д) значительно уменьшается. Крупных слоистых агломератов не образуется, для хрупких частиц это и очевидно, они не способны к большой остаточной деформации и большому сопротивлению отрыва частиц друг от друга. Поэтому, хрупкие композиционные частицы не способны к крупному слоистому агломерированию, как для пластичных материалов. Но наноструктурированность таких композиционных частиц разная. При $K = 2.0$ композиционные частицы внезапно исчезают, и морфология полученных частиц (Рисунок 44е) соответствует исходной смеси.

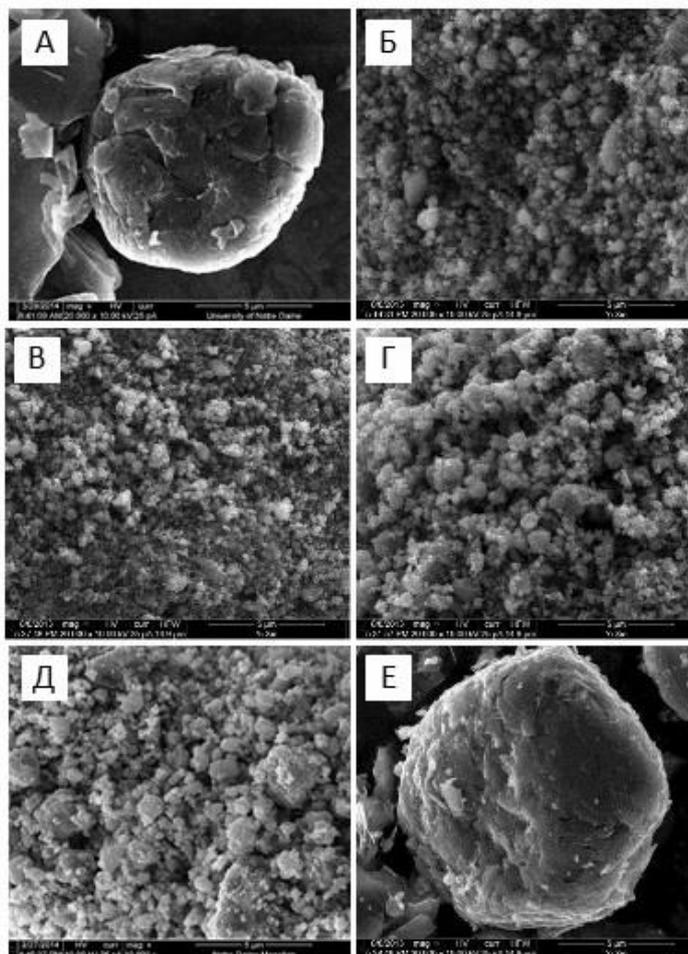


Рисунок 44 – Исходная микроструктура смеси Si-C и после 15 мин МА при различных коэффициентах К:
исходная смесь (а); К = 0 (б); 1.0 (в); 1.5 (г); 1.8 (д) 2.0 (е)

В таблице 11 представлены данные рентгеноструктурного анализа исходной и механически обработанных смесей при различных К. После 15 минут механообработки при К от 0 до 1.8 графит полностью переходит в аморфное состояние, размер кристаллитов кремния уменьшается в десять раз. При центробежном режиме (К = 2.0), структура и морфология МА смеси практически аналогична исходной смеси.

Таблица 11 – Влияние режимов МА на температуру инициирования исходной и механически обработанных смесей Si-C при разных К

Режим МА	ОКР, нм		Содержание продукта, %	Температура инициирования, °С
	Si	C		
Исходная смесь	690	100	0	1560
К = 0	50	-	0	1450
К = 1.0	15	-	7	1380
К = 1.5	10	-	30	1100
К = 1.8	15	-	40	1350
К = 2.0	250	40	0	1490

В работе экспериментально доказано, что если за параметр оптимизации МА брать температуру инициирования СВС реакции в системе Si-C, то оптимальным режимом является каскадный режим (К = 1.5), при котором реализуется механизм истирания. Использование данного режима позволяет инициировать реакцию при температуре 1100 °С, что ниже температуры плавления кремния (1410 °С). Показано, что инициирование самоподдерживающейся реакции становится принципиально возможным после минимальной (пороговой) продолжительности ($t_{\text{порог}}$) процесса МА (например для К = 1.5; $t_{\text{порог}}$ = 15 минут). Увеличение мощности МА (ускорение шаров мелющих тел) может снизить этот порог в несколько раз. Однако, длительная МА 30–40 минут), приводит к снижению реакционной способности смеси из-за постепенного формирования фазы SiC непосредственно в барабане мельницы. При этом, в исследуемых условиях, синтез карбида в размольном барабане протекает в режиме постепенной реакции, т.е. режим теплового взрыва, как например, для системы Ni-Al, не наблюдается.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что наиболее эффективный режим МА достигается при К = 1.5, который преимущественно соответствует движению шаров типа перекатывание. Полученные экспериментальные результаты показывают четкие корреляции между отношениями скоростей вращения (параметр К), видами движения шаров, структурными превращениями и реакционной способностью порошковых смесей. Такие результаты позволяют

анализировать механизмы влияния МА на реакционные способности порошковых смесей.

3.2 Характеристика реакционных смесей Si+C после МА

На рисунке 45а показаны рентгенограммы исходной смеси Si/C и после МА (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут). МА проводили на мельнице Retsch PM100 с ускорением $\sim 17G$. Исходная смесь содержит пики графита (Рисунок 45а, фаза 1) и кремния (Рисунок 45а, фаза 2), после МА графит переходит в аморфное состояние, пики кремния уширяются и их интенсивность падает. Дальнейшее увеличение продолжительности МА приводит к уширению пиков кремния и уменьшению их интенсивности. На рисунке 45б показаны рентгенограммы продуктов горения реакционных смесей, полученных после МА с различной продолжительностью (30, 90 и 180 минут). При осуществлении СВС реакционной смеси, полученной после 30 минут МА, наблюдается неполнота реакции (присутствуют пики кремния).

Рентгеноструктурный анализ показывает, что во время механической обработки происходит уменьшение кристаллического размера кремния (Таблица 12). Основные пики Si и SiC это 47.28° и 60.03° , соответственно. Почти полная аморфизация Si фазы происходит после 60 минут механической обработки. Следует отметить, что в пределах точности РФА, после 180 минут МА (17G) никаких следов кристаллической фазы SiC не обнаружено.

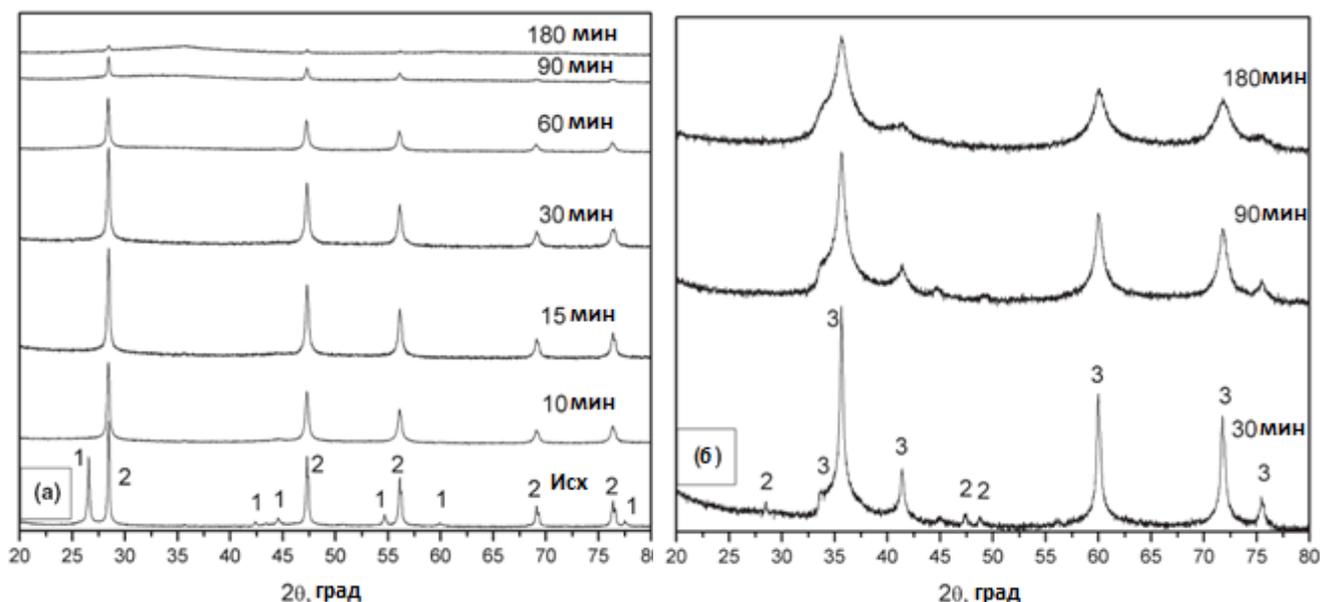


Рисунок 45 – Рентгенограммы исходной смеси Si/C и после МА (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут) (а) и продуктов СВС реакции (после 30, 90, 180 минут) (б) (1 – углерод; 2 – кремний; 3 – карбид кремния)

Таблица 12 – Размер кристаллитов Si после МА (17G) и SiC после СВС

Материал	ОКР, нм	Условия МА / СВС
исходная смесь Si/C	687.2	
Si/C: 15 мин МА	32.7	17G
Si/C: 30 мин МА	28.6	17G
Si/C: 60 мин МА	25.4	17G
SiC: 30 мин МА	22.0	17G / Аргон (2 МПа)
SiC: 60 мин МА	11.9	17G / Аргон (2 МПа)
SiC: 180 мин МА	7.1	17G / Аргон (2 МПа)

Результаты измерений, полученные методом комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), позволяют более детально оценить изменения фазового превращения при механической обработке. На рисунке 46а показаны рамановские спектры исходной смеси и после МА. Три пика Si-Si связей соответствуют волновым значениям 290, 503, и 924 см^{-1} [209]. Два характерных пика C-C связей, соответствуют значениям рамановского сдвига 1343 и 1573 см^{-1} [210]. Таблица 13 показывает положение всех этих пиков для всех исследуемых

образцов. Анализ данных позволяет сделать вывод, что МА приводит не только к снижению интенсивности пиков, но и к смещению основного пика кремния ($503.2\text{--}494.7\text{ см}^{-1}$), которое, в соответствии с литературой, обусловлено уменьшением размера зерен кремния перед его аморфизацией [211]. Кроме того, видно, что полная аморфизация углерода происходит после 30 минут механической обработки, тогда как рентгеноструктурный анализ показывал аморфизацию после 10 минут. Кремний становится аморфным после 90 мин (Рисунок 46б). Также следует отметить, что характерные пики, соответствующие фазе SiO_2 ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), не наблюдаются при анализе спектрограмм. Отсюда можно сделать вывод, что в процессе МА оксидная фаза не формируется.

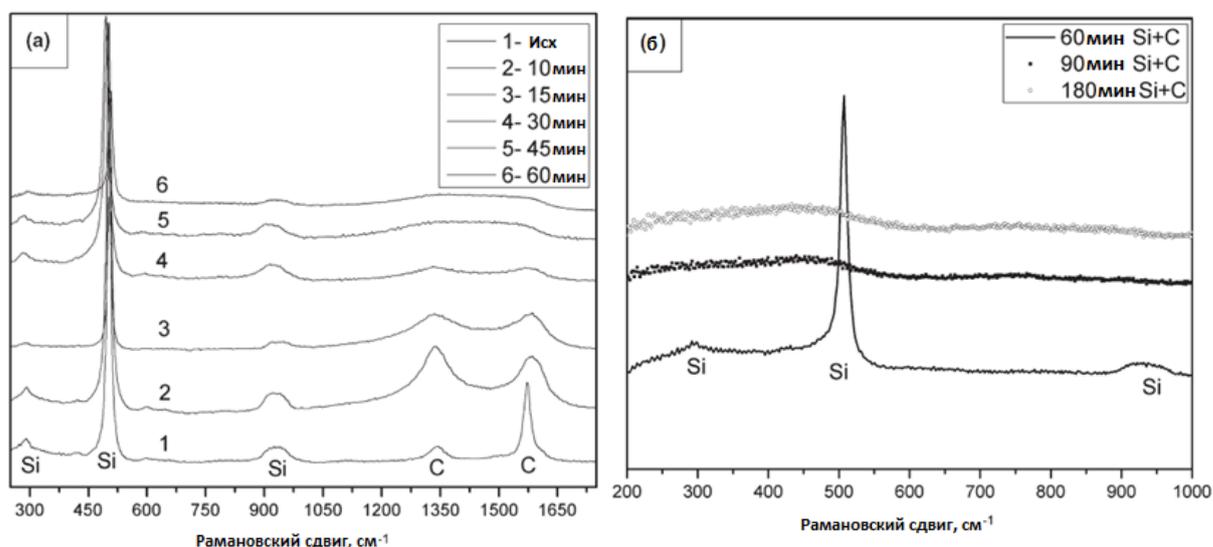


Рисунок 46 – Спектры комбинационного рассеяния различных смесей Si/C после: (а) краткосрочного МА (< 60 мин) и (б) долгосрочного МА (60-180 мин)

Таблица 13 – Значения пиков элементов, определенных методом спектроскопии комбинационного рассеяния, см^{-1}

МА, мин	Si-Si	Si-Si	Si-Si	C-C	C-C
исходная смесь	290.1	503.2	924.7	1343.8	1573.1
10	291.5	503.2	920.3	1333.6	1585.8
15	285	503.6	916.8	1335.4	1585.8
30	281.9	498.4	914.9	1332.1	1575.5
45	286.4	494.7	903.1		

Также, для оценки содержания кислорода был проведен химический анализ синтезированного порошка карбида кремния, методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Полученные данные показывают, что содержание кислорода изменяется в пределах 0,85–1,0 масс.%, что меньше чем у всех известных коммерческих порошков карбида кремния с удельной поверхностью $\geq 10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из вышеуказанных наблюдений можно сделать вывод, что использование низкоэнергетической планетарной мельницы (17G) для системы Si-C, позволяет преобразовывать первоначально кристаллическую порошковую смесь в полностью аморфный материал, не вызывая СВС реакцию непосредственно внутри барабана. Такое поведение существенно отличается от того, что наблюдается в аналогичных условиях МА для Ni-Al и Ti-C смесей. В первом случае реакция спонтанно инициируется в барабане мельницы после 17 минут обработки при аналогичных условиях; в то время как оба компонента Ni и Al находятся в кристаллической форме [212]. В последнем случае, горение в режиме теплового взрыва происходит после 9,5 минут 17G обработки с предварительным образованием твердых растворов углерода в титане [213]. Этот эффект можно объяснить, с одной стороны, спецификой фазовой диаграммы Si-C, которая характеризуется наличием только одной фазы – SiC, и отсутствием твердых растворов (т.е. чрезвычайно низкое количество углерода может быть растворено в кремнии). С другой стороны, данный эффект может быть связан с относительно низкой экзотермичностью системы Si-C, как было описано выше.

Рисунок 47 демонстрирует рентгенограммы реакционных смесей Si+C полученных на мельнице Активатор-2S ($K = 1.0$, ускорение $\sim 90G$). В целом, тенденция сохраняется, как и при МА (17G), т.е. происходит процесс аморфизации углерода и кремния. Тем не менее, все изменения протекают значительно быстрее. После 20 минут МА (90G) появляется основной пик карбида кремния (Рисунок 47, фаза 2).

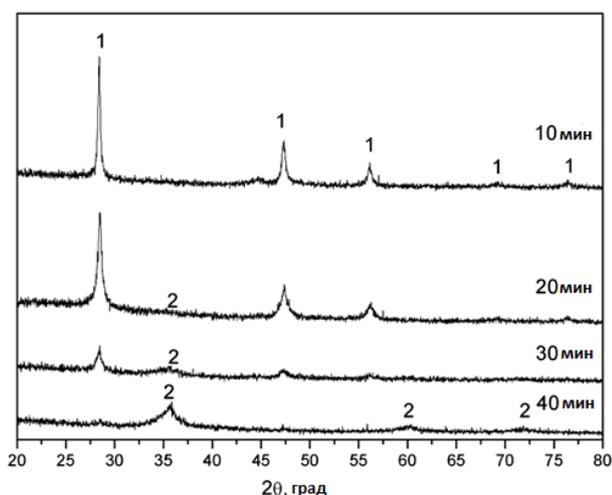


Рисунок 47 – Рентгенограммы смесей после МА (90G)
(10 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин)

Зависимость количества образованной фазы SiC от продолжительности процесса механической обработки, полученная на основе рентгеноструктурного анализа, показана на рисунке 48. Видно, что с увеличением продолжительности процесса МА постепенно образуется фаза SiC, что значительно отличается от систем Ni-Al и Ti-C, где СВС реакция самопроизвольно и мгновенно протекает после критического времени МА, т.е. фаза конечного продукта практически не формируется до определенного момента [213,214].

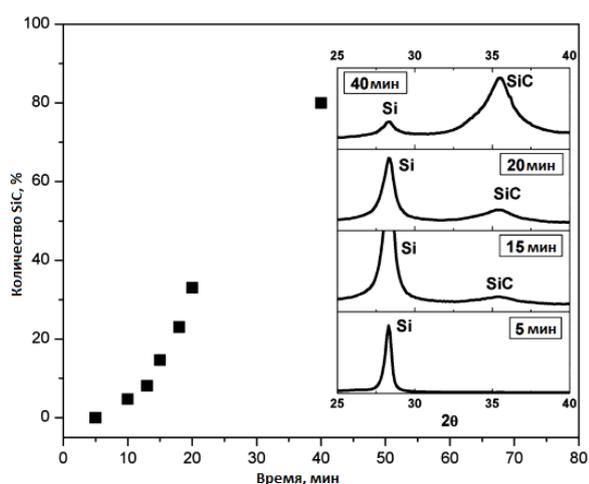


Рисунок 48 – Относительное количество SiC фазы в зависимости от продолжительности МА (90G)

Зависимость удельной поверхности порошка как функции времени МА (17G) показана на рисунке 49. Исходная смесь кремния и углерода имеет удельную поверхность $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$, углерод представляет собой графит в форме пластинок ($\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$), кремний имеет оскольчатую форму ($\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$). Максимальное значение БЭТ ($\sim 155 \text{ м}^2/\text{г}$) соответствует МА (17G) смеси после 10 минут, это связано с интенсивной аморфизацией углерода (Рисунок 45а и 46а). Далее (10–90 минут) значение удельной поверхности постепенно уменьшается ($\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$) и после 90 минут обработки выходит на постоянное значение, которое соответствует полной аморфизации кремния (Рисунок 46б).

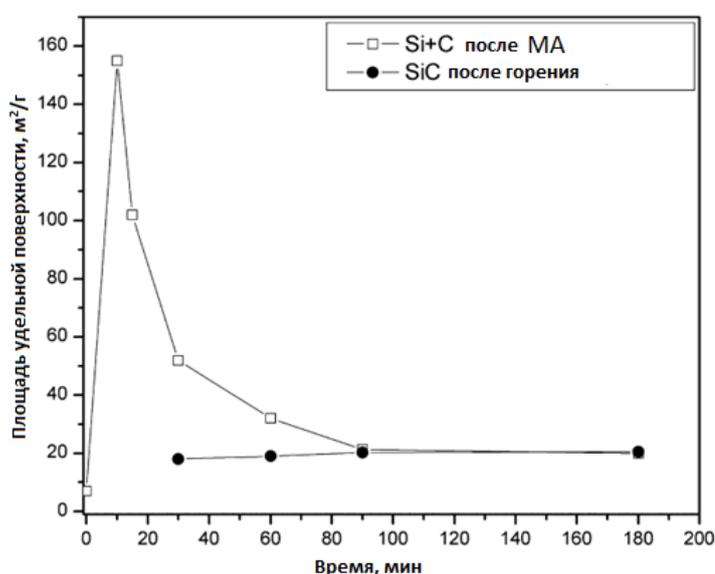


Рисунок 49 – Удельная поверхности (БЭТ) исходной смеси Si/C, после МА (17G) (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут) и продуктов СВС реакции

Такие изменения предполагают, что аморфный графит в жестких условиях МА (17G) взаимодействует с частицами кремния и образует агломераты нанокomпозиционных частиц Si/C. Создание композиционных частиц происходит с помощью трения, агломерация частиц приводит к уменьшению удельной поверхности. Это наблюдение подтверждается также данными БЭТ для реакционных смесей полученных после МА (90G): (2 мин): $160 \text{ м}^2/\text{г}$; (10 мин): $25 \text{ м}^2/\text{г}$; (40 мин): $19 \text{ м}^2/\text{г}$; (90 мин): $20 \text{ м}^2/\text{г}$; и СВС продуктов: (10 мин): $24 \text{ м}^2/\text{г}$; (40

мин): 20 м²/г; (90 мин): 20 м²/г. Эти результаты еще раз подтверждают сходство типов морфологий измельченных синтезированных материалов. Рентгеноструктурный анализ показывает, что аморфизация углерода происходит после 2 минут МА (90G), что также объясняет столь высокое значение удельной поверхности (~ 160 м²/г) после 2 минут обработки.

На рисунке 50а показана микроструктура исходной Si-C смеси, размер частиц кремния (Рисунок 50а, фаза 1) 5–15 мкм, размер графитовых пластинок варьируется в диапазоне 1–5 мкм (Рисунок 50а, фаза 2). На рисунке 50б показана микроструктура реакционной смеси Si/C после 90 минут МА (17G) и соответствующий продукт горения SiC (Рисунок 50в). Видно, что Si/C смесь состоит из агломератов морфологически однородных композиционных частиц сферической формы, размером 50–200 нм. Важно, что морфология и размер частиц СВС-порошка SiC полностью совпадает с полученными МА композиционными частицами (Рисунок 50б и в).

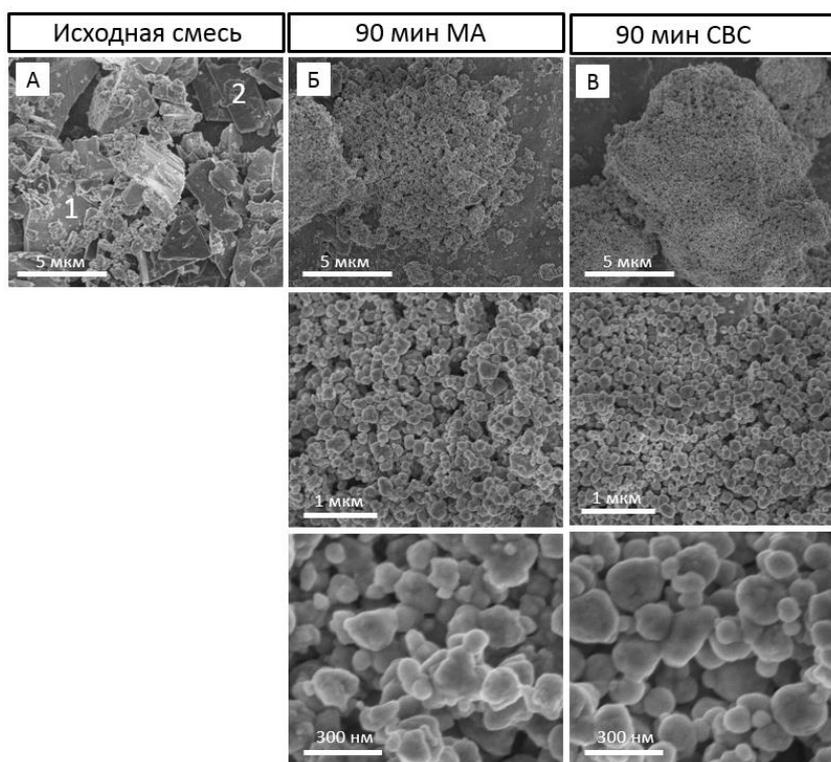


Рисунок 50 – Микроструктура: (а) исходной Si-C смеси; (б) после 90 минут МА (17G) и соответственно СВС продукт (в)

Микроструктуры частиц после МА, полученные с помощью СПЭМ, представлены на рисунке 51. Видно, что средний размер частиц меньше 100 нм и их морфологическая однородность возрастает с увеличением продолжительности механической обработки. Статистический анализ ЭДС данных поэлементному составу множества таких нанокompозитных частиц показывает, что они содержат кремний и углерод в стехиометрическом соотношении.

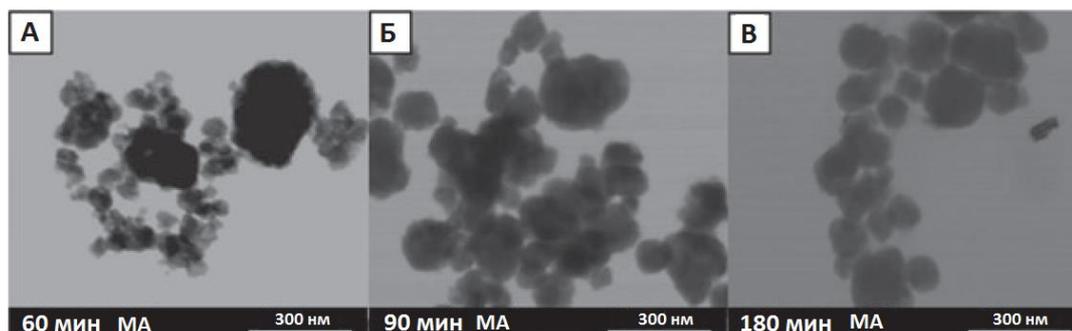


Рисунок 51 – Микроструктура композиционных частиц, полученных после МА (17G): (а) 60 мин; (б) 90 мин; (в) 180 мин

Характерные изображения, которые дают представление о микроструктурных изменениях при МА (90G) представлены на рисунке 52. В процессе МА образуются композиционные частицы. Размер таких частиц значительно не изменяется с увеличением продолжительности механической обработки, изменяется только размер отдельных частиц кремния и углерода, находящихся внутри композитов. После 40 минут МА (90G) фаза карбида кремния составляет 70–80 масс.%, а остальные частицы представляют собой аморфные Si/C нанокompозиты.

Таким образом, изменяя интенсивность МА в системе Si/C можно полностью подготовить аморфные материалы, содержащие углерод и кремний (например МА (17G) или постепенно изменять соотношение (Si/C)-SiC фаз и в итоге получить порошок карбида кремния непосредственно в барабане мельницы во время процесса МА (90G). Тем не менее, основная цель работы заключается в проведении не долгосрочного (часы) процесса МА с целью получения SiC, а

сочетание краткосрочной (минуты) механической активации с целью получения нанопорошков SiC.

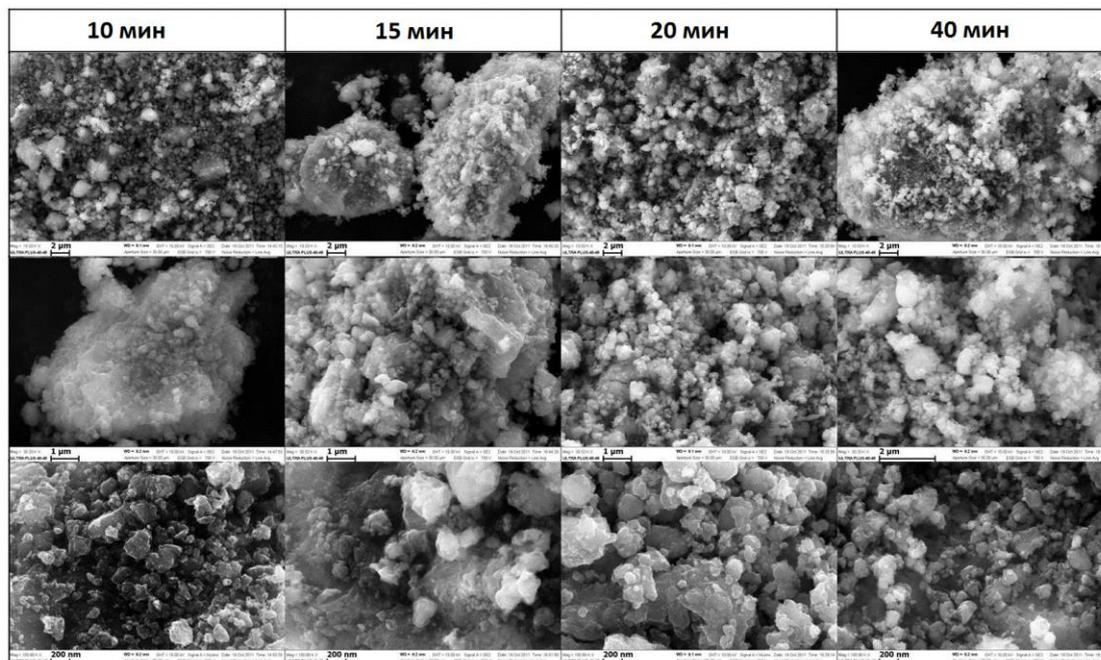


Рисунок 52 – Микроструктура Si/C после МА (90G)

3.3 Динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА

Для детального исследования формирования и взаимодействия композиционных частиц использовали менее интенсивный режим МА (17G), где SiC не образуется непосредственно в барабане мельницы. Также для возможности контроля процессов МА и СВС были проведены дополнительные сравнительные исследования процесса МА при использовании сажи или графита. Подробное исследование смеси Si/C, где углерод – это графит, представлены в главе 3.2. В данной главе внимание будет уделено смесям с добавлением сажи Si+C(сажа) и их сравнению с графитом Si+C(графит).

На рисунке 53 представлены рентгенограммы реакционных смесей Si+C(сажа) после МА различной длительности. При этом наблюдается только одна фаза – фаза кремния, т.к. углерод является аморфным и не может быть обнаружен с помощью дифракции рентгеновских лучей. Дальнейшая обработка (до 90 минут МА) приводит к уширению пиков Si и к снижению их

интенсивности. Следует отметить, что кремний достигает полной аморфизации после 240 минут.

Рисунок 54 показывает РФА продукта горения реакционной смеси, полученной после различной длительности МА (17G). При длительности обработки до 60 минут видны остаточные пики кремния. Увеличение продолжительности МА способствует прохождению полной реакции, и, следовательно, приводит к уменьшению пиков непрореагировавшего кремния.

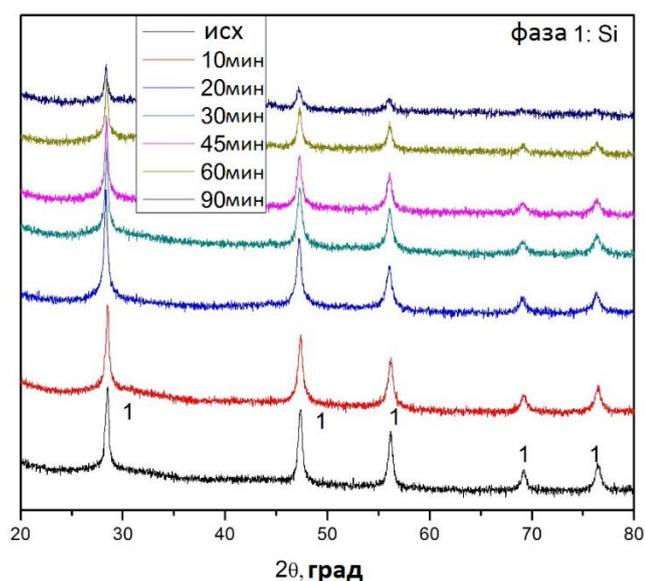


Рисунок 53 – РФА реакционной смеси Si+C(сажа) после МА

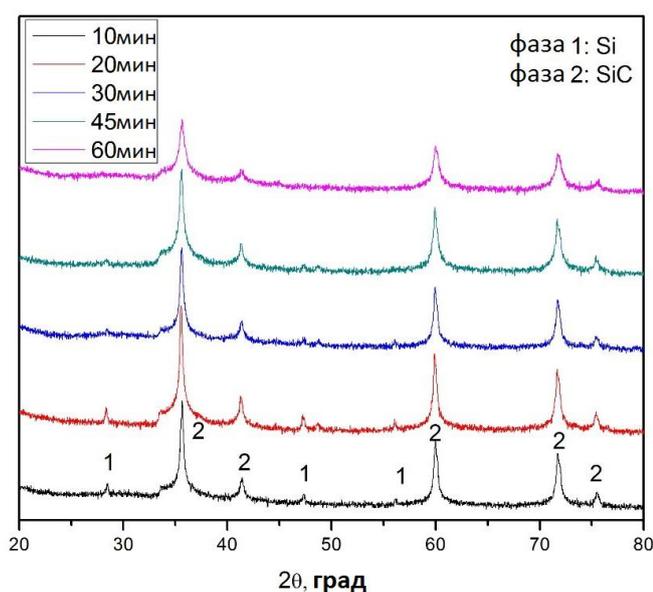


Рисунок 54 – РФА продукта горения реакционной смеси Si+C(сажа) полученной после различной длительности МА

На рисунке 55 представлены сравнительные рентгенограммы смесей, полученных с использованием сажи Si+C(сажа) и графита Si+C(графит). В исходной смеси Si+C(сажа), мы можем наблюдать только одну фазу – фазу кремния, т.к. в отличие от графита, сажа изначально является аморфной. После механической обработки, рентгенограммы приобретают схожий вид. МА (17G) приводит к уширению пиков Si и к снижению их интенсивности, пики углерода полностью отсутствуют.

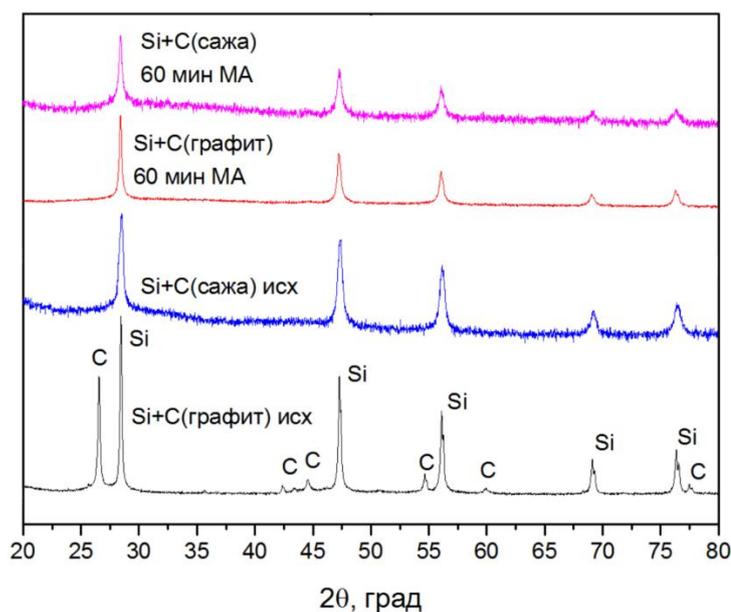


Рисунок 55 – Рентгенограммы смесей, полученные с использованием сажи Si+C(сажа) и с использованием графита Si+C(графит)

Значения удельной поверхности (БЭТ) порошков представлены на рисунке 56. Исходные Si-C смеси имеют приблизительно одинаковые значения удельной поверхности, Si+C(графит) $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$ и Si+C(сажа) $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$, что обусловлено в первую очередь сравнимым значениям удельной поверхностей исходных порошков графита и сажи, которые составляют $30 \text{ м}^2/\text{г}$ и $35 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Максимальное значение БЭТ для смеси Si+C(графит) ($\sim 155 \text{ м}^2/\text{г}$) соответствует МА (17G) при 10 минутах, которое объясняется интенсивной аморфизацией графитовой фазы. Далее (10–90 минут) значение удельной поверхности постепенно уменьшается до $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$ и после 90 минут обработки

выходит на постоянное значение, которое соответствует полной аморфизации кремния.

Максимальное значение БЭТ для смеси Si+C(сажа) (~ 70 м²/г) соответствует 5 минутам механической обработки. Это наблюдение может быть связано с тем, что на данном этапе в большей степени преобладает интенсивное измельчение исходных компонентов, по сравнению с образованием композиционных частиц. Дополнительные эксперименты в аналогичных условиях показывают, что после 5 минут механической обработки удельная поверхность кремния увеличивается от 5 до 20 м²/г, и сажи от 35 до 200 м²/г. Через 10 минут обработки удельная поверхность порошка углерода постепенно уменьшается, приближаясь к ~ 20 м²/г. При увеличении продолжительности МА происходит формирование композиционных частиц, что уменьшает количество отдельных наноразмерных частиц и соответственно значения удельной поверхности.

Стоит отметить, что удельная поверхность синтезированных порошков SiC после различной длительности обработки (10–60 мин) и применения различных типов углерода всегда составляет 19 ± 3 м²/г.

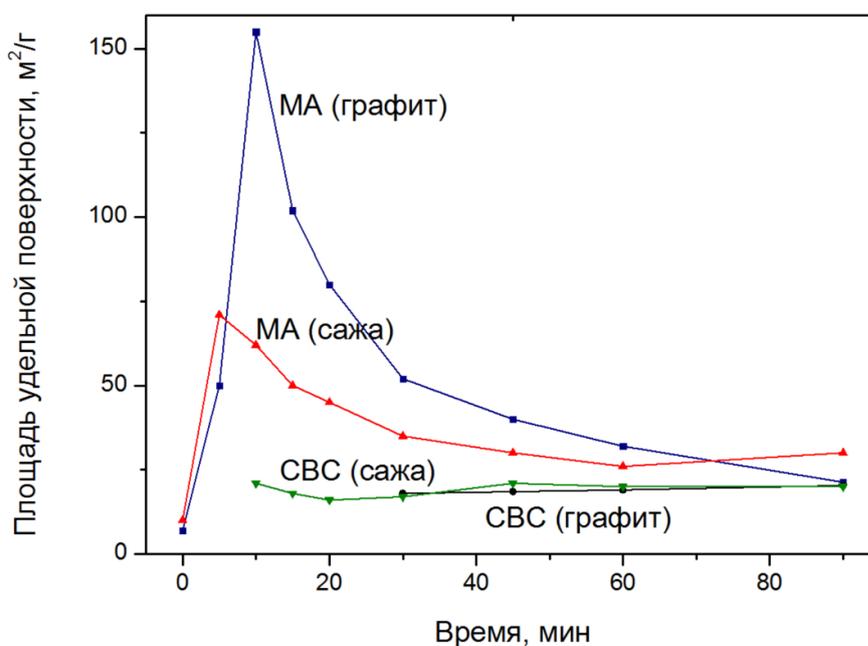


Рисунок 56 – Удельная поверхность Si+C(графит) и Si+C(сажа), после различной продолжительности МА, и после СВС

Микроструктура исходной смеси Si+C(сажа), реакционных смесей с различной длительностью МА (5, 10 и 60 минут), а также продукты синтеза показаны на рисунке 57. Согласно рисунку 57(а) исходная смесь состоит из крупных частиц кремния, размером до 20 мкм, вокруг которых концентрируются мелкие частицы углерода. При большем увеличении (Рисунок 57(б)) представлена морфология и размер частиц сажи (< 200 нм) для исходной смеси. Рисунки 57(в–е) показывают, что дальнейшая механическая обработка приводит к уменьшению размера частиц кремния и формированию композиционных частиц Si/C в диапазоне 20–300 нм. Микроструктуры 57(з) и 57(и) показывают смесь после 60 минут МА. Видно, что смесь состоит из композиционных частиц, и невозможно отличить однородные частицы сферической формы. Предполагается, что реакционная смесь после 60 минут МА, состоит только из наноконпозиционных частиц.

Микроструктура механически обработанной смеси 57(е) и 57(и) имеет схожую морфологию с продуктом горения 57(ж) и 57(к), данное явление подробно описано в главе 4.1.

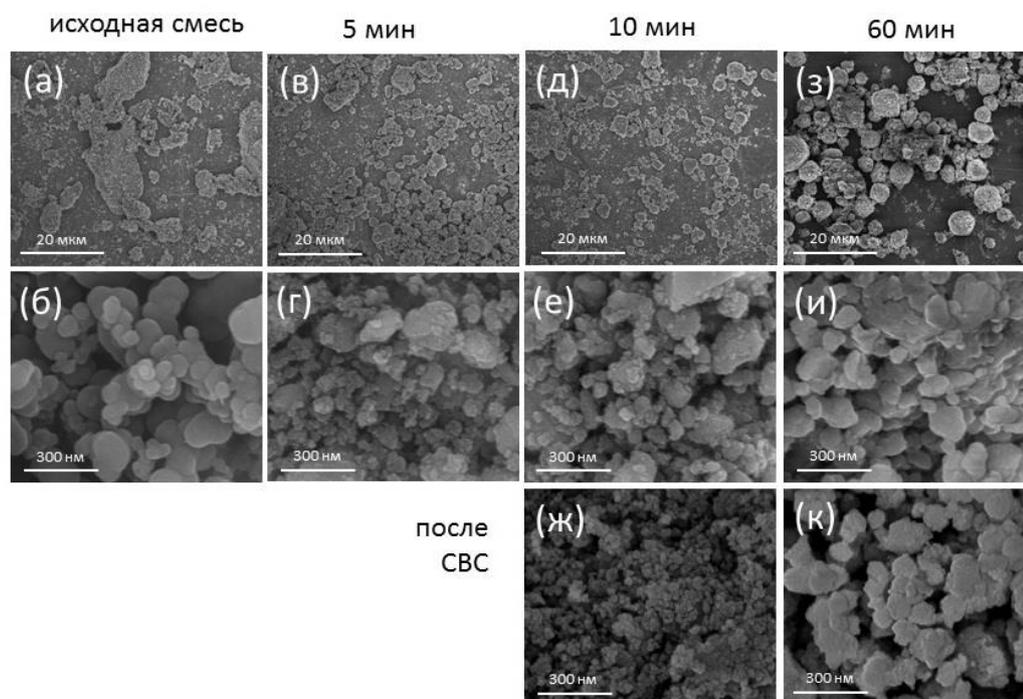


Рисунок 57 – Микроструктура исходной смеси Si+C(сажа), реакционных смесей различной длительности МА (5 мин, 10 мин, 60 мин) и продуктов синтеза

Сравнение микроструктур смесей Si+C(сажа) и Si+C(графит) показано на рисунке 58. В случае применения графита (Рисунок 58(а) и 58(в)) композиционные частицы образуются практически с одновременным разрушением и уменьшением размера частиц двух компонентов. Для смеси Si+C(сажа) совсем другая ситуация, т.к. сажа мелкодисперсная (< 200 нм), она просто обволакивает частицы кремния в процессе их разрушения (Рисунок 58(б) и 58(г)). Но с увеличением продолжительности МА реакционные смеси становятся сложно отличимыми друг от друга, это также подтверждает анализ удельной поверхности и РФА. Продукты реакции также сопоставимы (Рисунок 58(д) и 58(е)).

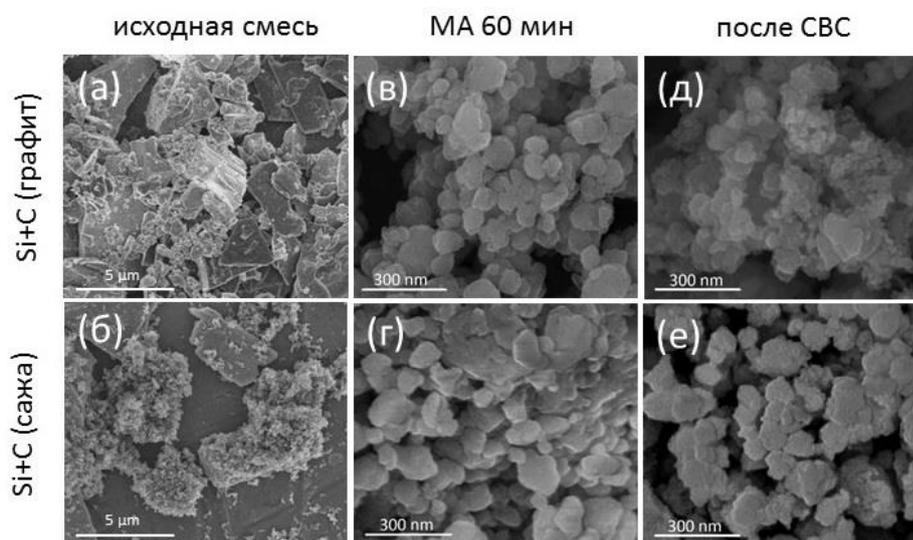


Рисунок 58 – Сравнение микроструктур смесей Si+C(сажа) и Si+C(графит)

На рисунке 59 показаны изображения, сделанные с помощью ПЭМ, реакционных смесей Si+C(сажа) (5, 10, 30 и 180 мин МА) и соответствующих продуктов синтеза. Согласно рисунку 59(а) смесь состоит из крупных частиц кремния, вокруг которых концентрируются мелкие частицы углерода. Из рисунков 59(г), 59(з) и 59(м) видно, что дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки приводит к уменьшению размера Si и формированию нанокomпозиционных частиц Si/C. При более крупном увеличении (рисунок 59(в) и 59(е)) видно, что внутри агломератов Si/C, существуют кристаллические ядра Si окруженные тонким слоем углерода,

который является аморфным. После продолжительной механической обработки (30 и 180 минут), также можно наблюдать скопления композиционных частиц, рисунок 59(к) и 59(о). В этом случае агломераты сферической формы состоят из мелких наночастиц аморфного углерода и равномерно распределенных ядер кремния.

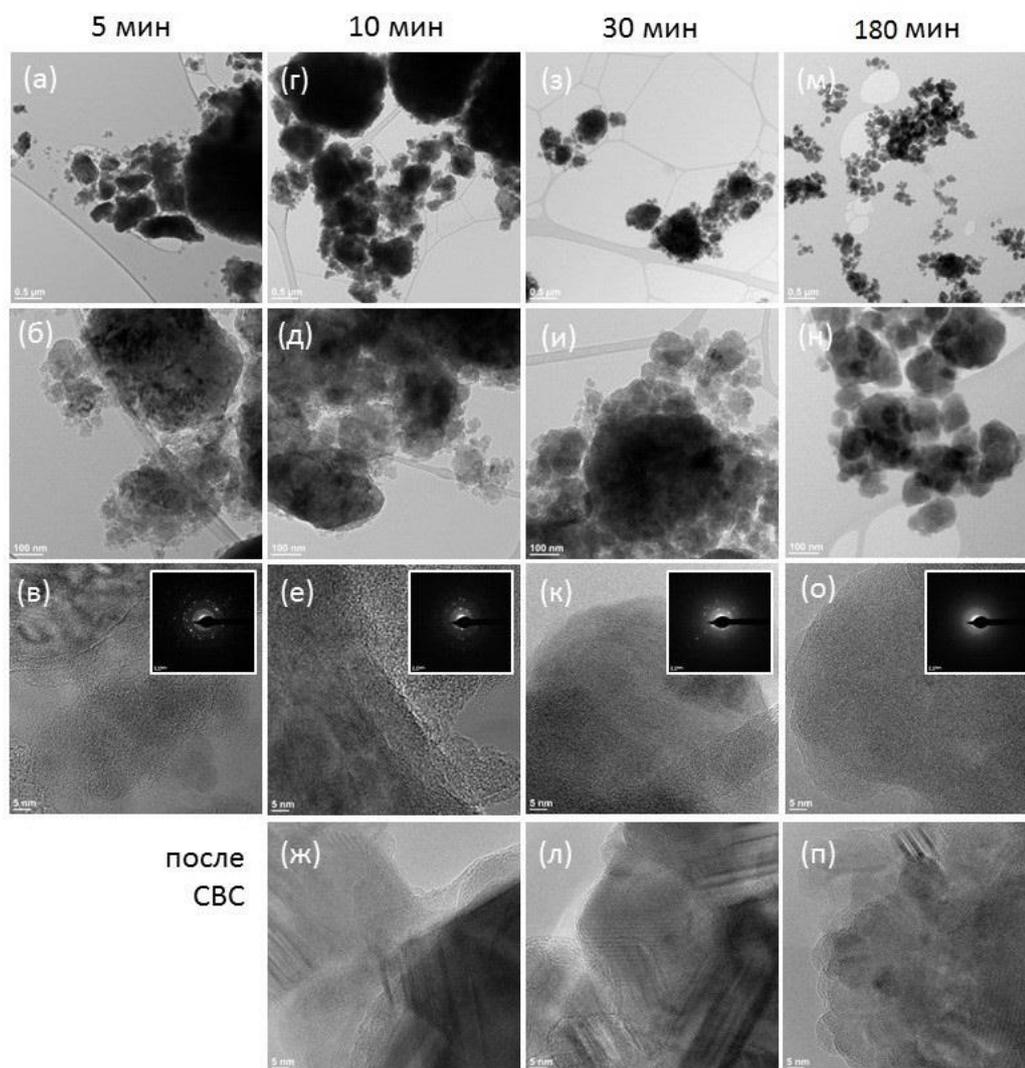


Рисунок 59 – ПЭМ микроструктура исходной смеси Si+C(сажа), реакционных смесей различной длительности МА (5, 10, 30 и 180 мин) и продуктов синтеза

Выявлена динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА. Просвечивающая электронная микроскопия показывает (Рисунок 60), что в процессе МА существуют четыре основные стадии формирования и взаимодействия частиц кремния и углерода. Первая стадия (~ 5 мин) заключается в основном только в натирании частиц углерода на исходные частицы кремния,

т.е. кремний практически не измельчается и сохраняет исходную форму. На второй стадии (~ 10 мин) происходит измельчение кремния, на третьей (~ 30 мин) формируются нанокпозиционные частицы, что подтверждается снижением удельной поверхности смеси и элементным составом множества таких частиц (Рисунок 61). Заключительная четвертая стадия (~ 180 мин) – это формирование полностью рентгеноаморфных композиционных гранул, состоящих из наночастиц кремния и углерода.

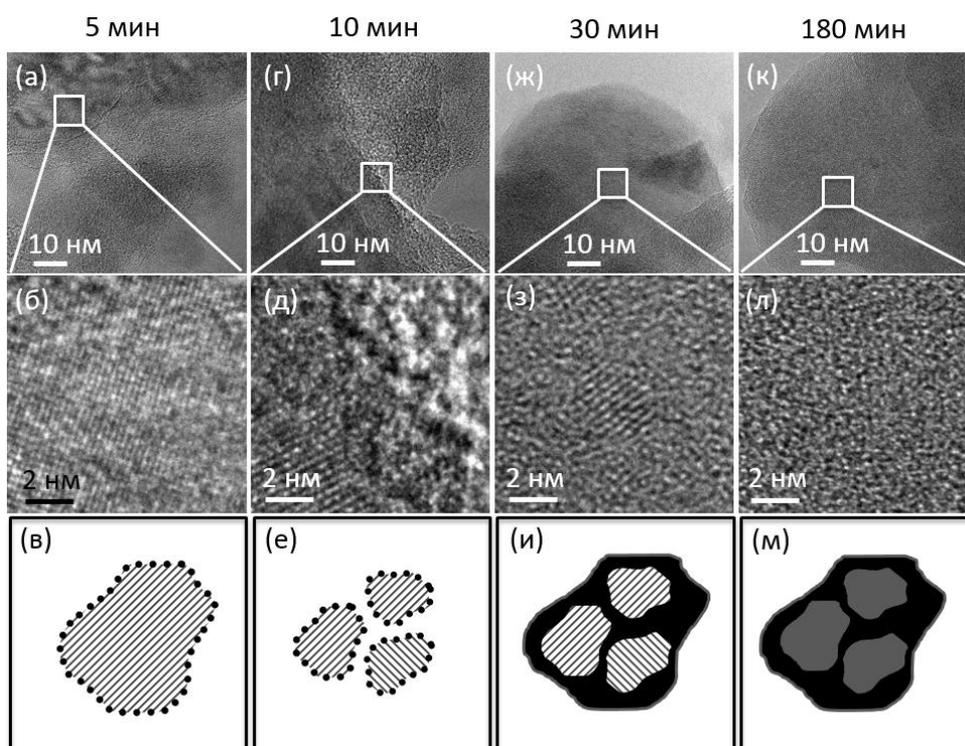


Рисунок 60 – Динамика структурных превращений Si-C смеси в процессе МА

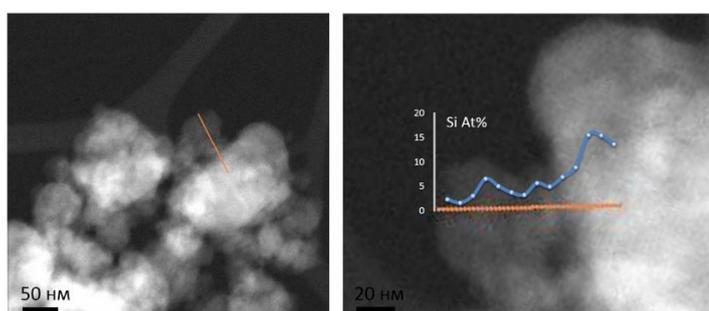


Рисунок 61 – Элементный состав нанокпозиционных частиц Si/C после 30 минут МА(17G)

3.4 Выводы по главе

Экспериментально показано, что в зависимости от параметров МА смесей кремния и углерода, могут быть реализованы разные режимы их взаимодействия с шарами и стенками барабана. Изменяя параметр K , – отношение скоростей вращения планетарного диска и размольного барабана в планетарной мельнице Активатор-2S, были реализованы три режима: каскадный ($K = 0–1.5$); водопадный ($K = 1.6–1.9$) и центробежный ($K = 2.0$).

Установлена возможность инициирования СВС-реакции при температуре ниже температуры плавления кремния в случае предварительного механического активирования реакционной смеси Si+C. При механическом активировании смеси в планетарной шаровой мельнице Активатор-2S в режиме каскадного движения мелющих тел в течение 15 минут температура инициирования составляет 1100 °С. Увеличение мощности МА (ускорение шаров мелющих тел) может снизить этот порог в несколько раз. Однако, избыток длительности МА (30–40 минут) приводит к падению реакционной способности смеси из-за постепенного формирования SiC непосредственно в барабане мельницы. При этом, синтез карбида в размольном барабане протекает в режиме медленной реакции, т.е. в исследованных условиях не обнаружен порог теплового взрыва.

Экспериментально показано, что *кратковременная* (15 мин) высокоэнергетическая механическая активация смесей Si-C в оптимальных условиях позволяет получать композиционные (Si/C) реакционные субмикронные частицы, в которых реагенты перемешаны на нано уровне. По реакционной среде, созданной из таких композиционных наноструктурированных частиц удается инициировать самоподдерживающуюся волну реакции с получением порошка карбида кремния.

Выявлена динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА, приводящих к формированию наноконпозиционных реакционных Si/C частиц. Первая стадия заключается в натирании углерода на исходные частицы кремния, при котором кремний не измельчается и сохраняет исходную форму. На второй стадии происходит измельчение кремния, на третьей – формируются

наноконпозиционные частицы, а на заключительной – рентгеноаморфные конпозиционные гранулы, состоящие из наночастиц кремния и углерода.

Проведенные сравнительные исследования смесей, с добавлением сажи Si+C(сажа) и с графитом Si+C (графит), показали, что в случае применения графита конпозиционные частицы образуются практически с одновременным разрушением и уменьшением размера частиц двух компонентов (Si и C). Для смеси Si+C(сажа), т.к. сажа мелкодисперсная (< 200 нм), происходит обволакивание сажей частиц кремния в процессе их разрушения. Но с увеличением продолжительности МА реакционные смеси становятся сложно отличимыми друг от друга, как с точки зрения морфологии, так и с точки зрения БЭТ и РФА анализа. Продукты СВС реакции таких смесей, также сопоставимы.

ГЛАВА IV. СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

4.1 Описание СВС реакционных смесей Si/C после МА

Экспериментально показано, что в условиях МА (17G) критическое время обработки в планетарной шаровой мельнице, которое требуется для инициирования СВС реакции в инертной атмосфере, составляет ~ 30 минут. Это означает, что самоподдерживающаяся реакция не может распространяться в этой системе, если продолжительность МА составляет менее 30 минут. Рентгенограммы продуктов горения после 30, 90 и 180 минут МА (17G) представлены на рисунке 45б. Во всех случаях обнаружены относительно широкие, но различные пики β -SiC (CF8/3) фазы. После 30 минут МА реакция проходит не в полной мере, т.к. на рентгенограмме продукта горения возможно идентифицировать свободный кремний. После 90 и 180 минут МА свободный кремний отсутствует. Изменения кристаллического размера SiC фазы, полученной из различных механически обработанных реакционных смесей приведены в таблице 12. Видно, что эти кристаллиты имеют меньший размер, чем размер кристаллитов кремния в соответствующих композиционных частицах, и их размер уменьшаются с увеличением продолжительности механической обработки. Тем не менее, анализ БЭТ показывает, что значения удельной поверхности синтезированных порошков SiC слабо зависят от продолжительности механической обработки и составляют ~ 20 м²/г, что сопоставимо со значениями реакционных смесей (Рисунок 49).

Эксперименты также показали, что при МА (90G) критическое время, которое требуется для инициирования СВС реакции в инертной атмосфере составляет ~ 15 мин. Таким образом, режим обработки МА (90G) является значительно более эффективным с точки зрения подготовки реакционной смеси для последующего СВС процесса. Температурный профиль СВС процесса для образца, подвергнутого 15 мин МА (90G) представлен на рисунке 62. Синтез проводили в атмосфере инертного газа, при одной атмосфере аргона. Видно, что максимальная температура горения составляет $T_r \sim 1750$ К, что ниже расчетной

адиабатической температуры горения для системы Si-C ($T_{ад} = 1873$ K). Такое значение температуры процесса можно объяснить тем, что после 15 минут МА (90G) реакционная смесь содержит ~ 10 масс.% карбида кремния (Рисунок 47). Адиабатическая температура горения для смеси ($0,9Si + 0,9C + 0,1SiC$) составляет 1730 K, что близко к экспериментально полученному значению. Также стоит отметить, что температура горения выше температуры плавления кремния (1683 K), это означает, что данная реакция горения протекает между расплавленным (жидким) кремнием и твердым углеродом.

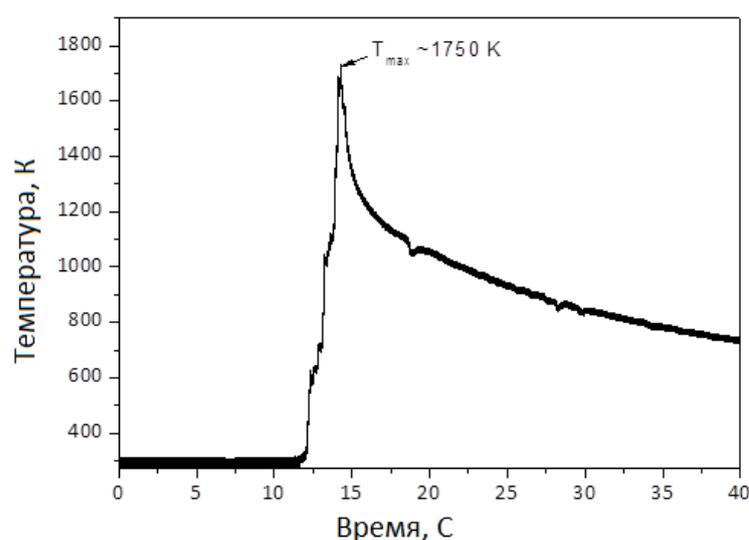


Рисунок 62 – Температурный профиль СВС процесса для образца, подвергнутого 15 минут МА (90G) (0.1 МПа)

Данные о средней скорости сгорания в зависимости от давления инертного газа в реакционной камере приведены в таблице 14. Полученные результаты показывают, что наличие инертной атмосферы (аргона) может играть важную роль в механизме горения. Действительно средняя скорость горения возрастает с увеличением давления аргона в СВС реакторе. Тем не менее, результаты позволяют сделать вывод, что реакция в исследуемой системе Si/C является без газовой.

Таблица 14 – Зависимость средней скорости горения смесей Si–C (15 минут МА (90G)) от давления аргона

Давление аргона, МПа	Средняя скорость горения, мм/с	Режим горения
0.1	0.28 ± 0.01	Пульсирующий
0.5	0.38 ± 0.02	Пульсирующий
1	0.53 ± 0.02	Стационарный
2	0.55 ± 0.01	Стационарный

Анализ видео, полученного с помощью скоростной видеокамеры, показывает, что СВС реакция, протекающая при относительно низком давлении аргона (менее 1 МПа), распространяется в пульсирующем/колебательном режиме. Более детальное изучение позволяет сделать вывод, что эти колебания связаны с образованием трещин впереди фронта реакции, что приводит к уменьшению эффективной теплопроводности в гетерогенной среде и уменьшению скорости распространения фронта (Рисунок 63).



Рисунок 63 – Последовательность изображений, которые демонстрируют пульсирующий тип горения при низком давлении инертного газа ($P = 0.1$ МПа)

Похожий колебательный режим горения наблюдался и в системе Ta/C. Увеличение давление инертной среды предотвращает или значительно тормозит процесс образования трещин, следовательно, сохраняет целостность реакционной среды и приводит к более стабильному протеканию СВС процесса. Рисунок 64

подтверждает сделанные выводы, на рисунке представлены изображения СВС горения при давлении аргона 1 МПа, которые демонстрируют стационарный режим горения с более высокой средней скоростью распространения фронта горения (Таблица 14).

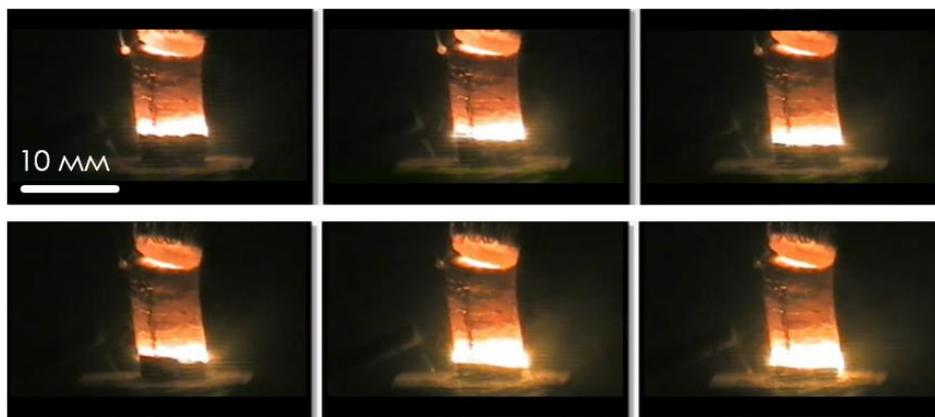


Рисунок 64 – Последовательность изображений, которые демонстрируют пульсирующий тип горения при низком давлении инертного газа ($P = 1$ МПа)

Сравнение микроструктур реакционных смесей после МА и синтезированных порошков карбида кремния приводит к интересному результату. При всех условиях механической обработки, например, после 15 минут МА (90G) (Рисунок 65) и после 90 минут МА (17G) (Рисунок 50), морфология полученных смесей Si/C и полученных продуктов горения SiC в целом одинакова. Этот результат имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Ведь, как показано на рисунке 62, максимальная температура горения превышает температуру плавления кремния, а плавление обычно предполагает значительные изменения микроструктуры в волне горения [3]. Тем не менее, морфология сферического типа у композиционных частиц размером 50–200 нм (Рисунок 50б) практически в точности совпадает с морфологией частиц SiC, полученных в волне горения (Рисунок 50в). Точно также микроструктура, полученная после 15 минут МА (90G) (Рисунок 65), не изменяется после синтеза SiC продукта (Рисунок 65). Удельная поверхность порошков до и после СВС также остается практически неизменной (Рисунок 49).

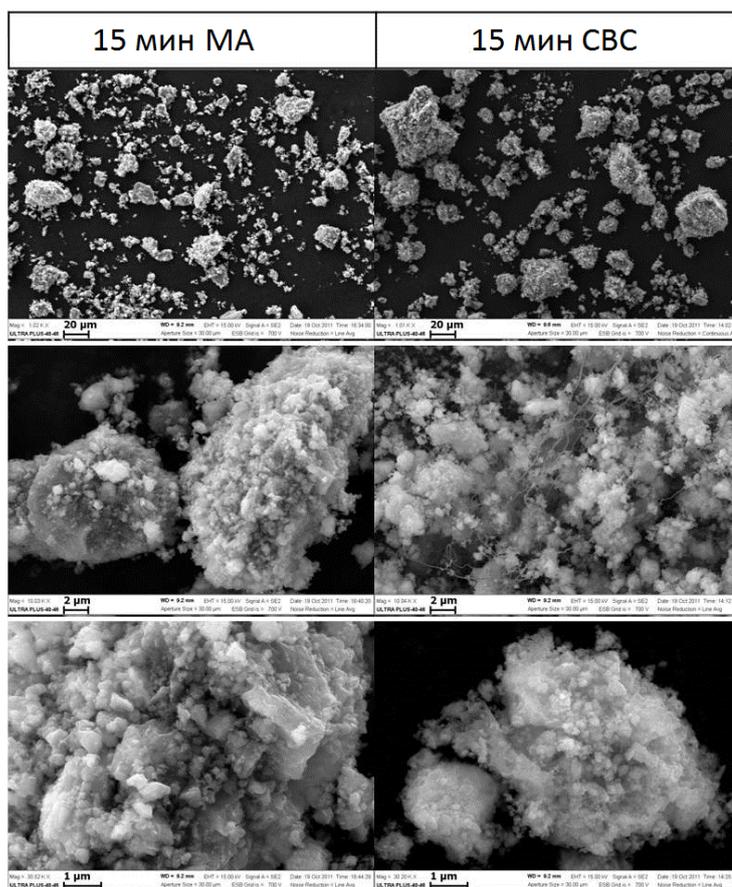


Рисунок 65 – Микроструктура смеси Si-C после 15 минут МА (90G) и соответственно продукт SiC

Из всех вышеприведенных результатов можно сделать следующий вывод по механизму горения в системе кремний/углерод: температура горения (~ 1750 K) выше температуры плавления кремния (1683 K), но значительно ниже температуры разложения SiC (~ 3000 K). Каждый агломерат, образующийся в процессе МА, состоит из небольших (менее 1 мкм) частиц кремния, равномерно распределенных в нанопористой среде (~ 10 нм) аморфного углерода со средним атомным соотношением между реагентами 1:1. Когда температура горения достигает точки плавления кремния, он расплавляется и просачивается в пористую среду углерода с одновременным растворением углерода в жидком кремнии.

Рассмотрена модель, которая описывает взаимодействие жидкого кремния, распространяющегося вдоль углеродного капилляра с внутренним радиусом r_{ef} .

Предполагая, что происходит полное смачивание кремнием углерода, скорость инфильтрации может быть рассчитана следующим образом:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma r_{ef}}{4\mu l} , \quad (23)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения для жидкого компонента;

μ – динамическая вязкость жидкости;

l – длина инфильтрации;

t – время.

Из данного уравнения выводится необходимая для нас характеристика инфильтрации – время (T_{inf}) для масштаба инфильтрационного процесса $l \sim 100$ нм (Рисунок 51):

$$t_{inf} = \frac{l^2}{r_{ef}} \frac{1}{\sigma/2\mu} \quad (24)$$

Показано, что параметр $\sigma/2\mu$ слабо зависит от температуры и составляет около 20 м/с для системы Si-C [217]. В этом случае с помощью уравнения (24) можно рассчитать время инфильтрации для реакционной среды Si/C, образующейся при МА. Полученное расчетное время процесса инфильтрации составляет 10^{-7} с. Коэффициент диффузии углерода в расплавленном кремнии составляет около $D \sim 10^{-4}$ см²/с [218]. Характерная длина реакции в этом случае определяется размером частицы аморфного углерода, который составляет $r_c \sim 10$ нм. Таким образом, характерное время диффузии $t \sim r_{ef}^2/D = 10^{-8}$ с. Следовательно, процесс преобразования композиционных частиц Si/C в карбид кремния, протекает менее чем за 1 мкс. Такой быстрый переход жидкости (расплавленного кремния) в твердое состояние (карбид кремния) не способствует коагуляции расплавленных частиц кремния в реакционной среде, которые могли бы привести к значительным изменениям морфологии конечного продукта.

Композиционные Si/C частицы играют важную роль в механизме микроструктурных превращений в волне горения, определяя микроструктуру конечных продуктов. Различие в механизмах позволяет использовать данный подход (МА) как новый метод синтеза различных материалов. Действительно, если микроструктура механически обработанной смеси, по существу, имеет схожую морфологию с продуктом горения, то путем регулирования условий МА в шаровой планетарной мельнице можно контролировать (задавать) морфологию порошка, которая образуется в волне горения.

4.2 Другие методы активации СВС в системе Si-C

Для сравнения порошков SiC, помимо МА, работе применяли и другие типы активации СВС:

- Химическая активация реакции с добавлением тефлона;
- Синтез карбида кремния в атмосфере азота (Si-C-N₂);
- Использование восстановительной реакции (SiO₂-Mg-C).

В данной главе показано сравнение свойств СВС-порошков SiC, полученных разными методами СВС. Подготовка реакционных смесей и проведение синтеза различны, ниже представлены их детальные описания.

Способ 1: МА+СВС (SiC_{МА})

В качестве исходных компонентов использовали кремний и сажу, в стехиометрическом отношении 1:1. МА проводили в планетарной шаровой мельнице (Retsch PM100, Германия). В качестве мелющих тел использовали стальные шары (диаметр 2 мм) в соотношении 40:1 к массе порошка, скорость вращения составляла 650 оборотов в минуту ($K = 2$). Обработку проводили в течение одного часа в атмосфере аргона (~ 0,2 МПа). После МА (17G) порошок компактировали с помощью одноосного пресса в цилиндрические образцы (диаметр 5 мм, высота 15 мм), при нагрузке 1 тонна.

СВС процесс проводили в реакторе в инертной среде (аргон). Цилиндрический образец помещали в СВС реактор из нержавеющей стали,

оборудованный смотровыми окнами для возможности наблюдения за процессом реакции. Реактор герметизировали, вакуумировали до 10^{-4} МПа, и заполняли аргоном (99,987 %, 2 МПа). Для инициирования реакции использовали короткий импульс тока ($I = 10$ А, $U = 20$ В), который пропускали через вольфрамовую проволоку, расположенную максимально плотно к верхней поверхности таблетки. После прохождения СВС процесса, в реакторе сохраняли заданную атмосферу до полного остывания полученного продукта до комнатной температуры. Синтезированный порошок SiC измельчали в ручной ступке с помощью пестика.

Способ 2: Система Si-C-политетрафторэтилена (Тефлон) (SiC_T)

Подготовка смеси Si/C/Тефлон состояла из трех этапов. Первый, это измельчение исходного кремния (Si -325 меш), с достижением среднего размера частиц ~ 5 мкм. Это необходимо для возможности инициирования СВС процесса, т.к. фронт горения не может самостоятельно распространяться, если частицы исходных компонентов > 5 мкм. Измельчение проводилось в планетарной шаровой мельнице (Retsch PM100, Германия). В качестве мелющих тел использовали стальные шары (диаметр 10 мм) в соотношении 10:1 к массе порошка, скорость вращения составляла 200 оборотов в минуту. Обработку проводили в течение одного часа в атмосфере аргона ($\sim 0,2$ МПа).

На втором этапе, полученный кремний смешивали с углеродом (сажей) в течение 6 часов в ротационном смесителе. Третий этап заключался в подготовке конечной смеси Si/C с тефлоном (~ 18 масс.%), сухое смешивание в ротационном смесителе проводили 12 часов. Мольное отношение реагентов Si:C:Тефлон составляло 1:0,68:0,08 соответственно. СВС процесс проводили аналогично указанному в первом способе.

Способ 3: Система Si-C-N₂ (SiC_N)

В данном способе использовали кремний полученный по методике, описанной для второго способа. Далее проводили смешение Si+C в планетарной шаровой мельнице (Retsch PM100, Германия). В качестве мелющих тел использовали стальные шары (диаметр 10 мм) в соотношении 5:1 к массе порошка, скорость вращения составляла 300 оборотов в минуту. Обработку

проводили в течение 30 минут в атмосфере аргона (~0,2 МПа). При СВС процессе вместо аргона использовали азот чистотой 99,998% при давлении 3 МПа.

Способ 4: Система SiO₂-Mg-C (SiC_R)

Порошки диоксида кремния (SiO₂), магния (Mg) и углерода (C - сажа) смешивали в соотношении 1:2:0,1 (SiO₂ + 2Mg + C → 2MgO + SiC), в этаноле (~100 мл) в течение 6 часов, затем проводили фильтрование с последующей сушкой (330 К, 12 часов). Далее порошковую смесь в свободной насыпке помещали в кварцевую трубку в СВС реактор. Реакция СВС осуществлялась в атмосфере аргона (2 МПа). Синтезированный продукт подвергали процессу выщелачивания с помощью разбавленной соляной кислоты (5% HCl) в течение 12 часов, чтобы полностью устранить нежелательную фазу оксида магния (MgO), после этого повторялась процедура фильтрации и сушки.

4.3 Фазовый состав и микроструктура СВС-порошков SiC

Рентгенограммы четырех порошков SiC, полученных разными способами активации СВС, представлены на рисунке 66. Для порошков SiC_{МА} и SiC_Т обнаружена только фаза β-SiC. В случае SiC_Н рентгенофазовый анализ помимо фазы β-SiC показал и некоторое количество нитрида кремния β-Si₃N₄ (~5 масс.%). Образование Si₃N₄ фазы логично и объясняется протеканием реакции между кремнием и газообразным азотом, что приводит и к предварительному разогреву системы с последующим образованием карбида (Si + C → SiC). Полученный с помощью восстановительной реакции порошок (SiC_Р) состоит из двух фаз (α-SiC и β-SiC). В итоге, во всех СВС системах реакция проходит полностью, свободный углерод или другие исходные компоненты отсутствуют.

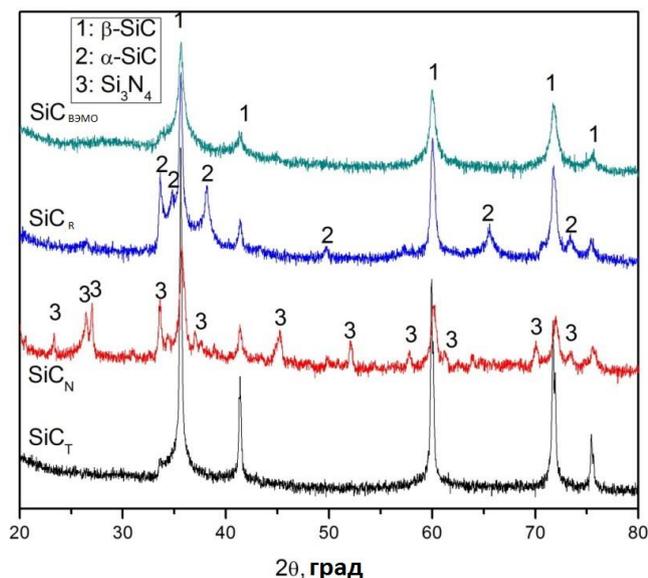


Рисунок 66 – Рентгенограммы порошков SiC, полученных разными способами активации СВЧ

Рисунок 67 показывает микроструктуры СВЧ-порошков и коммерческого SiC. Видно, что все предложенные методы получения SiC приводят к формированию субмикронных порошков. Так SiC_T порошок (Рисунок 67а) состоит из агломератов частично спеченных индивидуальных частиц карбида кремния размером ~ 100 нм. SiC_{МА} имеет сферическую морфологию (Рисунок 67б) и более узкое распределение частиц по размеру (50–300 нм), что согласуется с результатами, описанными выше. Морфология порошка, синтезированного в атмосфере азота (SiC_N), состоит из частиц карбида кремния и усев нитрида (Рисунок 67в). Размер частиц SiC находится в интервале 0,1–1 мкм. Усы представляют собой фазу Si₃N₄ с диаметром ~ 50 нм и длиной до 10 мкм, которая формируется с помощью механизма роста одномерных структур в процессе химического осаждения из газовой фазы. Порошок SiC_R имеет морфологию тонких гексагональных пластинок, спеченных друг с другом (Рисунок 67г), и имеет самую высокую удельную поверхность (~ 145 ± 5 м²/г), по сравнению с другими синтезированными СВЧ-порошками SiC (Таблица 15). Таким образом, исследование морфологии полученных порошков показывает, что все

синтезированные порошки являются субмикронными, но имеют различную морфологию, фазовый состав и удельную поверхность.

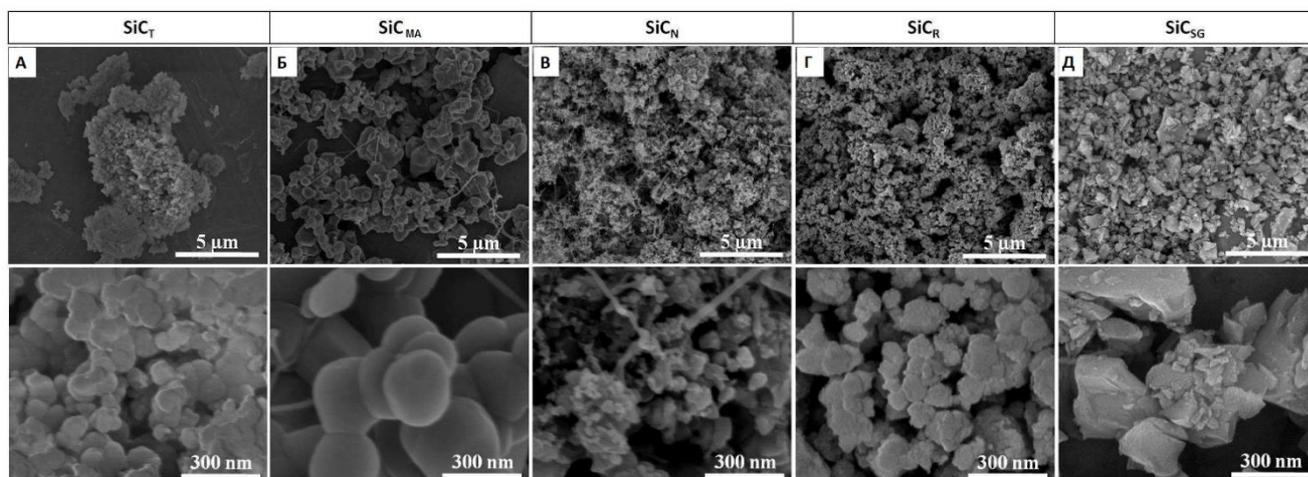
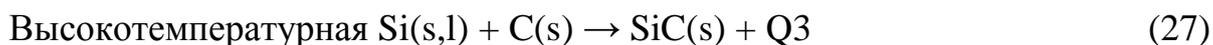
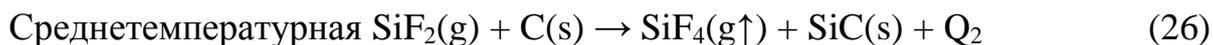
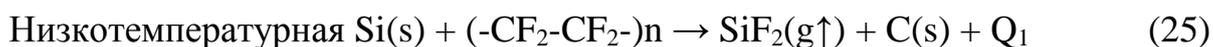


Рисунок 67 – Микроструктуры порошков SiC, полученных разными способами активации СВС

Таблица 15 – Удельная поверхность порошков SiC полученных разными способами активации СВС

Образец	Удельная поверхность (м ² /г)
SiC _T	4 ± 0.5
SiC _{MA}	20 ± 2
SiC _N	17 ± 2
SiC _R	145 ± 5
SiC _{SG}	20 ± 0.5

Разберем более детально химические реакции, которые протекают при получении карбида кремния по вышеописанным схемам. Начнем с химической активации процесса СВС. Добавка политетрафторэтилена (ПТФЭ: (-CF₂-CF₂-)_n) является эффективным способом для увеличения экзотермичности системы Si+C [60]. Следующая система уравнений показывает основные химические реакции протекающие во фронте горения:



В системе Si+C+Тефлон волна горения состоит из двух основных зон. Первая – это реакция (25) между кремнием и ПТФЭ, которая с одной стороны, приводит к образованию газообразного кремния (SiF₂, SiF₄), а с другой стороны, к разогреву реакционной Si+C смеси. Второй этап – это карбидизация кремния, он протекает вследствие реакции (26) и (27). Реакция (27) частично поддерживается вследствие предварительного подогрева от теплоты реакции (25) и дополнительного тепла, выделяемого в реакции (26). Следует отметить, что газофазная реакция (26) и реакция (27) имеют различную морфологию SiC продукта. Данный способ позволяет синтезировать чистый SiC (Fe < 0,2 масс.%, O₂ < 0,3 масс.%), также стоит отметить что данная СВС реакция имеет самую высокую температуру горения (2300К), что и приводит к относительно низким значениям удельной поверхности (~ 4 м²/г).

Преимуществом использования МА, как активации процесса горения в системе Si-C системы является то, что морфология полученного порошка SiC_{МА} по существу аналогична морфологии реакционной смеси Si/C [149]. Максимальная температура горения составляет ~ 1750К, это позволяет синтезировать субмикронный SiC порошок. Морфология порошка SiC_{МА} состоит из частиц сферической формы и имеет относительно узкое распределение частиц по размеру (50–300 нм) и значение удельной поверхности ~ 21 м²/г. Главным недостатком такого подхода является то, что для увеличения чистоты продукта (а именно снижение содержания такой примеси как железо) необходимо использовать дорогостоящие барабаны, например, имеющие внутреннее покрытие из ZrO₂.

В системе Si-C-N₂ волна горения состоит из двух стадий. Первая – это реакция азота с кремнием (28) с получением некоторого количества нитрида кремния. Данная реакция разогревает остальную часть реакционной среды. Далее

следует реакция карбидизации (29) при которой температура достигает около 2100 К. Следует отметить вероятность уменьшения содержания и разложения нитрида кремния (30) во фронте горения, что может привести к синтезу порошка карбида кремния с минимальным (менее 1 масс. %) количеством фазы нитрида кремния.



Последняя реакция (30) может произойти в зоне догорания [67]. Такой подход также позволяет осуществлять одностадийное получение порошка SiC с относительно высокой удельной поверхностью ($\sim 17 \text{ м}^2/\text{г}$). Тем не менее необходима дополнительная оптимизация процесса синтеза, которая позволит устранить нежелательную фазу нитрида кремния. Наличие фазы Si_3N_4 не позволяет использовать высокие температуры спекания, т.к. температура плавления данной фазы составляет 1900 °С.

Рассмотрим последний СВС способ получения порошка SiC с использованием восстановительной реакции. Реакция восстановления (31) позволяет синтезировать порошок с высокой удельной поверхностью ($\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$), который содержит две модификации: α -SiC и β -SiC. Проведение экспериментов при достаточно высоком давлении инертного газа позволяет предотвратить испарение магния и приводит к полному восстановлению оксида кремния на первом этапе горения. Измеренная максимальная температура горения в системе $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg}$ более 2000 К, что на 200 К меньше, чем температура реакции в системе $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} + \text{C}$ [74].



Таким образом, реакция восстановления приводит не только к получению кремния, но и к значительному разогреву системы Si-C (> 2000 K), в которой происходит второй этап синтеза, получение карбида кремния. Микроструктура полученных частиц SiC, позволяет сделать вывод, что этот этап включает растворение углерода в расплаве кремния с последующий мгновенной кристаллизацией. Поскольку температура горения выше температуры плавления SiO₂, размер и форма частиц SiC, которые были сформированные на втором этапе за счет перекристаллизации из расплава, не имеют ничего общего с размером исходных компонентов. Тем не менее, размер зерен SiC должен коррелировать с масштабом неоднородности, образованной Si матрицы, которая, как было показано ранее [74], составляет порядка 100–200 нм. Единственным недостатком данного метода является необходимость процедуры выщелачивания для устранения нежелательной фазы MgO.

4.4 Выводы по главе

Создан новый способ прямого синтеза субмикронных порошков карбида кремния в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием наноструктурированных реакционных композиционных частиц полученных в режиме МА.

Экспериментально установлено, что форма и размер композиционных субмикронных частиц Si/C не изменяется во фронте волны горения при превращении их в частицы продукта SiC. Это позволяет путем регулирования условий МА в шаровой планетарной мельнице получать заданную морфологию конечного СВС-порошка карбида кремния.

В режиме СВС с четырьмя разными методами активации процесса синтезированы порошки карбида кремния в системах: Si-C (механически активированной); Si-C-Тефлон; Si-C-N₂; и SiO₂-Mg-C. Показано, что при оптимальных условиях синтеза все четыре метода позволяют получить субмикронные порошки карбида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 5 до 140 м²/г.

ГЛАВА V. ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КАРБИДО-КРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

5.1 Искровое плазменное спекание СВС-порошков SiC

Зависимость относительной плотности (ρ) различных порошков SiC от времени спекания показаны на рисунке 68.

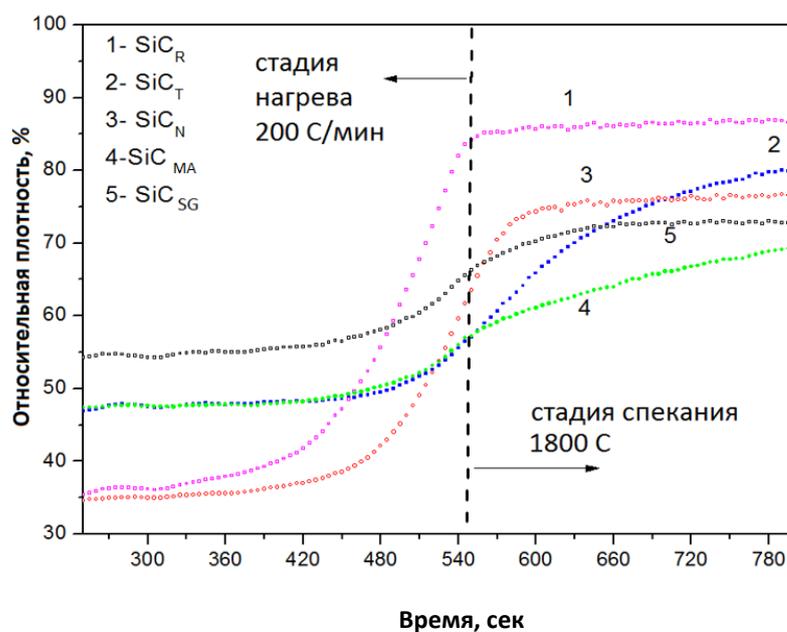


Рисунок 68 – Зависимость относительной плотности СВС-порошков SiC от продолжительности спекания

Для всех порошков кривые усадки характеризуются наличием двух стадий: (I) быстрая консолидация во время предварительного нагрева до спекания; (II) относительно медленное уплотнение при этой постоянной температуре. Показано, что динамика ИПС консолидации СВС-порошков SiC_{MA} и SiC_R значительно превосходит скорость уплотнения коммерческого субмикронного порошка SiC_{SG}. Статистическая обработка кинетических кривых позволяет сделать вывод, что на стадии предварительного нагрева для всех порошков подходит экспоненциальная функция:

$$\rho = \rho_0 + A \exp(t/\tau), \quad (32)$$

где ρ – Относительная плотность, %;

ρ_0 – начальная относительная плотность, %;

t – время, с.;

A – константа;

τ – константа.

Данные используемые при расчете уравнения (32) для каждого из порошков показаны в таблице 16, соответствующие кинетические кривые на рисунке 69.

Таблица 16 – Кинетические параметры

Образец	ρ_0	$A \cdot 10^3$	τ	A_1	A_2	τ_1	n
SiC _T	47.0	2.7	68	57	87	102	1.34
SiC _{MA}	47.0	1.6	63	57	81	245	1.14
SiC _N	34.5	9.3	53	62	80	21	1.41
SiC _R	35.0	16.0	67	85	444	1.5E6	0.6
SiC _{SG}	54	2.2	64	54	73	528	13.2

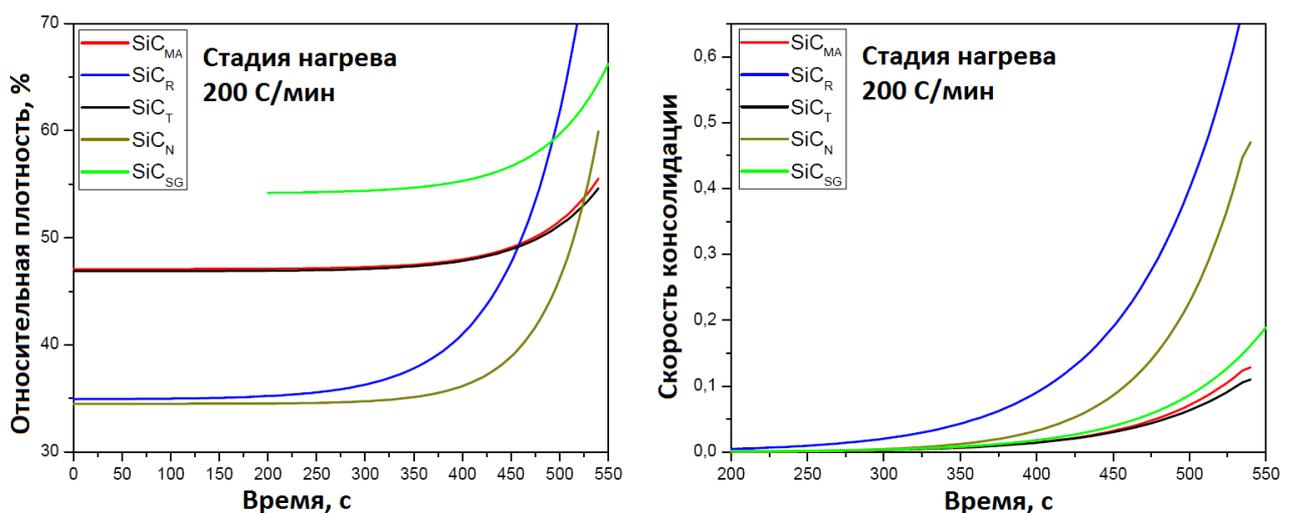


Рисунок 69 – Кинетические кривые для 1 стадии спекания

Видно, что порошки SiC_T и SiC_{MA} имеют похожие кинетические кривые, другая пара порошков SiC_R и SiC_N также ведут себя примерно одинаково. Образцы, которые имеют высокую начальную (при комнатной температуре) относительную плотность ($\rho_0 \sim 0.47\%$) спекаются гораздо медленнее, по сравнению с другой парой порошков, которые имеют $\rho_0 \sim 0.35\%$. Интересно выделить тот факт, что в конце стадии предварительного нагрева образцы SiC_R и SiC_N имеют большую относительную плотность, чем порошки SiC_T и SiC_{MA} . Стоит также отметить, что скорость консолидации непрерывно увеличивается в течение предварительного нагрева. Сходство вышеупомянутых кривых можно объяснить сходством морфологии соответствующих порошков. Действительно SiC_R и SiC_N порошки (Рисунок 67в и 67г) представляют собой агломераты мелких частиц, в то время как SiC_T и SiC_{MA} состоят из индивидуальных сферических частиц (Рисунок 67а и 67б). Порошок с наибольшей удельной поверхностью, т.е. SiC_R , имеет самую высокую скорость уплотнения на этой стадии. Учитывая кратковременность первой стадии (9 минут) и относительно низкую среднюю температуру можно предположить, что процесс уплотнения включает перераспределение частиц порошков и уменьшение пористости за счет приложения внешнего давления. Большая исходная пористость (SiC_R и SiC_N) демонстрирует более интенсивное перераспределение частиц и более высокие показатели уплотнения. Обратите внимание, что температура начала уплотнения для порошков SiC_R и SiC_N составляет $\sim 900^\circ\text{C}$, в то время как для SiC_T и $\text{SiC}_{MA} \sim 1200^\circ\text{C}$.

Когда температура достигает требуемого значения (1800°C), скорость консолидации резко уменьшается (Рисунок 69). В этом случае кинетические кривые обрабатываются логистической функцией:

$$\rho = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + (t/\tau_1)^n)} \quad (33)$$

Соответствующие константы для всех порошков приведены в таблице 16, а кривые уплотнения для второй стадии спекания показаны на рисунке 70. Если процесс спекания на этой стадии подчиняется этому закону в течение всего процесса спекания, то из формулы (33) можно сделать вывод, что максимальная относительная плотность, которая может быть достигнута, определяется параметром A_2 . Видно, что при рассматриваемых условиях, только порошок SiC_R способен спекаться до беспористого состояния (примерно за 50 минут). На этой стадии образцы SiC_T и SiC_{MA} снова ведут себя аналогично, показывая схожую кинетику. В то время как порошок SiC_N , который на стадии предварительного нагрева имел схожие кинетические кривые с порошком SiC_R , показывает сравнительно медленную скорость спекания. Этот эффект можно объяснить присутствием Si_3N_4 фазы, которая имеет относительно низкую температуру диссоциации.

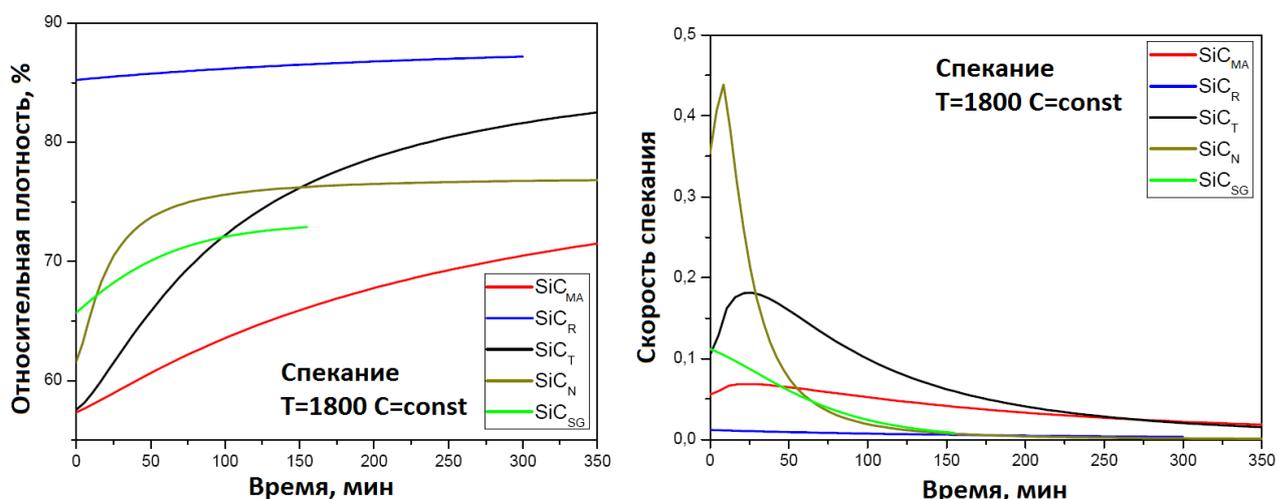


Рисунок 70 – Кинетические кривые для 2 стадии спекания

На рисунке 71 представлены микроструктуры поперечного сечения спеченных образцов (верхний и средний ряд) и обработанные с помощью программы ImageJ (нижний ряд). Программа ImageJ позволяет рассчитать относительную плотность образцов ($\text{SiC}_T \sim 85\%$; $\text{SiC}_{MA} \sim 81\%$; $\text{SiC}_N \sim 80\%$; $\text{SiC}_R \sim 91\%$), данные хорошо коррелируют с относительной плотностью, полученной с помощью кривых спекания, представленных на рисунке 68 ($\text{SiC}_T \sim 82\%$, $\sim \text{SiC}_{MA}$

78%; SiC_N ~ 80%; SiC_R ~ 90%). Также относительная плотность была рассчитана геометрическим методом, т.е. измерение размеров и массы образцов после ИПС ($\rho_{\text{SiC}} = 3,21 \text{ г/см}^3$). Все результаты приведены в таблице 17. Показано, что при рассматриваемых условиях (скорость нагрева 200 °С/мин, температура спекания 1800 °С, выдержка 10 минут, внешняя нагрузка 50 МПа), порошок SiC_R с самым высоким значением удельной поверхности ($145 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет самую высокую плотность (более 90%; $\rho = 3.2 \text{ г/см}^3$), другие образцы также показывают сопоставимые значения относительной плотности, в интервале 81–85%.

Таблица 17 – Относительная плотность компактных образцов

Образец	Дилатометрия (%)	Геометрический (%)	ImageJ (%)
SiC _T	82.0	84.7	84.9
SiC _{MA}	77.5	76.7	81.0
SiC _N	79.4	86.0	80.3
SiC _R	90.1	94.5	90.8
SiC _{SG}	76.0	76.3	76.1

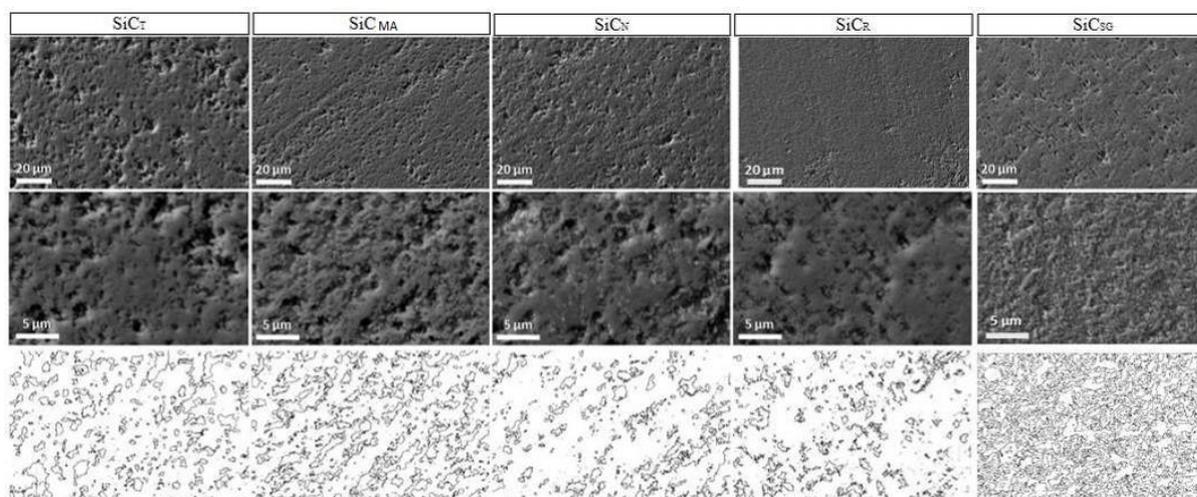


Рисунок 71 – Микроструктуры поперечного сечения спеченных образцов (верхний и средний ряд) и обработанные с помощью программы ImageJ (нижний ряд)

5.2 Оптимизация искрового плазменного спекания

С целью изучения зависимости относительной плотности спеченной керамики от параметров ИПС были проведены эксперименты по спеканию при температурах 1600, 1800 и 2000 °С. По результатам, полученным во время экспериментов, были построены графики зависимости относительной плотности от температуры (Рисунок 72). Графики наглядно демонстрируют, что повышение температуры до 2000 °С позволяет получать керамику на основе карбида кремния с относительной плотностью ~ 97%. Так же стоит отметить, что данная температура значительно ниже используемой в промышленности для получения беспористого SiC.

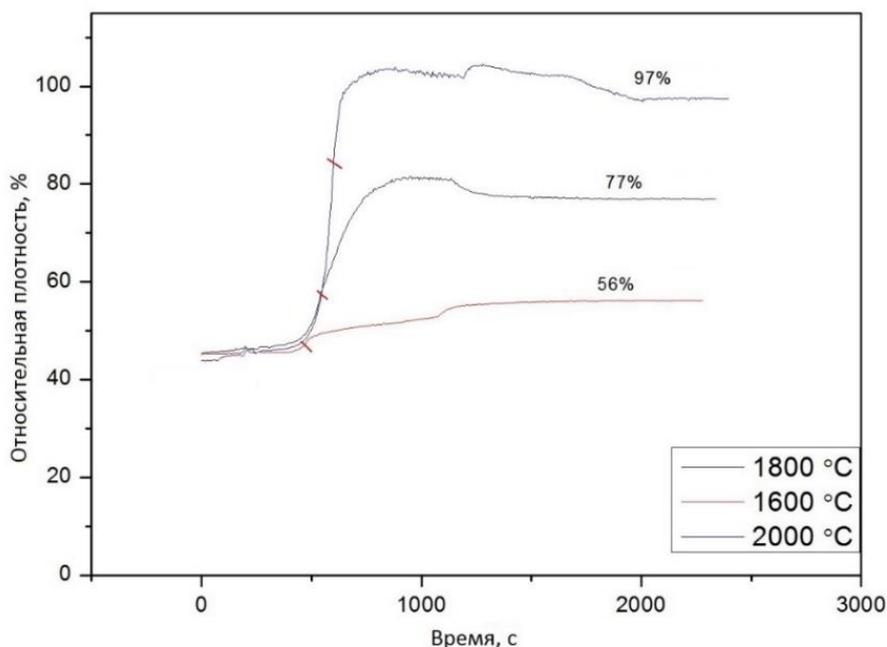


Рисунок 72 – Зависимость относительной плотности образцов от температуры спекания

Увеличение относительной плотности с ростом температуры происходит за счет интенсификации процесса коалесценции пор, что видно на микрофотографиях образцов (Рисунок 73).

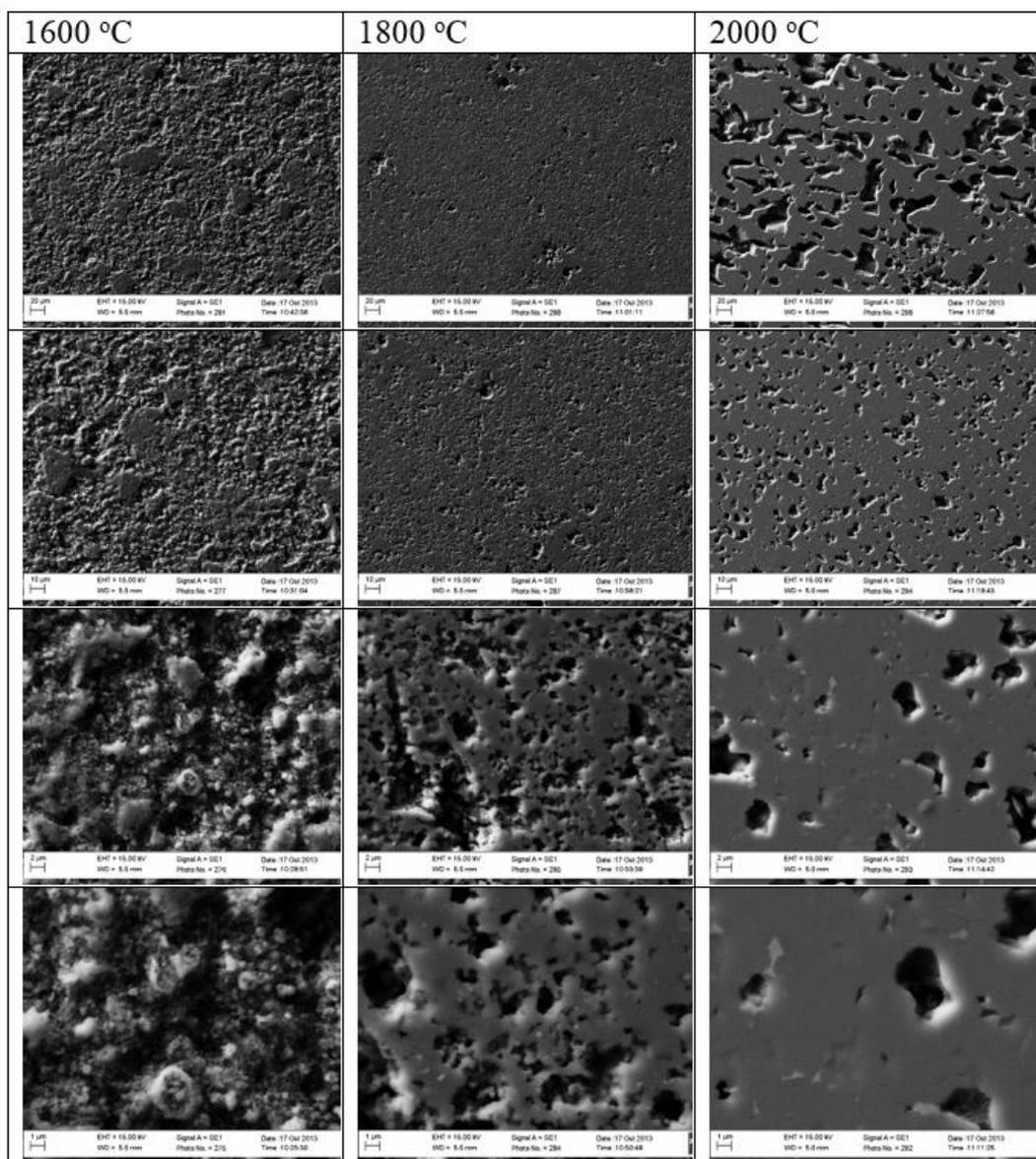


Рисунок 73 – Микроструктура керамики, полученная при температуре спекания:
1600 °C, 1800 °C и 2000 °C

Эксперименты, проведенные с целью исследования влияния давления при спекании на конечную плотность получаемого материала показали, что увеличение давления приводит к интенсификации процесса усадки (Рисунок 74). Для сравнения были выбраны два режима приложения давления во время спекания: 50 и 90 МПа. Температура спекания держалась постоянной и составляла 1800 °C, выдержка при спекании – 10 минут.

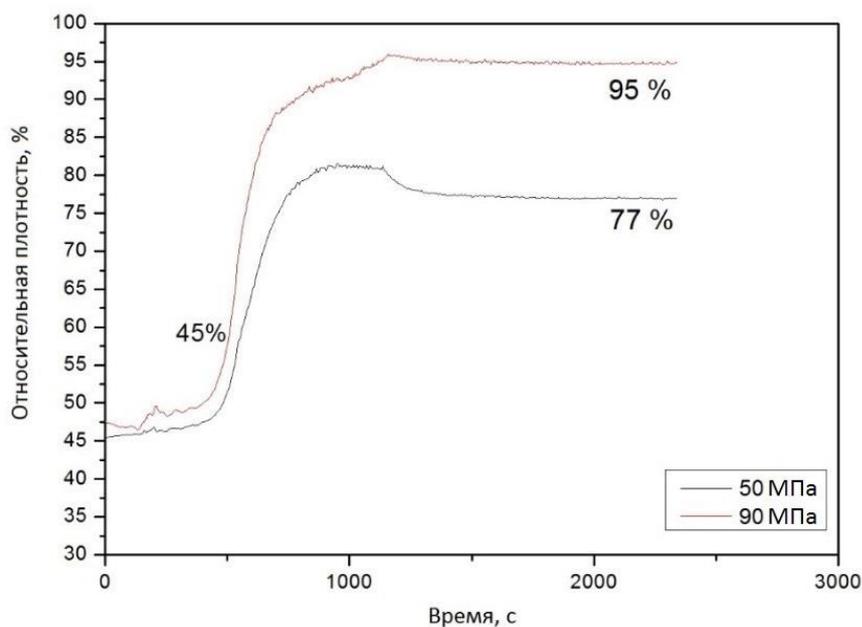


Рисунок 74 – Зависимость относительной плотности образцов от нагрузки

Как видно из микроструктуры полученных образцов, увеличение давления позволяет получить значительно менее пористый материал (Рисунок 75). Такой результат может быть обусловлен тем, что приложение внешнего давления увеличивает площадь контакта между частицами, позволяя тем самым интенсифицировать процессы массопереноса и коалиценции пор, проходящие при спекании.

Также при нагреве и одновременном прессовании сила внешнего поля суммируется с силами поверхностного натяжения, обуславливающими обычное спекание, вследствие этого процесс спекания под давлением значительно активизируется и сокращается.

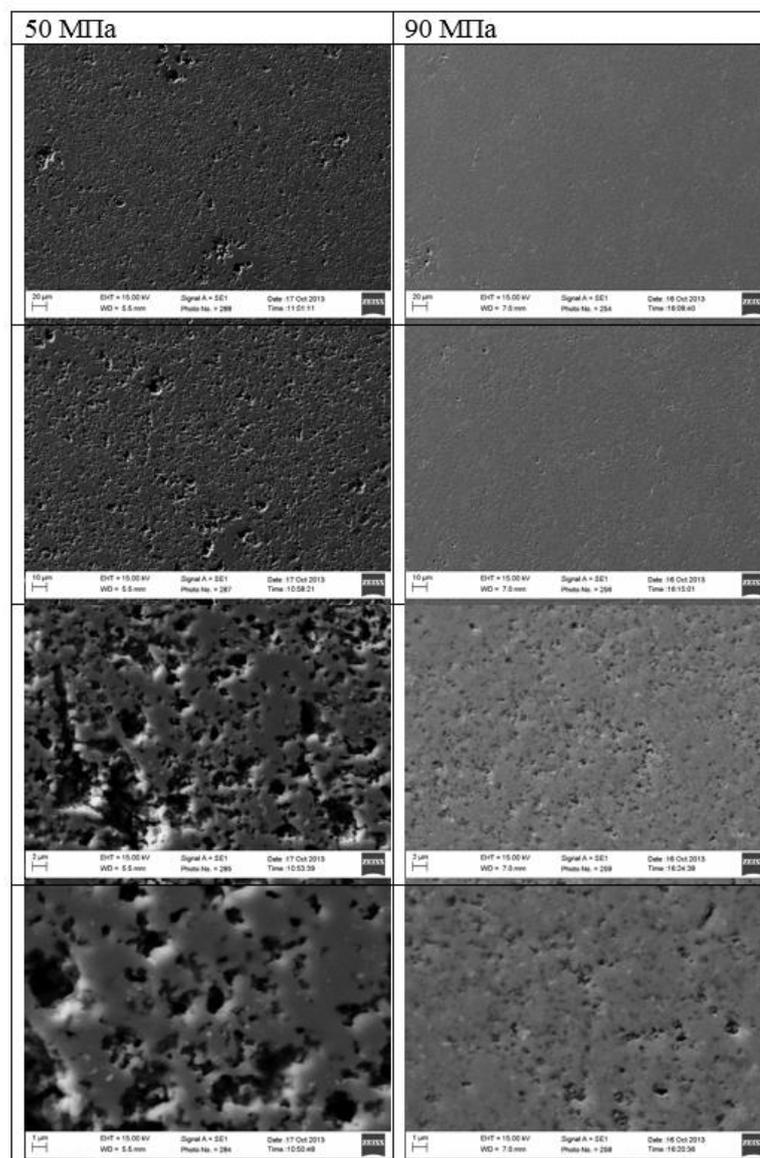


Рисунок 75 – Микроструктура керамики, полученная при нагрузке:
50 МПа (а) и 90 МПа (б)

Хорошо известно, что быстрый нагрев является эффективным способом повышения уплотнения, одновременно ограничивая рост зерен. Такая эффективность объясняется с точки зрения разницы энтальпий активации [177] для уплотнения и роста зерен. Во время быстрого нагрева, порошок мгновенно проходит через низкотемпературную стадию спекания, где механизмы роста зерен обычно доминируют, и переходит на высокотемпературную стадию, где уже преобладают механизмы уплотнения.

Рисунок 76 подтверждает данные выводы, видно, что при низкой скорости нагрева образец значительно более пористый, чем образцы, полученные при высоких скоростях нагрева.

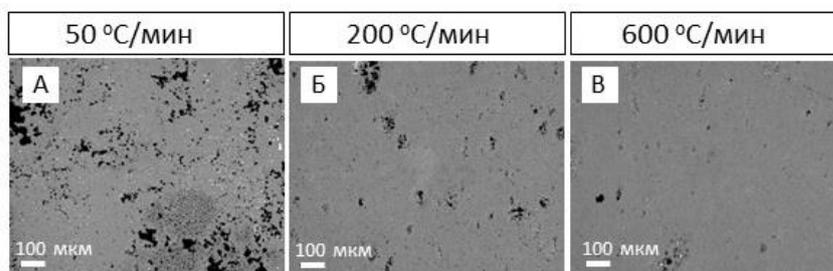


Рисунок 76 – Микроструктура керамики, полученная при скорости нагрева: 50 °C/мин (а), 200 °C/мин (б) и 600 °C/мин (в)

Известно, что размер спекаемых частиц и наличие агломерированных наночастиц негативно влияет на спекаемость материала. Сравнение ИПС $\text{SiC}_{\text{МА}}$ и SiC_{SG} (Рисунок 77) подтверждает это. Агломераты, которые содержит порошок $\text{SiC}_{\text{МА}}$, препятствуют полному процессу ликвидации пор, так как движущая сила, усадка и скорость усадки внутри агломерата и между частицами значительно отличаются. Это различие приводит к значительным внутренним напряжениям, появлению больших пор и может привести к образованию микротрещин.

С другой стороны, порошок SiC_{SG} , который не содержит агломераты, но состоит из достаточно крупных частиц, имеет большую пористость. Поры равномерно распределены по объему всего образца и имеют соизмеримый размер, в отличии от пор $\text{SiC}_{\text{МА}}$.

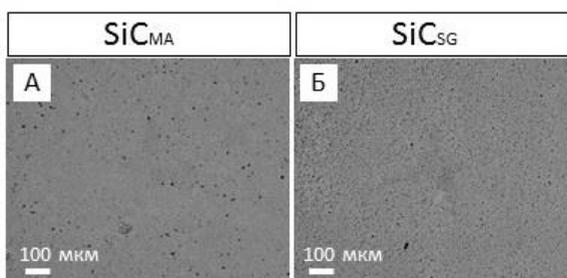


Рисунок 77 – Микроструктура керамики, полученная с использованием порошка $\text{SiC}_{\text{МА}}$ (а) и SiC_{SG} (б)

Предложен вариант получения SiC керамики с помощью совмещения технологий: СВС+ИПС. Объединение процессов позволяет получать аналогичную нанокерамику с большей энергоэффективностью. На рисунке 78 показаны микроструктуры керамики с использованием порошка SiC_{МА} (Рисунок 78а) и с использованием реакционной смеси Si+C (78б и в), полученной после 15 минут МА. Оптимизация технологии ИПС+СВС заключалась в изменении момента времени, когда необходимо прикладывать давление прессования (50 МПа). Если прикладывать давление при комнатной температуре (как происходит при спекании СВС-порошков SiC), то в момент синтеза происходит разрушение графитовой матрицы. Второй вариант – проводить этап нагрева до температуры спекания при минимальном давлении, и в момент выхода на температуру спекания увеличить давление прессования до 50 МПа. Микроструктура керамики, полученная при данном варианте показана на рисунке 78б. Пористость значительно увеличилась, по сравнению с обычным ИПС SiC (Рисунок 78а), следовательно, такой вариант не подходит. Оптимальным вариантом для приложения нагрузки, является момент синтеза внутри графитовой матрицы (момент синтеза определяется по резкому изменению ИПС параметров: напряжение, сила тока, температура). Микроструктура SiC (Рисунок 78в), полученная при таком варианте ИПС+СВС, полностью идентична микроструктуре, полученной при спекании СВС-порошков.

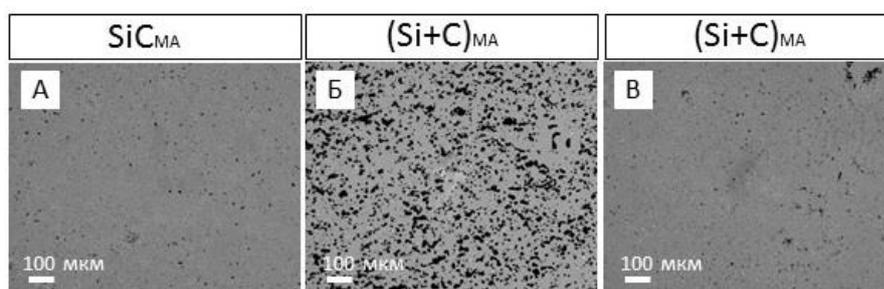


Рисунок 78 – Микроструктура керамики, полученная с использованием порошка SiC_{МА} (а) и реакционной смеси (Si+C)_{МА} (б,в)

5.3 Выводы по главе

Показано, что для всех порошков кинетические кривые искрового плазменного спекания характеризуются наличием двух стадий: быстрая консолидация во время предварительного нагрева до температуры спекания и относительно медленное уплотнение при температуре спекания. Скорость консолидации зависит только от скорости нагрева на первой стадии и не оказывает влияние на скорость спекания на стадии изотермической выдержки. ИПС проводилось без использования активаторов спекания (таких как бор и углерод), обычно используемых при спекании карбида кремния.

После оптимизации параметров спекания, получена беспористая нанокерамика при температуре ниже 2000 °С и продолжительности спекания 10 минут, что значительно ниже соответствующих параметров применяемых при стандартном спекании SiC.

Разработан новый способ получения SiC керамики с помощью совмещения технологий: СВС+ИПС. Совмещение процессов СВС и искрового плазменного спекания обеспечило получение беспористой карбидокремниевой керамики, что позволило исключить из технологической цепочки отдельную стадию синтеза порошка SiC.

ГЛАВА VI. СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiC

6.1 Механические свойства

Результаты измерения твердости образцов показаны в таблице 18. Значения твердости керамических материалов, полученных при ИПС 1800 °С, коррелируют с относительной плотностью и находятся в пределах 7–20 ГПа. Эти результаты также показывают, что спеченный при тех же условиях коммерческий порошок SiC_{SG} имеет твердость 5.6 ГПа, что ниже чем у всех СВС-порошков SiC.

Таблица 18 – Микротвёрдость спеченных образцов SiC

Образец	Микротвердость (H _v), ГПа
SiC _T	20.1 ± 0.2
SiC _{MA}	7.2 ± 0.2
SiC _N	10.1 ± 0.1
SiC _R	10.2 ± 0.3
SiC _{SG}	5.6 ± 0.1

Стоит отметить, что данный режим спекания использовался только в целях сравнения относительной плотности и механических свойств СВС-порошков SiC. Беспористый образец был получен из порошка SiC_{MA}, который спекали при следующем ИПС режиме: скорость нагрева 200 °С/мин; температура спекания 2000 °С, выдержка – 10 минут, давление прессования 90 МПа. Микротвердость данного образца составляет ~ 25 ГПа, трещиностойкость 3–5 МПа·м^{1/2}. Для расчета вязкости разрушения (K_{1C}) использовали различные уравнения (Таблица 10), на рисунке 79а показана микроструктура после индентирования (P = 49 Н). В таблице 19 показан суммарный результат, рассчитаны средние значения длин трещин (C_{cp} или l_{cp}) и среднее значение K_{1C}.

Изображение хрупкого излома (Рисунок 79б) подтверждает, что ИПС, не приводит к значительному увеличению размера зерна SiC. Размер спеченных частиц коррелирует с исходным размером частиц SiC.

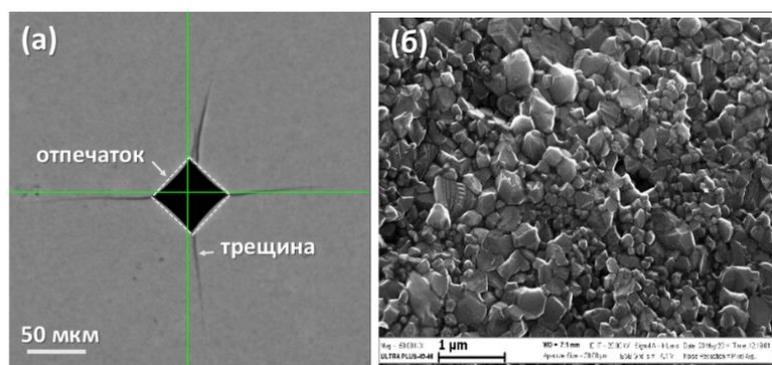


Рисунок 79 – Микроструктура беспористой керамики (а) и поверхность хрупкого излома (б)

Таблица 19 – Суммарная таблица расчета K_{IC} с помощью различных уравнений

С _{ср} или I _{ср} , м	H _v , МПа	K _{IC} , (МПа·м ^{1/2})				
		P-1	P-2	R-1	R-2	R-3
0.00018	24469	4.3	5.14	2.76	4.26	2.67
0.00015	23758	4.51	5.44	3.47	5.33	3.37
0.00016	25621	4.51	5.44	3.00	4.64	2.87
0.00017	24706	4.30	5.19	2.80	4.32	2.70
0.00016	21885	4.17	5.03	3.24	4.94	3.18
Среднее		4.36±0.15	5.25±0.18	3.05±0.3	4.70±0.45	3.0±0.30

Искровое плазменное спекание при 2000 °С в течение 10 минут, позволяет получить беспористую SiC керамику со свойствами сопоставимыми с лучшей коммерческой керамикой. Следует отметить, что все эксперименты ИПС проводились без использования каких-либо добавок для спекания, например, таких как бор и углерод.

Результаты работы показывают, что полученные СВС-порошки являются перспективными материалами для производства высокоплотной керамики на SiC-основе. Искровое плазменное спекание СВС-порошков позволяет получать беспористую нанокерамику с высокими механическими свойствами.

6.2 Выводы по главе

Значения микротвердости полученных керамических материалов при ИПС 1800 °С коррелируют с относительной плотностью и находятся в пределах 7–20 ГПа. Полученные результаты также показывают, что спеченный при тех же условиях коммерческий порошок SiC_{SG} , имеет твердость 5.6 ГПа, что ниже чем у всех остальных СВС-порошков SiC.

Искровое плазменное спекание СВС-порошков при 2000 °С в течение 10 минут, позволяет получить беспористую SiC керамику со свойствами сопоставимыми с лучшей коммерческой керамикой. Следует отметить, что все эксперименты ИПС проводились без использования каких-либо добавок для спекания, например, таких как бор и углерод.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что сочетание кратковременной механической активации реакционной смеси порошков кремния и углерода и последующего синтеза в режиме горения позволяет получать субмикронные порошки (50–300 нм) β -фазы карбида кремния с удельной поверхностью более 20 м²/г. Возможность СВС карбида в бинарной системе Si–C в инертной газовой среде без подогрева связана с модифицированием реакционной среды в ходе МА, приводящей к образованию субмикронных наноструктурных композиционных Si–C частиц с высокой поверхностью контактов между реагентами.

2. Экспериментально показано, что в зависимости от параметров МА смесей кремния и углерода, могут быть реализованы разные режимы их взаимодействия с шарами и стенками барабана. Изменяя параметр K , – отношение скоростей вращения планетарного диска и размольного барабана в планетарной мельнице Активатор-2S, были реализованы три режима: каскадный ($K = 0–1.5$); водопадный ($K = 1.6–1.9$) и центробежный ($K = 2.0$).

3. Установлена возможность инициирования СВС-реакции при температуре ниже температуры плавления кремния в случае предварительного механического активирования реакционной смеси Si+C. При механическом активировании смеси в планетарной шаровой мельнице Активатор-2S в режиме каскадного движения мелющих тел в течение 15 минут температура инициирования составляет 1100 °С. Увеличение мощности МА (ускорение шаров мелющих тел) может снизить этот порог в несколько раз. Однако, избыток длительности МА (30–40 минут) приводит к падению реакционной способности смеси из-за постепенного формирования SiC непосредственно в барабане мельницы. При этом, синтез карбида в размольном барабане протекает в режиме медленной реакции, т.е. в исследованных условиях не обнаружен порог теплового взрыва.

4. Выявлена динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА, приводящих к формированию наноконпозиционных реакционных Si/C частиц. Первая стадия заключается в натирании углерода на исходные частицы кремния, при котором кремний практически не измельчается и сохраняет исходную форму. На второй стадии происходит измельчение кремния, на третьей – формируются наноконпозиционные частицы, а на заключительной –

рентгеноаморфные композиционные гранулы, состоящие из наночастиц кремния и углерода.

5. Экспериментально установлено, что форма и размер композиционных субмикронных частиц Si/C не изменяется во фронте волны горения при превращении их в частицы продукта SiC. Это позволяет путем регулирования условий МА в шаровой планетарной мельнице получать заданную морфологию конечного СВС-порошка карбида кремния.

6. В режиме СВС с четырьмя разными методами активации процесса синтезированы порошки карбида кремния в системах: Si-C (механически активированной); Si-C-Тефлон; Si-C-N₂; и SiO₂-Mg-C. Показано, что при оптимальных условиях синтеза все четыре метода позволяют получить субмикронные порошки карбида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 5 до 140 м²/г.

7. Показано, что для всех порошков кинетические кривые искрового плазменного спекания характеризуются наличием двух стадий: быстрая консолидация во время предварительного нагрева до температуры спекания и относительно медленное уплотнение при температуре спекания. Скорость консолидации зависит только от скорости нагрева на первой стадии и не оказывает влияние на скорость спекания на стадии изотермической выдержки. ИПС проводилось без использования активаторов спекания (таких как бор и углерод), обычно используемых при спекании карбида кремния. После оптимизации параметров спекания, получена беспористая нанокерамика при температуре ниже 2000 °С и продолжительности спекания 10 минут, что значительно ниже соответствующих параметров применяемых при стандартном спекании SiC

8. Разработан новый способ получения SiC керамики с помощью совмещения технологий: СВС+ИПС. Совмещение процессов СВС и искрового плазменного спекания обеспечило получение беспористой карбидокремниевой керамики, что позволило исключить из технологической цепочки отдельную стадию синтеза порошка SiC.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Abderrazak H., Hmida E.S., "Silicon Carbide: Synthesis and Properties "; pp. 361–388 in Properties and Applications of Silicon Carbide, Edited by R. Gerhardt. InTech, Janeza Trdine, 2011.
- 2 Fend Z. C., SiC power materials: devices and applications. Ed. Springer series in material science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 3-540-20666-3, 2014.
- 3 A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, "Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review)," Combust. Explos. Shock Waves, 46 [3], 2010, p. 243–266.
- 4 Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, J. Mater. Sci. 41, 2006, p. 763–777.
- 5 Pensl G., Choyke W.J., Electrical and optical characterization of SiC, Physics B, 185, 1993, p. 264–283.
- 6 Stein R.A., lanig P, (1993) Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method, Journal of Crystal Growth, 131, pp: 71–74.
- 7 Stein R.A., Lanig P., Leibenzeder S., (1992), Influence of surface energy on the growth of 6H- and 4H-SiC polytypes by sublimation, Materials Science and Engeneering B,11, pp: 69–71.
- 8 Muranaka T., Kikuchi Y., Yoshizawa T., (2008), Akimitsu J., Superconductivity in carrier-doped silicon carbide, Science and Technology of Advanced Materials, 9, 044204, pp: 1–8.
- 9 Polychroniadis E. K., Andreadou A., Mantzari A., (2004), Some recent progress in 3C-SiC growth. A TEM characterization, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 6,1, pp: 47–52.
- 10 Humphreys R.G., Bimberg D. , Choyke W .J., Wavelength modulated absorption in SiC, Solid State Communications, 39, (1981), pp:163–167.
- 11 Tachibana T., Kong H.S., Wang Y.C, Davis R.F., (1990), Hall measurements as a function of temperature on monocrystalline SiC thin films, Journal of Applied Physics, 67, pp: 6375–6381.

- 12 A. Taylor, R.M. Jones, Proc. Conf. on Silicon Carbide, Boston, USA, 1959 (Pergamon Press, New York, 1960, p. 147.
- 13 R.F. Adamsky, K.M. Merz, Z Kristallogr. (Germany), vol.3, 1959, p.350.
- 14 A.H. Mesquita de Gomes, Ada Crystallogr. (Denmark), vol.23, 1967, p.610.
- 15 E.L. Kern, D.W. Hamil, H.W. Deem, H.D. Sheets, Mater. Res. Bull (USA) vol.4, 1964, p.S25.
- 16 L.G. Matus, L. Tang, M. Mehregany, DJ. Larkin, P.G. Neudeck, Inst. Phys. Conf Ser. (UK) no.137 (1993) ch.3 p.185–8.
- 17 K. Fekade, Q.M. Su, M.G. Spencer, M. Wuttig, Inst. Phys. Conf. Ser. (UK) no.137 (1993) ch.3 p.189–92.
- 18 Barrett D.L., McHugh J.P., Hobgood H.M., Hobkins R.H., McMullin P.G., Clarke R.C., (1993), Growth of large SiC single crystals, Journal Crystal Growth, 128, pp: 358–362.
- 19 Casady J.B., Johnson R.W., (1996), Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications, A Review, Solid State Electronics, 39, pp: 1409–1422.
- 20 O'Connor J.R., Smiltens J., Eds, Silicone Carbide, a High Temperature Semiconductor, Pergamon, Oxford, 1960.
- 21 Han R., Xu X., Hu X., Yu N., Wang J. Tan Y. Huang W., (2003), Development of bulk SiC single crystal grown by physical vapor transport method, Optical materials, 23, pp: 415–420.
- 22 Noh S., Fu X., Chen L., Mehregany M., (2007), A study of electrical properties and microstructure of nitrogen-doped poly-SiC films deposited by LPCVD, Sensors and Actuators, A 136, pp: 613–617.
- 23 Moissan, Henri (1904). «Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo». Comptes rendus 139: 773–86.
- 24 Schwetk K. A., Werheit H., Nold E., (2003), Sintered and monocrystalline black and green silicon carbide: Chemical compositions and optical properties, Ceramic Forum International, 80 (12).

25 Lely J.A., Keram B.D., (1955), Darstellung von Einkristallen von Silizium Karbide und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen, Ber. Deut. Keram. Ges 32, pp: 229–231.

26 Tairov M Yu., Tsvetkov V. F., (1978), Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals, Journal of Crystal Growth, 43, pp: 209–212.

27 Wellmann P., Desperrier P., Müller R., Straubinger T., Winnack A., Baillet F., Blanquet E., Dedulle J.M., Pons M., SiC single crystal growth by a modified physical vapor transport technique, Journal of Crystal Growth, 275, (2005), pp: e555–e560.

28 D. Chaussende, F. Baillet, L. Charpentier, E. Pernot, M. Pons, and R. Madar Continuous Feed Physical Vapor Transport: Toward High Purity and Long Boule Growth of SiC J. Electrochem. Soc. 2003 150(10): G653–G657.

29 Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. (1984) (Eds.), Better Ceramics Through Chemistry, North-Holland, New York.

30 Rodeghiero E.D., Moore B.C., Wolkenberg B.S., Wuthenow M., Tse O.K., Giannelis E.P., (1998) Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites, Materials Science and Engineering A24, pp: 11–21.

31 Klein L.C., Garvey G.J., (1980), Kinetics of the Sol-Gel Transition, Journal of Non-Crystalline Solids, (38–39), pp:45–50.

32 Raman V., Bahl O. P., Dhawan U., (1995), Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors, Journal of Materials Science, 30, pp: 2686–2693.

33 Zou G., Cao M., Lin H., Jin H., Kang Y., Chen Y., (2006), Nickel layer deposition on SiC nanoparticles by simple electroless plating and its dielectric behaviours, Powder Technology, 168, 2, pp:84–88.

34 Zhang B., Li J., Sun J., Zhang S., Zhai H., Du Z., (2002), Nanometer silicon carbide powder synthesis and its dielectric behavior in the GHz range, Journal of the European Ceramic Society, 22, pp: 93–99.

35 Zhao D.L., Luo F., Zhou W.C., (2010), Microwave absorbing property and complex permittivity of nano SiC particles doped with nitrogen, Journal of Alloys and Compounds, 490, pp: 190–194.

36 Zhao D., Zhao H., Zhou W., (2001), Dielectric properties of nano Si/C/N composite powder and nano SiC powder at high frequencies, *Physica E*, 9, pp: 679–685.

37 Merzhanov, A.G. & Borovinskaya, I.P. (1972), Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds, *Dokl. Chem.*, Vol. 204, No.2, 429–431.

38 Varma, A., Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S. & Hwang, S. (1998), Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications, *Adv. Chem. Eng.*, Vol.24, Academic Press, 79–226.

39 Merzhanov, A.G., (2004), The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mat. Chem.* Vol.14, No.12, 1779–1786.

40 Merzhanov, A.G.; Borovinskaya, I.P.; Sytchev, A.E., (2005), SHS of nano-powders, in: *Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics*, Baumard, J.F.(ed); Dijon, France : Techna Group Srl., 1–27.

41 Aruna, S.T. & Mukasyan, A.S. (2008), Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Op. Sol. State & Mater. Sci.*, Vol.12, 44–50.

42 Munir, Z.A., & Anselmi-Tamburini, U., (1989), Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Reports*, Vol. 3, No.7–8, 277–365.

43 Moore, J.J., & Feng, H.J., Combustion synthesis of advanced materials, (1995) *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 39, 243.

44 Merzhanov, A.G. & Mukasyan A.S., (2007), book: *Solid Combustion*, Moscow, Torus Press, 336.

45 Mukasyan A.S. & Martirosyan K.S. (ed.), (2007), *Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for materials synthesis*, Transworld Res. Network, Kerala, India, 245.

46 Martynenko, V.M. & Borovinskaya, I.P. (1978), Thermodynamic analyses for silicon carbide synthesis in combustion regime, *Proc. II All-Union Conf. on Combustion Technology*, Chernogolovka, 180–182.

47 Pampuch, R ; Stobierski, L.; Liz, J.; Raczka, M, (1987) *Solid Combustion Synthesis of β -SiC powder*, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 22, 1225–1231.

48 Yamada, O.; Miyamoto, Y.; Koizumi, M., (1985) High-pressure self-sintering of silicon carbide, *Amer. Cer. Soc. Bul.*, Vol. 64, No.2, 319–321.

49 Pampuch, R; Stobierski, L.; Liz, J.; (1989) Synthesis of sinterable B-SiC powders by solid combustion method, *J. Amer. Cer. Soc.*, Vol.72, No.8 1434–1435

50 Wu, Ch.-Ch. & Chen, Ch.-Ch., (1999), Direct combustion synthesis of SiC powders, *J. Mat. Sci.*, Vol.34, 4357–4363.

51 Chen, C-C.; Li, C.-L.; Liao, K.-Y., (2002), A cost-effective process for large-scale production of submicron SiC by combustion synthesis, *Mat. Chem. & Phys.*, Vol. 73, 198–205.

52 Yamada, O.; Miyamoto, Y.; Koizumi, M., (1986), Self-propagating high-temperature synthesis of SiC, *J. Mater. Res.*, Vol.1, No.2, 275–279.

53 Gorovenko, V.I., Knyazik, V.A., Shteinberg, A.S., (1993) High-temperature interaction between silicon and carbon, *Ceram. Inter.*, Vol.19, no.2, 129–132.

54 Knyazik, V.A., Shteinberg, A.S., Gorovenko, V.I., Thermal analysis of high-speed hightemperature reactions of refractory carbide synthesis, (1993), *J. Thermal. Anal.*, Vol.40, No.1, 363–371.

55 Feng, A & Munir Z.A., (1995), Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of b-SiC, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Mat. Proces. Sci.*, Vol. 26, No. 3, 587–593.

56 Xue, H., & Munir, Z.A., (1996) The synthesis of composites and solid solutions of a-SiC-AlN by field –activated combustion, *Scr. Mater.*, Vol.35, no.8, 979–982.

57 Munir, Z.A., (1997), Field effects in Self-propagating solid-state synthesis reactions, *Sol.State Ionics*, Vol.101–103, 991–1001.

58 Gedevanishvili, S. & Munir, Z.A., (1998) An investigation of the combustion synthesis of MoSi₂ b-SiC composites through electric-field activation, *Mat. Sci.& Eng.*, A242, 1–6.

59 Munir, Z.A., (1997), Field effects in Self-propagating solid-state synthesis reactions, *Sol.State Ionics*, Vol.101–103, 991–1001.

60 Nersisyan, G.A.; Nikogosov, V.N.; Kharatyan, S. L.; Merzhanov, A.G., (1991) Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbonfluoroplast, *Combustion explosion and Shock Wave*, Vol.27, No.6, 729–724.

61 Kharatyan, S.L & Nersisyan, H.H., (1994), *International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis*, Vol.3, No.1, 17–25.

62 Zhang, J; Jeong, J.C.; Lee, J.H., Won, C.W.; Kim, D.J.; Kim, C.O. (2002), The effect of carbon sources and activative additive on the formation of SiC powder in combustion reaction, *Mat. Res. Bull.*, Vol.37, 319–329.

63 Mukasyan A.S., Merzhanov A.G., Martinenko V.M., Borovinskaya I.P., and Blinov M.Y., (1986) "Mechanism and Principles of Silicon Combustion in Nitrogen," *Combust. Explos. Shock Waves*, Vol. 22, No. 5, 534–540.

64 Martynenko, V.V., Self-Propagating high temperature synthesis of silicon carbide, (1984) Ph.D Thesis, Branch of Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia.

65 Yamada, O.; Hirao,K; Koizumi, M., Miyamoto, Y.; (1989), Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere, *J. Amer. Ceram. Soc*, Vol 72, No.9 1735–1738.

66 Agrafiotis, Ch.C., Lis, J., Puszynski, J.A., Hlavacek, V., Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol.72, No.9, 1735–1738.

67 Kata D., Lis, R., Pampuch (1997) Combustion synthesis of muptiphase powders in Si-C-N system, *Solid State Ionics*, 101–103, 65–70.

68 Puszynski, J.A.; Miao, S. (1998) Chemically-assisted combustion synthesis of silicon carbide from elemental powders, in: Sigh, J.P. (ed.) *Innovative Process/Synthesis;Ceramics, Glasses, composites II*, Amer. Cer. Soc, Westerville 13–28.

69 Kata, D.; Lis, J. (2005) Silicon nitride rapid decomposition for ceramic nanopowder manufacturing, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 31, No. 3, 364–369.

70 Khachatryan, G.L., Arutyunyan, A.B.; Kharatyan, S.L. (2006) Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si₃N₄-SiC composite

ceramic powders and silicon carbide, *Combust., Explos. & Shock Waves*, Vol. 42, No. 5, 543–548.

71 Yang, Y.; Lin, Zh.-M., Li, J.-T., (2009) Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air, *J. Europ. Cer. Soc.*, Vol. 29, 175–180.

72 Merzhanov, A.G.; Borovinskaia, I.P.; Mahonin, M.S.; Popov, L.S. (1992) Patent № 4409571/26, C01B31/36, Russia.

73 Merzhanov, A.G.; Borovinskaia, I.P.; Mamian, S.S.; Mikabidze, G.V.; Vershinikov, V.I.; Tavadze, G.F., (1994). Patent No. № 4445557/26, C01B31/36. Russia.

74 Ermekova, Z.S.; Mansurov, Z.A.; Mukasyan A.S. (2010) Influence of Precursor Morphology on the Microstructure of Silicon Carbide Nanopowder produced by Combustion Syntheses, *Ceramics International*, Vol 36, No.8, 2297–2305.

75 Shiryaev, A.A., Distinctive features of thermodynamic analysis in SHS investigations, (1993) *J. of Eng. Phys. and Thermophys.* Vol. 65, 957–96.

76 Mamyán, S.S., (2002), Thermodynamic analysis of SHS processes, *Progress In Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, book Series: Key Eng. Materials, Vol.217 1–8.

77 Amosov, A.P.; Borovinskaya and, I.P.; Merzhanov, A.G., (2007) *Poroshkovaia tehnologia SVS materialov (Powder Technology of SHS Materials)*, Moscow: Mashinostroenie, p.136.

78 Ermekova, Z.S.; Mansurov, Z.A.; Mukasyan A.S. (2010) Influence of Precursor Morphology on the Microstructure of Silicon Carbide Nanopowder produced by Combustion Syntheses, *Ceramics International*, Vol 36, No.8, 2297–2305.

79 Golubjatnikov, K. A.; Stangle, G. C.; Spriggs, R. M. (1993) Economics of advanced selfpropagating, high-temperature synthesis materials fabrication, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 72, No. 12, 96–102.

80 Bloshenko, V.N.; Bokii, V.A.; Borovinskaya, I.P.; Merzkanov, A.G., (1992) Self-purification of SHS products from oxygen impurities, *Int. J. of Self-Propagating high-temperature synthesis*, Vol. 1, No.2, 257–265.

81 Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 51–71.

82 Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор), 2010.

83 Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA Powder and Particle. – 2002. – N 20. – P.144–158.

84 Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in the SHS research // Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2001. – V. 10, № 2. – P. 109–132.

85 Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колиснеченко К.В. Закономерность влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС–смесей // Цветные металлы, 2000.

86 Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004.

87 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005.

88 M. Abdellaoui, E. Gaffet. A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇. Journal of Alloys and Compounds Volume 209 (1994), Issues 1–2, pp. 351–361.

89 M. Abdellaoui and E. Gaffet. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment. Acla metall.mater. Vol. 43 (1995), No. 3, pp. 1087–1098.

90 Kwon, Y S; Gerasimov, K B; Yoon, S K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 346 (2002), no. 1–2, pp. 276–281.

91 L. Takacs. Self-sustaining reactions induced by ball milling. Progress in Materials Science, vol.47 (2002), pp. 355–414.

92 Chin Z-H., Perng T-P. Materials Science Forum, v.235–238 (1997), part 1, pp.121–126.

93 Kis-Varga, Beke DL. Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling. Materials Science Forum. Vol. 225–227 (1996), no. 1, pp. 465–470

94 Герасимов К.Б., Гусев А.А., Колпаков В.В., Иванов Е.Ю. Сиб. хим. журнал, 1991, вып. 3, стр. 140–145.

95 Miki M., Yamasaki T., Ogino Y. Preparation of Nanocrystalline NbN and (Nb, Al)N Powders by Mechanical Alloying Under Nitrogen Atmosphere. Materials Transactions, JIM. Vol. 33 (1992), no. 9, pp. 839–844.

96 Calka A, Williams J.S. Mater Sci Forum v.88–90 (1992), pp.787–794.

97 Chen Y., Williams J.S. Mater Sci Forum v.225–227 (1996), pp.881–888.

98 C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science 46 (2001), pp.1–184.

99 Lai M.O, Lu L. Mechanical alloying. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.

100 Zhang, Y F; Lu, L; Yap, S M. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling Journal of Materials Processing Technology. v. 89–90 (1999), pp. 260–265.

101 M. Pilar, J.J. Sunol, J. Bonastre, L. Escoda. Influence of process control agents in the development of a metastable Fe-Zr based alloy. Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007), pp.848–850.

102 Lee W, Kwun S.I. The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system. J. Alloys and Compounds v.240 (1996), pp.193–199.

103 Weber J.H. In: Clauer A.H, de Barbadillo J.J, editors. Solid state powder processing. Warrendale, PA: TMS, 1990. p. 227–239.

104 Enayati M.H., Chang I.T.H, Schumacher P, Cantor B. Mater. Sci. Forum, v.235–238 (1997), pp.85–90.

105 Gaffet E., Harmelin M., Faudot F. Far-from-equilibrium phase transition induced by mechanical alloying in the Cu-Fe system. J. Alloys and Compounds, v.194 (1993), pp.23–30

106 Ivison P.K., Soletta I., Cowlam N., Cocco G., Enzo S., Battezzati L. The effect of absorbed hydrogen on the amorphization of Cu-Ti alloys. Journal of Physics: Condensed Matter, v.4 (1992) pp.5239–5348.

107 Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K. Determination of energy yield of mechanochemical reactions. *Reactivity of Solids*, v.1 (1986), pp.361–372.

108 A.N.Streletskii. *Proceedings of II Int. Conf. of Structural Application of Mech.Alloying*, Vancouver, Canada, 1993, ASM International Materials Park Publishing, Ohio, 1993, p.51.

109 Борунова А.Б., Жерновенкова Ю.В., Стрелецкий А.Н., Портной В.К. "Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа". *Периодический сборник научных трудов "Обработка дисперсных материалов и сред"*, выпуск 9, Одесса, сентябрь 1999 г., стр. 158–160.

110 Davis R.M., McDermot B., Koch C.C. Mechanical Alloying of Brittle Materials. *Metall. Trans.* v.19A (1988), pp.2867–2874.

111 R.B. Schwarz, C.C. Koch. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Applied Physics Letter*, v.49 (1986), pp.146.

112 Bhattacharya A.K., Arzt E. Temperature Rise During Mechanical Alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia (USA)*. Vol. 27 (1992), no. 6, pp. 749–754.

113 Magini M., Colella C., Iasonna A., Padella F. Power measurements during mechanical milling. II. The case of "single path cumulative" solid state reaction. *Acta Materialia*. Vol. 46 (1998), no. 8, pp. 2841–2850.

114 M.Magini, N.Burgio, S.Martelli, F.Padella, E.Paradiso. Analysis of Energy Transfer in the Mechanical Alloying Process in the Collision Regime. *J. of Materials Synthesis and Processing*. Vol. 1 (1993), no. 3, pp. 135–144.

115 Magini M., Iasonna A. Experimental supports to the energy transfer collision model in the mechanical alloying process. *Materials Science Forum*. Vol. 225–227 (1996), no. 1, pp. 229–236.

116 M.Magini, A.Iasonna. Energy Transfer in Mechanical Alloying. (Overview). *Materials Transaction, JIM*, 36, No.2 (1995), p.123–133.

117 Tonejc A., Duzevic D., Tonejc A. M. Effects of Ball Milling on Pure Antimony, on Ga-Sb Alloy and on Gallium + Antimony Powder Mixture; Oxidation,

Glass Formation and Crystallization. Materials Science and Engineering A. Vol. A134 (1991), pp. 1372–1375.

118 Tonejc A., Kosanovic C., Stubicar M., Tonejc A. M., Subotic B. Equivalence of ball milling and thermal treatment for phase transitions in the Al₂O₃ system. J. of Alloys and Compounds. Vol. 204 (1994), pp. L1–L3.

119 A.Tonejc, A. M. Tonejc, D. Duzevic. Estimation of peak temperature reached by particles trapped among colliding balls in the ball-milling process using excessive oxidation of antimony, Scripta Metall. et Mater. Vol. 25 (1991), pp.1111–1113.

120 A.Tonejc, A. M. Tonejc, D. Bagovic and C. Kosanovic. Comparison of the transformation sequence from γ -AlOOH (boehmite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by heating and by ball milling, Materials Science and Engineering. A181/A182 (1994), pp. 1227–1231.

121 Eckert J., Schultz L., Urban K. Progress of Quasicrystal Formation During Mechanical Alloying in Al-Cu-Mn and the Influence of the Milling Intensity. Zeitschrift fur Metallkunde. Vol. 81 (1990), no. 12, pp. 862–868.

122 Shulz R., Trudeau M., Huot J.Y., Van Neste A. Interdiffusion during the formation of amorphous alloys by mechanical alloying. Physical Review Letters, v.62 (1989), pp.2849–2852.

123 A.Iasonna, M.Magini. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena. Acta Materialia, Vol.44 (1996), No.3, pp.1109–1117.

124 Abdellaoui M., Gaffet E. Kinematic approach of mechanical alloying physics in the planetary ball mill and horizontal road mill. Powder Metallurgy World Congress (PM '94). Vol 2; Paris; France; 6–9 June 1994. pp. 1333–1336.

125 N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella. Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products. Nuovo Cimento. v.13 D (1991), No. 4, p.459–476.

126 T.H. Courtney. Process modeling of mechanical alloying (Overview). Materials Transactions, JIM, vol.36 (1995), No.2, pp. 110–122.

127 T.H. Courtney and D.R. Maurice. Solid State Powder Processing, Ed. by A.H. Clauer and J.J. de Barbadillo, TMS, Warrendale, Pa., (1989), p.3.

128 Maurice D., Courtney T. H. Modeling of Mechanical Alloying. I. Deformation, Coalescence, and Fragmentation Mechanisms. Metallurgical Transactions A (USA). Vol. 25A (1994), no. 1, pp. 147–158.

129 Maurice D., Courtney T. H. Modeling of mechanical alloying. II. Development of computational modeling programs. Metall. Mater. Trans. A (USA). Vol. 26A (1995), no. 9, pp. 2431–2435.

130 Maurice D. R., Courtney T. H. The Physics of Mechanical Alloying: a First Report. Metall. Trans. A. Vol. 21A (1990), no. 2, pp. 289–303.

131 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова. Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb. Материаловедение, 1999, №10, стр.13–22.

132 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Часть 1. Кинетико-статистическая геометрия изменений в обрабатываемом материале в процессе механического сплавления (в двух номерах) Материаловедение № 9 (2007), с.13–19 и Материаловедение № 10 (2007), с.13–22.

133 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Часть 2. Расчет контактной площадки между мелющими телами и времени удара (в двух номерах) Материаловедение № 11 (2007), с.13–20 и Материаловедение № 12 (2007), с.10–14.

134 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова. Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Кинетика движения мелющих тел и расчет температуры мелющей среды (в двух номерах). Материаловедение №2 (2008), с.10–22 и Материаловедение №3 (2008), с.11–24.

135 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова. Компьютерное моделирование процесса механического сплавления. Часть IV. Особенности модели для планетарного

активатора с квазицилиндрическим мелющим телом. *Материаловедение* № 4, с.16–23, 2008 г.

136 Maglia F., Anselmi-Tamburini. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // *J. Mater. Sci*, 2004. –V. 39. – P. 5227–5230.

137 Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta-Si system // *J. Alloy and Compounds*. – 2004.

138 Maglia F., Anselmi-Tamburini. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti-Si system // *J. Mater. Res*. – 2001.

139 Yun Yang, Zhi-Ming Lin. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air // *J. Europ. Ceram. Soc*, 2009.

140 Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Пацера Е.И. Исследование макрокинетических характеристик процессов горения предварительно механически активированных реакционных смесей Cr-B и Cr-Ti-B. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2009. – №6. – с. 21–34.

141 Корчагин М.А., Ляхов Н.З. СВС в механически активированных составах // *Хим. Физика*. – 2008. – Т. 27, №1. – С. 73–78.

142 Корчагин М.А., Дудина Д.В. Использование СВС и МА для получения нанокompозитов // *Физика горения взрыва*, 2007.

143 Korchagin M.A., Grigorieva T.F. The effect mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // *Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis*. – 200. – V. 9, №3. – P. 307–320.

144 Шкодич Н.Ф., Кочетов Н.А., Рогачев А.С. О влиянии МА на СВС-составы Ni-Al и Ti-Al // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2006. – №5. – С. 44–55.

145 Zakeri M., Yazdani-Rad R. Synthesis of nanocrystalline MoSi₂ by mechanical alloying // *J. Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 403. – P. 258–261.

146 Смоляков В.К. Горение механоактивированных систем // *Физика горения и взрыва*. – 2005.

147 Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Левашев Е.А. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I.

Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni-Al // Физика горения и взрыва. – 2006.

148 A.S. Mukasyan, “Combustion Synthesis of Silicon Carbide“; pp. 389–409 in Properties and Applications of Silicon Carbide, Edited by R. Gerhardt. InTech, Janeza Trdine, 2011.

149 A.S. Mukasyan, Ya-C. Lin, A.S. Rogachev, D.O. Moskovskikh, Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements, J. Am. Ceram. Soc., 96 (1), 111–117 (2013).

150 D.O. Moskovskikh, A.S. Mukasyan, Rogachev A.S., Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide Nanopowders, Dokl. Phys. Chem., 449 (1), 41–43 (2013).

151 Suryanarayana, C., (2005), book: Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York, 457.

152 Rogachev, A.S. & Mukasyan, A.S, (2010), Combust. Explos. Shock Waves, Vol 46, No.3, 243–266.

153 Yang, Y.; Yang, K.; Lin, Z-M.; Li, J-T., (2007a) Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC, Mat. Lett., Vol.61, 671–676.

154 Yang, Y.; Yang, K.; Lin, Z-M.; Li, J-T.,(2007b), Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with polytetrafluoroethylene as promoter, (2007) Mat. Res. Bull, Vol.42 1625–1632.

155 Liu, G.; Yang, K.; Li, J., Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale, (2008) J. Phys. Chem, Vol. 112, 6285–6292.

156 Yang, Y.; Lin, Z-M.; Li, J-T.,(2009),Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air, J. Europ. Ceram. Soc, Vol 29, 175–180.

157 M. Y. Balshin: ‘Fundamentals of powder metallurgy and metallurgy of fibers’, 336; 1972, Moscow, Metallurgy.

158 H. Gleiter: in ‘Deformation of polycrystals: mechanisms and microstructures’, (ed. N. Hansen et al.), 15–21; 1981, Roskilde, Riso National Laboratory.

- 159 E. N. Yakovlev, G. M. Gryaznov, V. I. Serbin, V. N. Lapovok, L. I. Trusov, V. Y. Ganelin, E. V. Kapitanov, N. B. Kukhar and V. B. Begoulev: *Surf. Phys. Chem. Mech.*, 1983, (4), 138–141.
- 160 M. J. Mayo, D. C. Hague and D.-J. Chen: *Mater. Sci. Eng. A*, 1993, A166, 145–149.
- 161 A. I. Raitchenko: ‘Fundamentals of powder sintering by electric current passing’, 128; 1987, Moscow, Metallurgy.
- 162 J. R. Groza: ‘Nanostructured materials: processing properties and application’, (ed. C. C. Koch), 115–161; 2002, New York, WilliamAndrew Publishing.
- 163 S. Rattanachan, Y. Miyashita and Y. Mutoh: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23, 1269–1276.
- 164 S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard and Z. A. Munir: *Scr. Mater.*, 2004, 50, 691–696.
- 165 J. Wan, R.-G. Duan and A. K. Mukherjee: *Scr. Mater.*, 2005, 53, 663–667.
- 166 Y. D. Kim, J. Y. Chung, J. Kim and H. Jeon: *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, A291, 17–21.
- 167 L. Qiao, H. Zhou and C. Li: *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, B99, 102–105.
- 168 J. H. Chae, K. H. Kim, Y. H. Cho, J.-I. Matsushita, J.-W. Yoon and K. B. Shima: *J. Alloys Compd*, 2005, 413, (1–2), 259–264.
- 169 R.-G. Duan, G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, B. H. Kear, A. K. Mukherjee: *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, A373, 180–186.
- 170 G.-D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay and A. K. Mukherjee: *Scr. Mater.*, 2002, 47, 737–741.
- 171 B. Yao, B. Z. Ding, A. M. Wang, D. J. Li and Z. Q. Hu: *Mater. Lett.*, 1995, 22, 81–86.
- 172 V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, M. Viviani, T. Ostapchuk and I. Gregora: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25, 3059–3062.
- 173 W. Luan, L. Gao, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara: *Ceram. Int.*, 2004, 30, 405–410.
- 174 R. Chaim and M. Margulis: *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, A407, 180–187.

- 175 U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay and Z. A. Munir: *Scr. Mater.*, 2006, 54, 823–828.
- 176 M. Trunec, K. Maca and Z. Shen: *Scr. Mater.*, 2008, 59, (1), 23–26.
- 177 Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi and S. Kanzaki: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 3465–3470.
- 178 R. Vaßen, A. Kaiser, J. Forster, H. P. Buchkreiner, and D. Stover, “Densification of Ultrafine SiC Powders,” *J. Mater. Sci.*, 31, 3623–37 (1996).
- 179 M. Mitomo, Y. W. Kim, and H. Hirotsuru, “Fabrication of Silicon Carbide Nanoceramics,” *J. Mater. Res.*, 11, 1601–604 (1996).
- 180 Y. Shinoda, T. Nagano, and F. Wakai, “Fabrication of Nanograined Silicon Carbide by Ultrahigh-Pressure Hot Isostatic Pressing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [3] 771–73 (1999).
- 181 Y. Shinoda, T. Nagano, H. Gu, and F. Wakai, “Superplasticity of Silicon Carbide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2916–18 (1999).
- 182 Mitomo, Y. W. Kim, and H. Hirotsuru, “Fabrication of Silicon Carbide Nanoceramics,” *J. Mater. Res.*, 11, 1601–604 (1996).
- 183 L. Stobierski, A. Gubernat, Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon, *Ceramics International* 29, 287–292 (2003).
- 184 L. Stobierski, A. Gubernat, Sintering of silicon carbide II. Effect of boron, *Ceramics International* 29, 355–361 (2003).
- 185 E. Elzbieta, W. Ptak, L. Stobierski, Influence of sintering activators on structure of silicon carbide, *Solid State Ionics* 141–142, 523–528 (2001).
- 186 P. Sajgalik, M. Hnatko, F. Lofaj, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Warbichler, F. Hofer, R. Riedel, E. Lecomte, and M. J. Hoffmann, “SiC/Si₃N₄ Nano/Micro-Composites-Processing, RT And HT Mechanical Properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 453–62 (2000).
- 187 C. E. Borsa, H. S. Ferreira, and R. H. Kiminami, “Liquid Phase Sintering of Al₂O₃/SiC Nanocomposites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 615–21 (1999).

188 D. S. Cheong, K. T. Hwang, and C. S. Kim, "Fabrication, Mechanical Properties and Microstructure Analysis of Si₃N₄/SiC Nanocomposites," *Composites, Part A*, 30, 425–27 (1999).

189 J. M. Wu and Z. Z. Li, "Nanostructured Composite Obtained by Mechanically Driven Reduction Reaction of CuO and Al Powder Mixture," *J. Alloys Compd.*, 299, 9–16 (2000).

190 L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, and S. D. Torre, "Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC-Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 609–13 (1999).

191 L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, and S. D. Torre, "SiC–ZrO₂(3Y)–Al₂O₃ Nanocomposites Superfast Densified by Spark Plasma Sintering," *Nanostruct. Mater.*, 11, 43–49 (1999).

192 R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic, and C. J. Maggiore, "Synthesis of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying," *Mater. Sci. Eng.*, A155, 75–83 (1992).

193 Yamamoto T, Kitaura H, Kodera Y., Consolidation of nanostructured β-SiC by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1436–41 (2004).

194 Chanthapan, S.; Rape, A.; Gephart, S.; et al., Field assisted sintering of SiC using extreme heating rates, *Advanced materials & processes*, 169 [7] 21-26 (2011).

195 Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama and H. Tanaka, Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 654-656 (2000).

196 H. Tanaka and Y. Zhou, "Low Temperature Sintering and Elongated Grain Growth of 6H-SiC Powder with AlB₂ and C Additives," *J. Mater. Res.*, 14 [2] 518–22 (1999).

197 Y. Zhou, H. Tanaka, S. Otani, and Y. Bando, "Low-Temperature Pressureless Sintering of α-Silicon Carbide with Al₄C₃–B₄C–C Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 1959–64 (1999).

198 18Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, and H. Tanaka, "Silicon Carbide Ceramics Prepared by Pulse Electric Current Sintering of β -SiC and α -SiC Powders with Oxide and Nonoxide Additives" *J. Mater. Res.*, 14 [8] 3363–69 (1999).

199 S. H. Risbud, C. H. Shan, A. K. Mukherjee, M. J. Kim, J. S. Bow, and R. A. Holl, "Retention of Nanostructure in Aluminum Oxide by Very Rapid Sintering at 1150 °C," *J. Mater. Res.*, 10 [2] 237–39 (1995).

200 T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsumi, and M. Kawahara, "Fabrication of Silicon Nitride Nanoceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 [15] 1046–47 (1995).

201 M. Yoshimura, T. Ohji, M. Sando, and K. Niihara, "Rapid Rate Sintering of Nano-grained ZrO₂-Based Composites Using Pulse Electric Current Sintering Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 [16] 1389–91 (1998).

202 ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. переиздание с изм. 1, 2. – Управление стандартизации и сертификации сырья и материалов. – М., 1986.

203 A.G. Evans, E.A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 371–372.

204 K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 13–16.

205 D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer, A.H. Clauer, Indentation fracture of WC-Co cermets, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1873–1882.

206 G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538.

207 M.T. Laugier, The elastic/plastic indentation of ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 1539–1541.

208 Mukasyan A.S., Stepanov B.V., Gal'chenko Yu.A. and Borovinskaya I.P., "About Mechanism of Structure Formation of Silicon Nitride during Silicon Combustion in Nitrogen", *Combust. Explos. Shock Waves*, 1, 104 (1990).

- 209 J. Bandet, B. Despax, and M. Caumont, "Vibrational and Electronic Properties of Stabilized Wurtzite-Like Silicon," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 234–9 (2002).
- 210 S. Reich and C. Thomsen, "Raman Spectroscopy of Graphite," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362, 2271–88 (2004).
- 211 B. Li, D. Yu, and S.-L. Zhang, "Raman Spectral Study of Silicon Nanowires," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 59 [3] 1645–8 (1999).
- 212 J.-G. Li and H. Hausner, "Wetting and Adhesion in Liquid Silicon/Ceramic Systems," *Mater. Lett.*, 14, 329–32 (1992).
- 213 K. V. Manukyan, Y.-C. Lin, P. J. McGinn, and A. S. Mukasyan, "Microstructure- Reactivity Relationship of Ti+C Reactive Nanomaterials," submitted to *J. Appl. Phys.*, (2012).
- 214 K. V. Manukyan, B. A. Mason, L. J. Groven, Y.-C. Lin, M. Cherukara, S. F. Son, A. Strachan, and A. S. Mukasyan, "Tailored Reactivity of Ni+Al Nanocomposites: Microstructural Correlations," *J. Phys. Chem. C*, 116, 21027 –38 (2012).
- 215 O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, "Wetting and Infiltration of Carbon by Liquid Silicon," *J. Mater. Sci.*, 40, 2307–11 (2005).
- 216 H. Zhou and R. N. Singh, "Kinetics Model for the Growth of Silicon Carbide by the Reaction of Liquid Silicon with Carbon," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [9] 2456–62 (1995).
- 217 J. D. E. White and A. S. Mukasyan, "Electrically Induced Liquid Infiltration for the Synthesis of Carbon/Carbon-Silicon Carbide Composite," *Ceram. Inter.*, 35, 3291–9 (2009).
- 218 G. G. Gnesin and A. I. Raichenko, "Kinetics of the Liquid-Phase Reactive Sintering of Silicon Carbide," *Poroshk. Metall.*, 5, 35–43 (1973).

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2493937

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА КАРБИДА
КРЕМНИЯ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012130892

Приоритет изобретения 20 июля 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 сентября 2013 г.

Срок действия патента истекает 20 июля 2032 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «Бахметьевский завод»



АКТ

стендовых испытаний

керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния
для абразивоструйных сопел с прямым каналом

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 04.08.2014 по 26.08.2014 г. В ООО «Бахметьевский завод» (г. Никольск, Пензенская обл.) были проведены стендовые испытания керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния для абразивоструйных сопел с прямым каналом.

Объект испытания

Керамические вставки из субмикронного карбида кремния с прямым каналом, диаметром 7,5 мм. Чертеж вставки показан на рисунке 1. Сравнивались керамические вставки, произведенные из базового порошка карбида кремния, со вставками из субмикронного порошка карбида кремния (Таблица 1).

Таблица 1 – Объект испытаний

Обозначение вставки	Диаметр сопла, мм	Тип канала	Материал вставки
SiC (базовый)	7,5	Прямой	SiC (90%-60мкм 10%-14мкм)
SiC (субмикронный)	7,5	Прямой	SiC (100-300 нм)

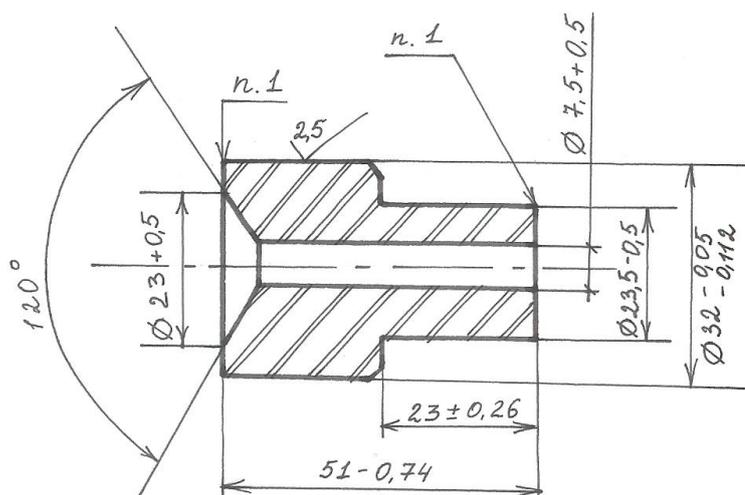


Рисунок 1 – Чертёж керамической вставки абразивоструйного сопла с прямым каналом

Режимы эксплуатации

Испытания абразивоструйных сопел с прямым каналом проводили на пескоструйном аппарате. Сопла предназначены для фокусирования воздушно-песчаной смеси, подающейся по абразивоструйному проводу от пескоструйного аппарата. Основные рабочие параметры аппарата представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Рабочие параметры испытаний

Давление воздуха, атм	Расход сжатого воздуха, м ³ /мин	Абразив
5,2	1,6	Кварцевый песок

Выходные параметры испытания:

1. Изменение внутреннего диаметра вставки, мм/час
2. Оценка срока службы, час

Результаты стендовых испытаний

Основные результаты испытаний абразивоструйных сопел с прямым каналом представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты стендовых испытаний инструмента

Обозначение сегмента	Износ сопла, мм/час	Оценка срока службы, час
SiC (базовый)	0,025	289
SiC (субмикронный)	0,015	420

Выводы по результатам испытания:

Применение керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния, привело к ощутимому росту ресурса абразивоструйных сопел на 63%, по сравнению со стандартными соплами.

От ООО «Бахметьевский завод»
Начальник производства



С.В. Сорокин

От НИТУ «МИСиС»
Инженер



Д.О. Московских