

А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, В. Н. Ткач (г. Киев)

Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния

Разработан альтернативный традиционным технологиям способ изготовления высокоплотных керамических изделий на основе самосвязанного карбида кремния, заготовки которых формируются методом иликерного литья термopластичных масс под давлением. Обоснован состав полифракционной шихты и разработаны новые составы временных связующих с реологическими свойствами, обеспечивающими высокую плотность изделий.

Ключевые слова: керамика, самосвязанный карбид кремния, би-нарная смесь порошков, фракции, парциальное соотношение, плотность.

За последние 40 лет высокопрочная конструкционная керамика на основе тугоплавких соединений прочно вошла в нашу повседневную жизнь — начиная от простых скальпелей, биоимплантатов, износостойких уплотнений, сопел, клапанов и компрессионных колец двигателей внутреннего сгорания, теплозащитных элементов, подшипников и до ответственных деталей современной авиакосмической техники. В перечисленных сферах применения керамические материалы проявляют в первую очередь экстремально высокие триботехнические и теплозащитные свойства, твердость, стойкость к воздействию агрессивных сред и т. д. Но есть области применения, в которых изделия из конструкционной керамики предназначены выдерживать интенсивные динамические нагрузки — это ударостойкие преграды, призванные эффективно противостоять поражающему воздействию стрелкового оружия, в частности, в бронежилетах и бронеэлементах транспортных средств.

Многочисленные конструкции современных ударостойких преград, созданные за последние десятилетия во многих странах, выпускают с использованием различных высокопрочных композиционных и металлических материалов, соответствующих разным классам баллистической защиты согласно ГОСТ Р 52080—2003 (РФ) [1], ДСТУ В 4103—2002 (Украина) [2], NIJ 0101—04 (США) [3]. Так, в частности, в Украине разработаны и изготавливаются бронежилеты различных классов баллистической защиты, в том числе из арамидных тканей (I—II классов защиты), с бронеэлементами из специальных сталей и сплавов (II—III классов защиты). Однако, если кинетическая энергия, сообщаемая пуле современным огнестрельным оружием, превышает величину 2,0—2,5 кДж, проблема создания ударостойких преград выходит за рамки ординарной, поскольку в этом случае необходимо учитывать не только механику динамического взаимодействия металлического бойка с преградой, обуславливающего многообразие механизмов трансформации кинетической энергии пули в другие виды энергии, но и материаловедческие аспекты создания материала самой преграды, оказывающей сопротивление контактному взаимодействию. На протяжении последних десятилетий эту проблему решали путем применения бронеэлементов, изготовленных из специальных марок высокопрочных сталей и сплавов, а затем из различных керамических материалов (табл. 1) [4, 5]. Совершенствование методов порошковой металлургии

© А. Л. МАЙСТРЕНКО, В. Г. КУЛИЧ, В. Н. ТКАЧ, 2009

в области горячего прессования тугоплавких соединений позволило производить керамические ударостойкие элементы для бронежилетов III—IV классов защиты, например, 6Б5-15 (Ирпенский комбинат “Перемога”, Украина) и “Корсар-5” (НПП ТЕМП-3000, Украина). Многолетний опыт производства и эксплуатации ударостойких преград с керамическими бронезементами, накопленный до настоящего времени в мире, показывает, что наиболее эффективными и надежными остаются бронеземента, изготовленные из карбида бора, а также оксида алюминия или материалов на их основе (см. табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства материалов, применяемых и перспективных для создания ударостойких преград

Материал, условия спекания	Плотность ρ , г/см ³	Твердость HV, ГПа	Модуль упругости E, ГПа	Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
B ₄ C, ГП	2,52	25	430	3,5
K1 (> 60 % B ₄ C), ГП	2,42	10	210	3,7
Al ₂ O ₃ , СС	3,50	18	350	3,7
B6 (Al ₂ O ₃ ≤ 98 %), СС	3,86	12	340	3,4
T1 (Al ₂ O ₃ > 86 %), СС	3,14	11	175	2,5
SiC, ГП	3,20	25	425	4,4
SiC—Si, РС	3,12	20	413	4,6

Примечание. СС — свободное спекание; ГП — горячее прессование; РС — реакционное спекание.

Отметим, что при условии равнозначности основных баллистических характеристик ударостойких преград, изготовленных из различных металлических, композиционных или керамических материалов, в качестве критериев выбора материала преграды принимают во внимание такие характеристики, как масса бронеземента, технологичность и себестоимость его производства. При этом, несмотря на превышение плотности оксидной керамики над плотностью карбида бора, что сказывается на весе бронеземента, все же она для многих мировых производителей этой специализированной продукции остается привлекательной в коммерческом плане. Последнее обусловлено тем, что ее производство свободным спеканием намного технологичнее и проще, а следовательно, дешевле изделий из карбида бора, спекаемых методом горячего прессования в пресс-формах из высокоплотного графита (например, типа МПГ-7), долявая стоимость которых в себестоимости изделия может достигать 70 %, либо методом газостатического спекания в весьма дорогостоящих и малодоступных газостатах с большими объемами рабочей камеры.

Хотя в настоящее время методами порошковой металлургии получают несколько десятков модификаций материалов на основе карбидов бора и кремния или оксида алюминия, далеко не все из них могут быть использованы в качестве эффективных средств поглощения кинетической энергии пули при высокоскоростном соударении. Это связано, прежде всего, с тем, что используемый в преграде материал, будучи достаточно твердым, прочным и легким, должен при разрушении поглощать значительную долю кинетической энергии пули, остающуюся после пластической деформации и разогрева проникающего стального сердечника [5]. В настоящее время в наибольшей степени

этим требованиям, кроме карбидов бора и оксида алюминия, соответствуют керамические материалы на основе карбида кремния (см. табл. 1).

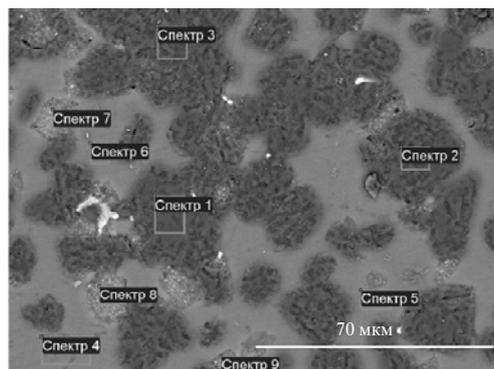
Свойства керамики — плотность, твердость, модуль упругости и трещиностойкость определяют в процессе динамического соударения пули с преградой, т.е. при реализации таких механизмов, как пластические деформации стального сердечника пули, дисперсность фрагментов разрушения керамики и волновые процессы внутри керамической части преграды, трансформирующие основную долю кинетической энергии пули [5]. Поэтому эти характеристики и обусловили разработку и применение керамических материалов на основе карбида кремния в составе комбинированных керамико-композиционных бронезащитных элементов. Плотности керамического материала уделяется особое внимание, так как она предопределяет все вышеперечисленные свойства. В [6] было экспериментально установлено, что ударостойкая преграда на основе керамического элемента из самосвязанного карбида кремния эффективно противостоит упомянутым факторам воздействия, начиная с плотности $3,05 \text{ г/см}^3$. Свойства изделий, спеченных из этого практически беспористого материала, очень чувствительны к фазовому и фракционному составу исходных смесей, их дисперсности и масштабному фактору, что на практике открывает большие технологические возможности получения карбидо-кремниевых материалов со свойствами, которые соответствуют функциям изделий рассматриваемого класса. Важным фактором, свидетельствующим в пользу выбора именно самосвязанного карбида кремния, является и то, что технологическое оборудование для его спекания, как правило, менее энергоемко и более доступно по сравнению с оборудованием для горячего прессования, так как процесс реакционного спекания реализуется в индукционных печах, имеющих большой объем реакционной зоны.

Научные основы технологии реакционного спекания карбида кремния разработаны уже более 40 лет назад И. Н. Францевичем и Г. Г. Гнесиным [7], К. Тэйлором [8] и П. Поппером [9]. Для формирования структуры материала этого типа была использована очень прогрессивная идея — сращивание дискретных зерен первичного карбида кремния вторичным карбидом кремния, образующимся в процессе реакционного спекания, в результате чего образуется прочный карбидный каркас. Для реализации этой идеи Г. Г. Гнесиным впервые была предложена пропитка шихты спиртовым раствором бакелита с последующим холодным формованием заготовки [7, 10, 11]. После полимеризационного отжига в объеме заготовки сохраняется до 60 % свободного углерода от объемной доли, занимаемой бакелитом в формовочной массе. Однако применение бакелита в качестве временного связующего, позволяющее сохранять пластичность брикета и осуществлять деформацию заготовки (формование под давлением 50 МПа [12, 13]) имеет ограничения, обусловленные высокой вязкостью формовочной смеси на бакелите. Это накладывает существенные ограничения на способы формования изделий сложной формы и больших габаритов, так как в этом случае необходимы дорогостоящие стальные пресс-формы и мощное прессовое оборудование. Здесь следует также учитывать известный эффект трения формовочной смеси о стенки пресс-формы, обуславливающий неравномерность уплотнения смеси в заготовке, а следовательно, и неравномерность плотности в объеме спеченного изделия. Затем следует стадия силицирования брикета, в процессе которой жидкая фаза кремния инфильтрирует с поверхности внутрь изделия и вступает в реакцию со свободным углеродом, образуя вторичный карбид кремния, который сращивает зерна исходного карбида кремния, образуя прочный кар-

кас. Однако, поскольку “кажушаяся плотность” сформованной таким образом заготовки с ламповой сажей и коксом, образованным из бакелита, находится на уровне 1,7—1,9 г/см³, то в заготовке после реакционного спекания остается еще 41—47 % пор. Пory затем заполняются инфильтруемой жидкой фазой кремния, которая частично вступает в реакцию с углеродом, но все же в структуре изделия сохраняется относительно высокое содержание свободного кремния. Анализ структуры самосвязанного карбида кремния, полученного описанным выше способом, дает основание полагать, что причина относительно невысокой плотности изделий (табл. 2) — недостаточно плотная упаковка зерен первичного карбида кремния еще на стадии формования заготовки. Этому препятствует большое (до 20 %) количество ламповой сажи и, как следствие, наличие значительного количества несвязанного кремния (рис. 1). Таким образом, описанная технология, при всей ее простоте и технологичности, имеет ограниченные возможности получения высокоплотных крупногабаритных изделий из самосвязанного карбида кремния с однородной плотностью по объему.

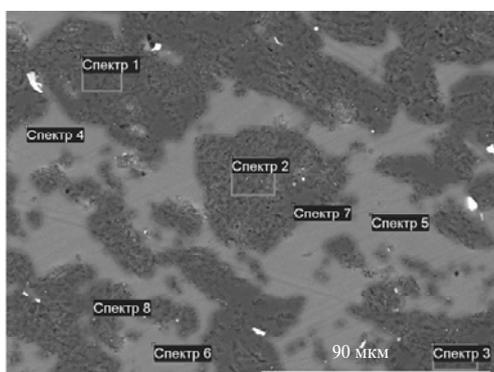
Таблица 2. Состав шихты с временным связующим, метод спекания и свойства керамики на основе SiC

Состав шихты, размер зерна SiC, метод спекания	Удельный вес (“кажушаяся плотность”) брикета заготовки после коксования, г/см ³ ; объемная концентрация SiC (в скобках)	Плотность спеченного изделия ρ, г/см ³	Модуль упругости E, ГПа
SiC; SiC — 98 % (1 мкм), AlN — 2 %; ГП	—	3,19	420
SiC + бакелит + Si; SiC: 18 % (400 мкм), 38 % (200 мкм), 24 % (80 мкм); ламповая сажа — 20 % [12, 13] (ТУ 14-1-4972—91); PC	1,7—1,8 (0,529—0,591)	2,8—3,0	380
SiC + парафин + Si; SiC: 28 % (50 мкм), 25 % (28 мкм), 25 % (5 мкм); графит — 12 %; PC	1,8 (0,591)	3,03	392
SiC + парафин с нефтяным крекинг-гом (11 %) + Si; SiC: 44 % (50 мкм), 45 % (3 мкм); PC	2,3 (0,716)	3,09	411
SiC + парафин с коксом (10 %) + Si; SiC: 64 % (50 мкм), 25 % (3 мкм); PC	2,34 (0,729)	3,12	413
SiC + парафин с нефтяным крекинг-гом (11 %) + Si; SiC: 55 % (50 мкм), 35 % (3 мкм); PC	2,42 (0,754)	3,15	418



Спектр	C	O	Si	Fe
1	26,55	2,51	70,49	0,45
2	27,64	2,39	69,04	0,93
3	28,15	3,69	66,84	1,33
4	7,54	2,07	89,98	0,41
5	6,64	1,45	91,91	
6	5,97	1,07	92,96	
7	25,02	9,66	34,46	30,86
8	27,22	11,22	20,01	41,55
9	26,09	10,37	45,82	17,72
Max	28,15	11,22	92,96	41,55
Min	5,97	1,07	20,01	0,41

Рис. 1. Структура изделия из реакционноспеченного карбида кремния с бакелитом (10—11 % (по весу)), фракционный состав шихты: SiC — 18 % с размером зерен 400 мкм, 38 % — 200 мкм; 24 % — 80 мкм, ламповая сажа — 20 % [12, 13], ТУ 14-1-4972—91; удельный вес заготовки — 1,7 г/см³; плотность спеченного изделия $\rho = 2,99$ г/см³.



Спектр	C	O	Si	Fe
1	34,05	3,33	61,45	1,17
2	33,83	4,32	59,96	1,88
3	33,80	2,23	63,37	0,60
4	4,81	1,24	93,95	
5	7,52	1,08	91,40	
6	5,58	1,27	93,15	
7	34,92		65,08	
8	34,17		65,83	
Max	34,92	4,32	93,95	1,88
Min	4,81	1,08	59,96	0,60

Рис. 2. Структура реакционноспеченного карбида кремния, полученного из заготовки отлитой шликером, состоящим из шихты (SiC — 28 % с размером зерен 50 мкм, 25 % — 28 мкм, 25 % — 5 мкм, графит — 12 %) с парафином (10 % (по весу); удельный вес заготовки после коксования — 1,8 г/см³; плотность изделия после силицирования — 3,03 г/см³.

Чтобы определить наивысшие достигнутые значения плотности, твердости и модуля упругости, которые можно достигнуть, консолидируя дисперсный порошок карбида кремния, в данной работе было выполнено горячее прессование карбида кремния по аналогии с горячим прессованием карбида бора в графитовых пресс-формах. Фракционный состав спекаемой шихты: 98 % SiC (размер зерен — 1 мкм), 2 % AlN. Спекание материала осуществляли в течение 20 мин под давлением 30 МПа при температуре 2150 °С. Его плотность и модуль упругости приведены в табл. 2. Структура горячепрессованного карбида кремния однородна, а плотность и твердость изделий достигают значений 3,19 г/см³ и 25 ГПа соответственно. Однако относительно низкая производительность этого технологического процесса и высокая себестоимость изделий из такой керамики не позволяют ориентироваться на данную технологию для массового производства бронезащитных элементов. Поэтому весьма привлекательна и перспективна керамика на основе самосвязанного карбида кремния, физико-механические свойства которой немногим уступают свойствам карбида бора (см. табл. 1, 2), но ее производство способом реакционного спекания более технологично и относительно малозатратно.

Проблема повышения технологичности реакционного спекания и снижения себестоимости изделий из самосвязанного карбида кремния, позволяющая изготавливать изделия сложной формы и больших габаритов, была решена в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины посредством развития известного в порошковой металлургии метода шликерного литья под давлением [14, 15] в процессе формования заготовки изделия из термопластичной массы, содержащей шихту карбида кремния. Разработанные составы временного связующего на основе парафина, пчелиного воска и олеиновой кислоты и углеродосодержащих добавок позволили существенно снизить вязкость горячего шликера и, следовательно, реализовать весьма технологичный процесс шликерного литья заготовок сложной формы и больших габаритов [15]. Следует отметить, что технология шликерного литья практически полностью устраняет эффект влияния трения формовочной массы о стенки литейной формы, так как формование происходит горячим шликером, находящемся в жидком состоянии под гидростатическим давлением 0,6—0,8 МПа. Это обуславливает получение отливки с равномерной плотностью по объему. Однако на протяжении длительного периода не удавалось добиться плотности материала изделий, получаемых таким способом, более 3 г/см³ по тем же причинам, которые были описаны выше при анализе структуры самосвязанного карбида кремния на бакелитовой связке (см. рис. 2). Хотя полученные свойства спеченной таким образом керамики вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к керамическим материалам, эксплуатируемым в трибологических конструкциях или в запорной арматуре, но, как уже отмечалось выше, основным критерием пригодности керамики для бронезащитных элементов являются высокие значения плотности и твердости. Поэтому перед авторами стояла задача — разработать технологический процесс формирования структуры керамики на основе реакционноспеченного карбида кремния, заготовки которой формируются методом шликерного литья, но при этом плотность изделий должна быть не менее 3,1 г/см³.

Ввиду того, что плотность изделия из самосвязанного карбида кремния зависит от удельного веса брикета порошковой смеси карбида кремния, количества свободного углерода в заготовке и содержания свободного (несвязанного) кремния в изделии, исследования были направлены на повышение удельного веса порошковой смеси карбида кремния в заготовках, формируемых шликерным литьем, и минимизацию содержания свободного кремния в структуре спеченного изделия, что, в конечном счете, направлено на повышение плотности и иных физико-механических свойств этого материала.

Увеличения удельного веса заготовки можно достичь, как известно, более плотной упаковкой брикета под прессом высокого давления либо используя полифракционные порошковые смеси. Рассмотрим результаты оптимизации фракционного состава исходной смеси порошков карбида кремния и состава временного связующего. Отметим, что если формование заготовки брикета в технологии “бакелизации” происходит при давлении 50 МПа [12, 13], при инъекционном формовании — 7—10 МПа, то в процессе шликерного литья заготовка формируется подачей шликера в полость литейной формы при давлении 0,6—0,8 МПа. Этого давления, очевидно, недостаточно для переориентации зерен или тем более их частичного дробления. Удельный вес отлитых таким образом заготовок после удаления связки составлял только 1,7—1,8 г/см³ (объемная концентрация SiC — 0,52—0,56), после силицирования плотность спеченных изделий была почти такой же как после “бакелизации” — 2,95—3,03 г/см³ (см. табл. 2), что явно недостаточно для изделий вы-

шеуказанного назначения. Анализ структуры спеченного изделия, заготовка которого была отлита шликером на парафиновой связке, практически не отличается от структуры изделия на бакелитовой связке, т. е. такая же значительная доля объема заполнена кремниевой фазой (см. рис. 2). Таким образом, можно предположить, что плотность материала изделия зависит не столько от типа временного связующего формовочной смеси, сколько от объемной концентрации карбида кремния, которая определяется, в первую очередь, плотностью упаковки зерен порошков карбида кремния еще на стадии формования заготовки брикета. Следовательно, плотность материала изделия можно увеличить повышением плотности упаковки порошковой смеси в брикете.

Обсудим некоторые теоретические аспекты факторов, определяющих плотность упаковки частиц в объеме. Вначале рассмотрим упаковку частиц совершенной формы, которую исследовал МакГирри [16]. Он показал, что максимальная объемная концентрация сферических частиц монофракционного состава достигает величины $V = 0,625$ (рис. 3). Лиу Ш. и Ха Ж. показали, что предельно возможные упаковки частиц, имеющих сферическую форму, достигают значения объемной концентрации $V = 0,62$, кубическую и цилиндрическую форму — 0,57 и 0,37 соответственно [17]. Бакуль В. Н. показал, что объемная концентрация частиц (зерен порошка синтетического алмаза) октаэдрической и кубооктаэдрической формы не превышает $V = 0,48$ [18]. В настоящей работе при изготовлении порошковых смесей использовали порошки карбида кремния зеленого марки 64С (ГОСТ 26 327—84) зернистостью 120, 100, 50, 28, 20, 5 и 1 мкм, форма которых и шероховатость их поверхностей далеки от совершенства, так как эти порошки производят посредством дробления с последующей классификацией. Для перечисленных фракций (в монофракционном составе) были определены значения насыпной плотности (табл. 3).

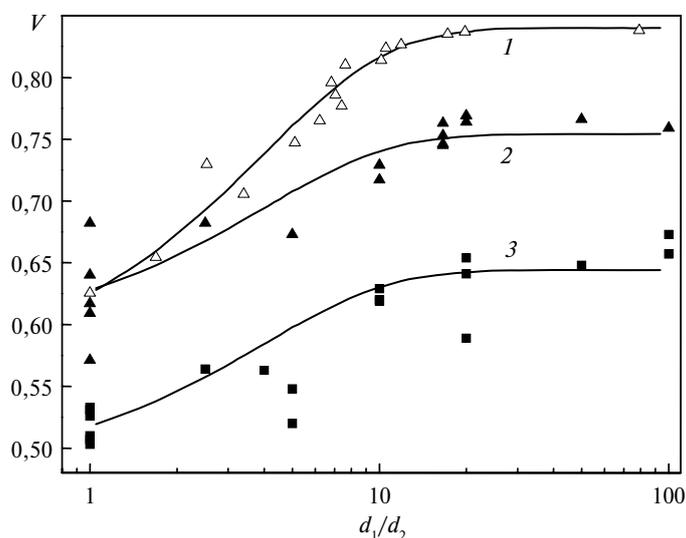


Рис. 3. Влияние формы и соотношения размеров зерен в бинарной смеси фракций порошка на объемную концентрацию их упаковки: 1 — экспериментальные и расчетные данные (по МакГирри) объемной концентрации бинарной смеси частиц сферической формы; 2 — экспериментальные данные относительной плотности брикета бинарной смеси порошков карбида кремния, полученных методом шликерного литья; 3 — экспериментальные данные объемной концентрации бинарной смеси порошков карбида кремния в брикете, полученном методом прессования в закрытой пресс-форме.

Таблица 3. Насыпная плотность и объемная концентрация порошков различной зернистости

Зернистость порошка, мкм	Значение медианы гранулометрического распределения размеров, мкм	Насыпная плотность порошка, г/см ³	Объемная концентрация V
1	1,7	0,92	0,286
5	3,8	1,26	0,392
20	15,4	1,17	0,364
50	41,1	1,56	0,486
80	99,5	1,55	0,483
100	110,9	1,54	0,48

Отметим, что полученные значения насыпной плотности значительно меньше плотности упаковки частиц сферической формы монофракционного состава, как, впрочем, меньше насыпной плотности всех остальных частиц вышеупомянутых совершенных форм [16, 17].

Рассмотрим факторы влияния полифракционности состава шихты и частичного отношения долей фракций на плотность упаковки бинарных порошковых смесей. Так, МакГирри [16] на основании экспериментальных данных, дополнив известное уравнение С. Фурнаса, построил эмпирическое уравнение, которое описывает зависимость изменения величины объемной концентрации V бинарной смеси сферических частиц диаметрами d_1 и d_2 ($d_1 \geq d_2$) от величины отношения их приведенных диаметров d_1/d_2 (см. рис. 3):

$$V = V_2 - (V_1 - V_2) \exp [0,25(1 - d_1/d_2)],$$

где V_1 и V_2 — объемная концентрация фракций бинарной порошковой смеси. МакГирри также показал, что при соотношении диаметров сферических частиц $d_2/d_1 \rightarrow 0$ V стремится к максимуму заполнения объема равному 0,84 (см. рис. 3, кривая 1). МакГирри теоретически обосновал [16], что объемная концентрация V бинарной смеси порошков асимптотически приближается к максимуму при отношении диаметров частиц ≥ 20 (см. рис. 3). Аналогичные исследования в этом направлении проводили также Ю. П. Дыбань и его коллеги, исследуя влияние фракционного состава и частичных долей порошков в формовочных смесях на свойства самосвязанного карбида кремния [12]. Они утверждали, что для получения высокоплотного материала достаточно ограничиться двумя фракциями карбида кремния, имеющими соотношение размеров зерен $d_1/d_2 = 7-10$. Нами была построена зависимость объемной концентрации бинарной смеси порошков карбида кремния от величины отношения приведенных размеров фракций этих порошков. Полученная зависимость также асимптотически приближается к максимуму при $d_1/d_2 \geq 20$. Но в отличие от максимально достижимой ($V = 0,84$) плотности упаковки сферических частиц максимальное значение относительной плотности брикетов, отлитых шликером, содержащим бинарную смесь порошков карбида кремния с временным связующим (парафин), достигает 0,75 (см. рис. 3, кривая 2), а брикетов после отгонки связующего — 0,62 (см. рис. 3, кривая 3).

Как было уже показано выше, увеличения плотности упаковки шихты в заготовках достигают заполнением пустот между твердыми частицами порошка частицами более мелких фракций. Фундаментальные теоретические исследования самой высокой плотности упаковки полифракционных смесей

порошков различных зернистостей и форм показывают, что на плотность заполнения объема оказывает существенное влияние не только соотношение размеров частиц фракций или их форм, но и соотношение их парциальных долей [16, 17, 19]. Так, Ш. Лиу и Ж. Ха экспериментально определили [17], что максимальные объемные концентрации бинарных смесей сферических и кубических частиц достигали значений 0,72—0,78 и 0,61 соответственно (при 30 %-ной доле мелкодисперсной фазы), цилиндрических — 0,60 (при 40 %-ной доле мелкодисперсной фазы), т. е. максимумы объемной концентрации бинарной смеси частиц различной формы (сферы, цилиндры и кубы) наблюдаются, когда парциальная доля второй фракции (меньшего размера) находится в диапазоне 30—40 %. В результате компьютерного моделирования влияния парциального соотношения долей фракций бинарной смеси порошка V_2/V_1 для различных ($1 \leq d_1/d_2 \leq 100$) отношений размеров частиц в [19, 20] было установлено, что максимум объемной концентрации достигается при соотношении долей фракций $V_2/V_1 = 3:7 = 0,429$. Аналогичные исследования проводили также в [12, 13]. Было показано, что наибольшие прочностные показатели для среднезернистого самосвязанного карбида кремния получены, когда V_2/V_1 изменялось в диапазоне от нуля до 1,222.

Авторами были исследованы свойства более 100 составов полифракционных смесей, содержащих порошки карбида кремния с размерами от 1 до 120 мкм. Построена зависимость объемной концентрации бинарной смеси порошков карбида кремния ($d_1 = 50$ и $d_2 = 3$ мкм, $d_1/d_2 = 16,66$) от величины отношения парциальных долей фракций (рис. 4). Рассмотрим удельную плотность отлитых брикетов после удаления связки с различным парциальным отношением долей фракций порошков $V_2/V_1 = 0,125$ и $0,636$. Так, при 10 %-ном содержании временного связующего (парафина) и отношении размеров зерен фракций $d_1/d_2 = 16,66$ (состав шихты: SiC — 80 и 10 % зернистостью 50 и 5 мкм соответственно, т. е. отношение парциальных долей фракций $V_2/V_1 = 1:8 = 0,125$) удельная плотность отлитых брикетов после удаления связки равна $1,787 \text{ г/см}^3$ (т. е. объемная концентрация карбида кремния — 0,557), а для состава шихты: SiC — 55 и 35 % зернистостью 50 и 5 мкм соответственно (т. е. $V_2/V_1 = 7:11 = 0,636$) достигает $2,314 \text{ г/см}^3$ (0,721), что подтверждается

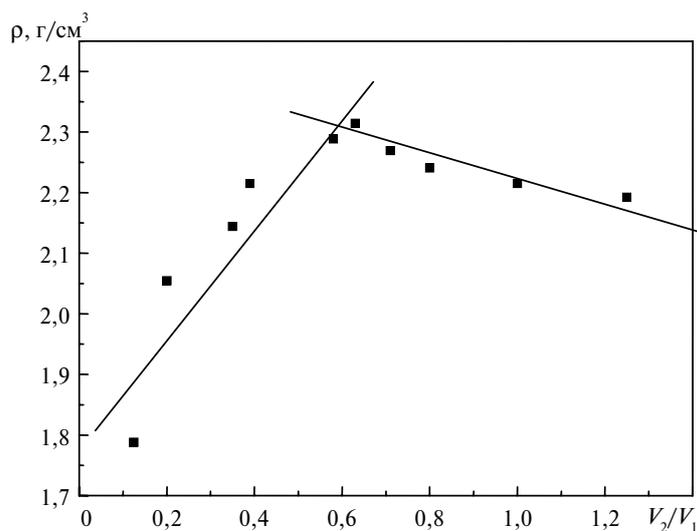


Рис. 4. Влияние соотношения парциальных долей фракций зерен бинарной смеси порошков карбида кремния на изменение удельного веса брикетов после удаления временного связующего.

также и сравнением общего вида структуры полученных брикетов (рис. 5, а, б). В результате отметим, что объемная концентрация карбида кремния в брикетах, отлитых шликером с бинарной смесью порошков карбида кремния (зернистостью 50 мкм) и мелкодисперсной фракций (зернистостью 3 мкм), достигает максимума при парциальном отношении долей $V_2/V_1 = 3:5 = 0,6$ ($V_1 = 0,625$, $V_2 = 0,375$). Практическое применение установленного фракционного состава шликера, разработанной связки и технологии ее отгонки позволяют получать крупногабаритные, однородные и плотные заготовки изделий сложных форм массой до 50 кг.

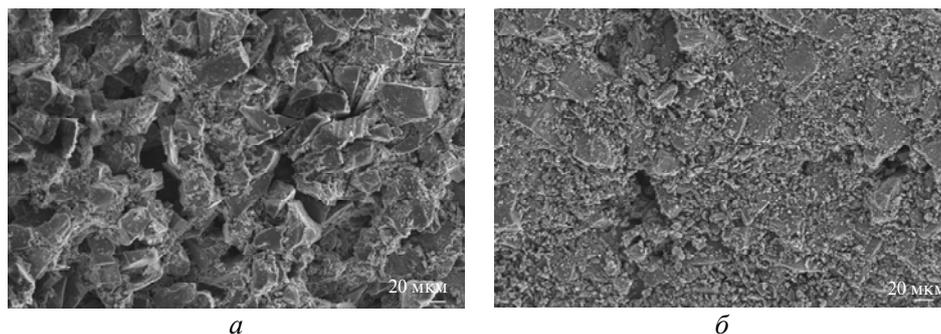


Рис. 5. Структура брикетов, отлитых шликером, состоящим из полифракционной шихты карбида кремния с парафином, после отгонки временного связующего; состав шихты: SiC — 80 % с размером зерен 50 мкм, 10 % — 5 мкм; $\rho = 1,9 \text{ г/см}^3$ (а), SiC — 55 % с размером зерен 50 мкм, 35 % — 5 мкм; $\rho = 2,314 \text{ г/см}^3$ (б).

Также проводили эксперименты по определению плотности заготовок с трех- и четырехфракционными составами шихты. В частности, установлено, что смесь порошков, содержащая в равном (по 22,5 % (по массе)) количестве четыре фракции с размерами зерен 120, 50, 20 и 5 мкм при 10 %-ном содержании связки, позволяет получать заготовки с плотностью несколько большего уровня — $2,30\text{—}2,33 \text{ г/см}^3$ ($0,716\text{—}0,726$), но такие составы существенно усложняют технологический процесс подготовки шликера с равномерным распределением фракций.

Для формования заготовок были исследованы свойства шликеров разных составов, содержащих добавки углерода различного происхождения (от 5 до 12 % от массы порошка карбида кремния). В качестве углеродных добавок в составе шликера использовали электродный, особо чистый и чешуйчатый графит, древесный и нефтяной кокс и др. Установлено, что оптимальное содержание связки в шликере составляет 9—10 % (по массе), что позволяет получать шликер, имеющий вязкость при температуре 90 °С, не превышающую 10—11 Па·с (рис. 6). Это дает основание полагать, что вязкость разработанного шликера (в зависимости от содержания нефтяного парафина марки В₂ (ГОСТ 23683—89) в связке) существенно меньше вязкости шликеров на основе уже известных связок.

К особенностям разработанного способа приготовления связки следует отнести то, что после плавления парафин подвергают термообработке на воздухе при температуре около 180 °С. Длительность процесса термообработки, установленная экспериментально, определяется скоростью изменения вязкости расплава парафина, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности притока воздушного потока к расплаву, скорости перемешивания и температуры термообработки. В результате термообработки, продолжительность

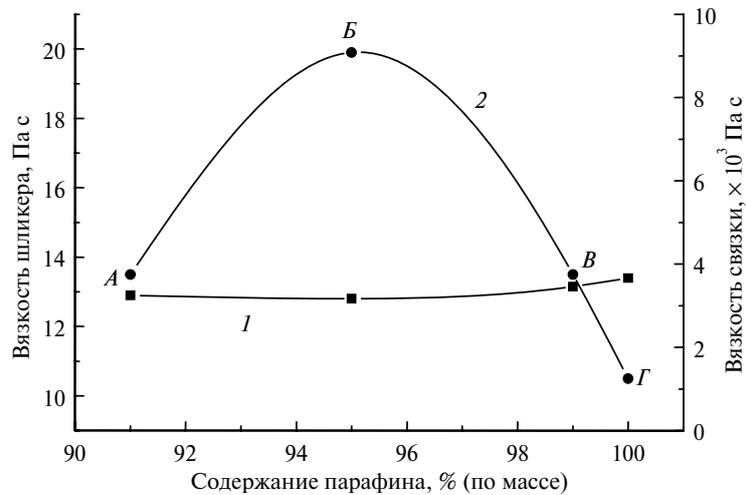


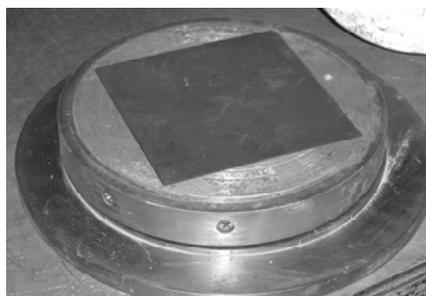
Рис. 6. Зависимость вязкости связки шликера (1) и готового шликера (2) от массового содержания парафина: А — связка на основе пчелиного воска (6 %) и олеиновой кислоты (3 %); Б — связка с добавкой только олеиновой кислоты (5 %); В и Г — связки на основе парафина.

которой, как правило, не превышает 12—14 ч, парафин окисляется, становясь поверхностно-активным, обеспечивая тем самым высокие реологические свойства шликера. Как следует из рис. 6, собственная вязкость предложенного авторами временного связующего при 90 °С равна 3,45 Па·с, что существенно меньше вязкости известных связок. Тогда вязкость готового шликера на парафиновой связке не превышает 11 Па·с (см. рис. 6). Далее шликер интенсивно перемешивают в универсальных мешалках пропеллерного типа различной емкости — 4, 40 или 200 л в вакууме в течение суток при температуре около 90 °С (рис. 7, а) [21]. Следует учитывать, что при шликерном литье дополнительное введение крупных зерен не приводит к желаемому результату, так как последние, осаждаясь за время перемешивания в нижней части бункера мешалки, приводят впоследствии к существенной неоднородности шликера, а следовательно, и заготовки изделия. Также было установлено, что введение в состав шликера графитового наполнителя, независимо от его природы, приводит к необходимости введения некоторого дополнительного количества связки вследствие низкой смачиваемости наполнителя парафином. Это влечет за собой и снижение плотности заготовки.

Заготовки формовали в специально изготовленных разборных литейных формах (см. рис. 7, б), которые собирали непосредственно перед процессом литья и, с целью обеспечения однородности отливки по объему, их предварительно нагревали до температуры 35—40 °С. После сборки формы процесс литья производили под давлением 0,6 МПа и при постоянной температуре шликера. Время заполнения формы, в частности, при отливке плит, не превышает 10—20 с (в зависимости от их размеров). Процесс литья заканчивали выдержкой изделия в форме при том же давлении до полного окончания процесса кристаллизации шликера и компенсации усадки после охлаждения заготовки. После охлаждения технологического узла до комнатной температуры литейную форму разбирали и заготовку извлекали.



a



б

Рис. 7. Мешалка пропеллерного типа с подогревом шликера (*a*) и отливка заготовки пластины в литейной форме (*б*).

Удаление связки из заготовки изделия осуществляли посредством нагрева в муфельной печи в присутствии адсорбентов при температуре 120 °С. В результате протекания так называемого процесса "выпотевания" расплавленная связка выходит из заготовки в засыпку адсорбентов через множество капиллярных каналов, образованных межзеренными пространствами. Излишне быстрый нагрев приводит к формированию перепада температуры по толщине заготовки и, следовательно, к неравномерной интенсивности испарения связки, что может привести к избыточному внутрикапиллярному давлению и формированию градиента напряжений, превышающих предел прочности материала на растяжение, т. е. привести к разрушению заготовки. Проведенные авторами исследования показали, что при нагреве заготовок со скоростью, превышающей 200 град/ч, вследствие неравномерного разогрева внутренних и внешних слоев происходило разрушение крупногабаритных заготовок, если их толщина превышала 14 мм. В то же время, при достаточно медленном нагреве заготовки также могли разрушаться, но только при температурах 50—60 °С и 130—170 °С, которые соответствуют переходам связки из твердого в жидкое состояние и из жидкого в газообразное. После выравнивания температуры по объему изделия процесс отгонки связки стабилизировался (с выдержкой заготовки при 200 °С), а количество удаляемой связки в единицу времени после 3 или 8 ч было практически одинаковым. Это говорит о наличии возможности управления температурным градиентом на протяжении всего процесса отгонки связки. В связи с этим за основу технологического процесса был принят циклический поэтапный режим удаления связки, согласно которому заготовку вначале укладывали в форму из глинозема с толщиной стенки не менее 15 мм, после чего производили нагрев печи до температуры 120—130 °С. Достигнутую температуру поддерживали в течение нескольких часов. Описанный процесс повторяли в течение трех дней, до тех пор, пока количество удаляемой связки за один цикл составляло около 40 %. Окончательную отгонку связки из заготовок изделий осуществляли в индукционной печи в закрытом графитовом тигле в графитовой засыпке. Нагрев при этом осуществляли в два этапа, на первом из которых заготовку в

течение нескольких часов нагревали до температуры ~ 800 °С. После выдержки при достигнутой температуре производили дополнительный нагрев заготовки до температуры около 1800—1900 °С. По окончании выдержки при указанной температуре заготовку извлекали из графитового тигля и после очистки определяли ее гидростатическую плотность и другие физико-механические свойства.

Еще одним фактором, увеличивающим плотность заготовок, является пропитка заготовок после отгонки временного связующего углеродосодержащими материалами, такими как органические смолы с высокими коксовыми числами, в частности, крекинговые остатки, гудрон, спиртовые растворы бакелитовых лаков и т. п. Так, в результате сжигания (отгонки) нефтяного кокса получаем практически 100 % остаточного углерода, бакелита — до 60 %, нефтяного крекинга — до 40 % и парафина — до 1 %. Пропитка заготовок углеродосодержащими материалами предшествует процессу силицирования. В случае пропитки спиртовым раствором бакелитового лака необходимую концентрацию находили, исходя из того, что при содержании бакелита более 40—45 % пропитка брикета из-за вязкости раствора была затруднена, а при концентрациях лака, меньших, чем 40 %, наблюдали уменьшение концентрации углерода в брикете. Следует отметить, что технологические приемы, направленные на повышение пропитывающей способности раствора путем повышения температуры, рекомендуемые в некоторых литературных источниках, в нашем случае не достигали цели, поскольку из-за увеличения скорости испарения спирта заметно повышалась концентрация бакелитового лака и процесс пропитки замедлялся. Продолжительность инфильтрации раствора ограничивали 24-мя часами. При длительности выдержки заготовок в растворе бакелитового лака меньше указанной наблюдали неравномерность пропитки, которую обнаруживали обычно после сушки или спекания, когда оставшийся в объеме заготовки воздух приводил к нарушению однородности свойств материала и его сплошности. Процесс сушки пропитанных раствором бакелитового лака заготовок осуществляли в сушильном шкафу, нагревая их в воздушной среде в течение одного часа до температуры около 80 °С. Затем температуру нагрева повышали до 200 °С. После часовой выдержки при достигнутой температуре следовало достаточно длительное охлаждение заготовки до комнатной температуры. Для коксования бакелита или углеродосодержащих добавок в заготовке после сушки ее нагревали в муфельной печи в среде азота до температуры 450—500 °С, осуществляя при этом промежуточные выдержки. После выдержки заготовки в течение часа при максимальной температуре ее охлаждали до комнатной температуры. Такая технологическая процедура приводит впоследствии к повышению содержания вторичного карбида кремния, так как дополнительная доля углерода связывает и большую долю вводимого при силицировании кремния. Как уже отмечено выше, в результате снижения содержания свободного кремния происходит заметное повышение плотности материала изделия (см. табл. 2). При этом вес кокса, выделенного из крекингового остатка, достигал 5 % от общей массы заготовки. Применяя описанный технологический режим, удалось добиться, что доля углерода, который остается, составляет 60—70 %.

И, наконец, одним из последних принципиальных моментов процесса, оказывающих существенное влияние на плотность изделия из самосвязанного карбида кремния, является силицирование брикета после его науглероживания, в ходе которого заготовка подвергается пропитке жидкой фазой кремния в среде CO—CO₂ при температуре 2150—2200 °С. Силицирование изде-

лий производили жидкой фазой кристаллического кремния марки КР-0 (ГОСТ 2169—69). Движущей силой процесса спекания с физической точки зрения является уменьшение свободной поверхностной энергии порошковой системы в результате образования в замкнутом объеме спекаемого изделия непрерывного каркаса карбида кремния с большой площадью участков контакта. Формированию последнего способствует, в основном, растворение углерода в расплавленном кремнии и изотермический перенос его к карбидным зернам через расплав под действием градиента концентраций, определяемого избыточной межфазной энергией и капиллярным давлением в порах. Создаваемое в результате этого переноса пересыщение углерода на поверхности частиц SiC приводит к формированию вторичного карбида кремния, образующего жесткий карбидный скелет и содержащего остаточную кремниевую фазу, представляющую собой твердый раствор углерода в кремнии (5—15 %) (см. рис. 1, 2, 8—10).

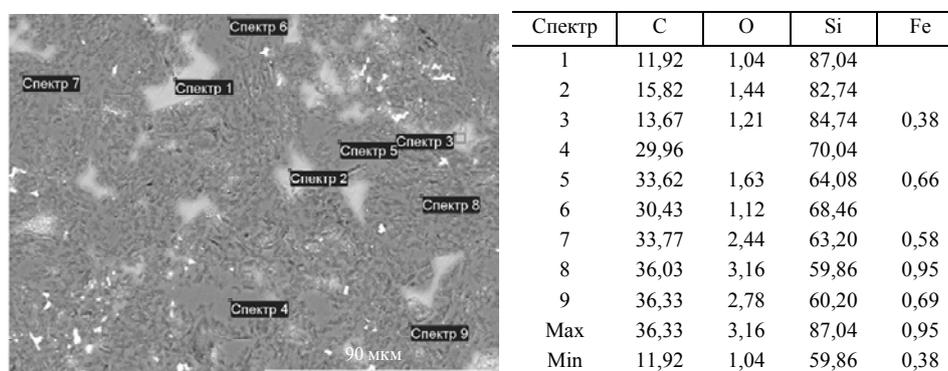


Рис. 8. Структура реакционноспеканного карбида кремния, полученного из заготовки, отлитой шликером, состоящим из шихты (SiC — 44 % с размером зерен 50 мкм, 45 % — 3 мкм) и парафина с крекингем (11 % (по весу)); удельный вес заготовки после коксования — 2,3 г/см³; плотность изделия после силицирования — 3,09 г/см³.

Спекание и силицирование керамики проводили в печи с индукционным нагревом, оснащенной терристорным преобразователем частоты ТПЧВ-250 мощностью 250 кВт и частотой возбуждения индуктора 2400 Гц. Изделие помещали непосредственно на дно графитового тигля и располагали вертикально с целью уменьшения вероятности его прихватывания к внутренней поверхности тигля (рис. 11). На основании ряда проведенных экспериментов по получению керамических изделий и исследованию их свойств был установлен оптимальный режим спекания, заключающийся в равномерном нагреве изделий до температуры 1400 °С с последующей выдержкой при достигнутой температуре. Дальнейший нагрев изделий до температуры спекания осуществляли с интенсивностью около 200 град/ч. Еще одна выдержка при достижении температуры спекания предназначена для выравнивания термодинамических напряжений в объеме спекаемых изделий.

Таким образом, практическое применение разработанной связки и технология ее отгонки позволяют отливать изделия, не только не уступающие по плотности изделиям, получаемым в закрытых пресс-формах, но и превосходящие их по плотности и габаритам. Последний факт имеют большое практическое значение при производстве крупногабаритных керамических изделий сложного профиля, использующихся в многослойных ударостойких преградах [22, 23].

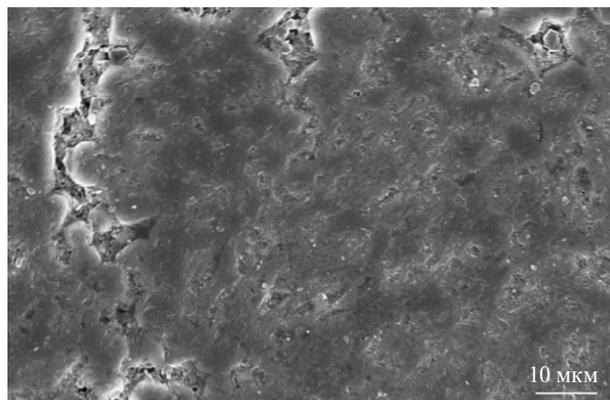
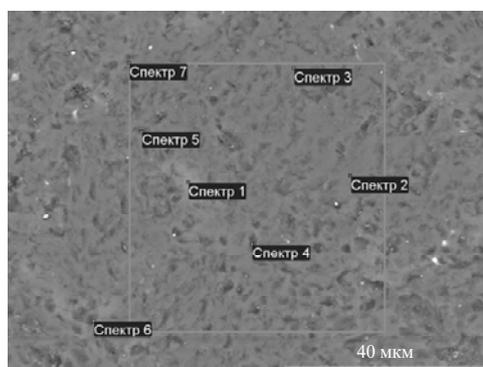


Рис. 9. Структура реакционноспеченного карбида кремния, полученного из заготовки отлитой шликером, состоящим из шихты (SiC — 55 % с размером зерен 50 мкм и 35 % — 3 мкм) и парафина с коксом (10 % (по весу)); удельный вес заготовки после коксования — $2,34 \text{ г/см}^3$; плотность изделия после силицирования — $3,12 \text{ г/см}^3$.



Спектр	C	O	Si
1	13,59	1,24	85,17
2	29,69		70,31
3	29,88		70,12
4	35,27	7,45	57,28
5	29,25	4,79	65,96
6	17,67	2,94	79,39
7	30,77	2,85	66,39
Max	35,27	7,45	85,17
Min	13,59	1,24	57,28

Рис. 10. Структура реакционноспеченного карбида кремния, полученного из заготовки отлитой шликером, состоящим из шихты (SiC — 64 % с размером зерен 50 мкм; 25 % — 3 мкм) и парафина с крекингом (11 % вес.); удельный вес заготовки после коксования — $2,42 \text{ г/см}^3$; плотность изделия после силицирования — $3,15 \text{ г/см}^3$.

Было установлено, что образование вторичного карбида кремния зависит, прежде всего, от температуры и продолжительности термообработки, тогда как величина реакционной поверхности и реакционная способность углерода относятся уже к вторичным факторам. Кроме того, установлено, что прочность и модуль упругости реакционноспеченного карбида кремния определяется не только объемным содержанием фаз, но и прочностью межграницных прослоек и размерами зерен. Прочность керамики зависит также и от уровня остаточных технологических напряжений, которые возникают в результате термоупругого несоответствия фаз, входящих в состав композиции. На рис. 8—10 приведена структура спеченных изделий из самосвязанного карбида кремния, исследованная с помощью электронного микроскопа “Carl Zeiss Ultra 55”. На приведенных рисунках выделены также участки, в которых получены спектры характеристического излучения, в частности, области первичного и вторичного карбида кремния, а также кремниевой фазы. Из анализа состояния структуры (см. рис. 8—10) следует, что с увеличением плотности упаковки заготовки с $2,3$ до $2,42 \text{ г/см}^3$ количество кремниевой фазы в структуре силицированного изделия заметно уменьшилось. Рентгеновский микроанализ с использованием энергодисперсионного анализатора рентге-

новских спектров INCA-450 и химический анализ (по ГОСТ 26564.2—85) состава материала готовых изделий подтвердили, что в полученных материалах объемная концентрация SiC увеличена с 0,85 [12, 13, ТУ 14-1-4972—91] до 0,92—0,94, а содержание свободного кремния уменьшено с 12 до 6—8 %. На приведенных рисунках также виден сформированный карбидный каркас, придающий необходимую жесткость и прочность спеченным изделиям.



Рис. 11. Расположение керамических панелей внутри графитового тигля в индукционной печи перед реакционным спеканием.

В структуре материала обнаружены в незначительном количестве примеси в виде свободных металлов и их соединений, попадающие в структуру основного материала с исходными порошками карбида кремния или с другими компонентами, такими как углерод и кремний, а также вносимые в процессе изготовления изделий в результате намола с элементов конструкций мельниц, мешалок или пресс-форм. Ввиду того, что примесные фракции характеризуются низкой температурой плавления и высоким температурным расширением, они располагаются обычно в виде компактных скоплений по границам зерен карбида кремния, снижая тем самым физико-механические свойства материала в целом. Одним из актуальных направлений совершенствования технологии шликерного литья является частичное или по возможности полное избавление от вредных примесей, что особенно актуально для изделий из конструкционной керамики, разрушение которых обычно происходит по типу “слабого звена”, определяющего уровень трещиностойкости материала.

Заключение

В результате проведенного цикла исследований разработан альтернативный традиционным технологиям способ изготовления керамических пластин для ударостойких преград на основе реакционноспеченного карбида кремния, заготовки которых формуют методом шликерного литья термопластичных масс под давлением. Установлено, что плотность изделий из самосвязанного карбида кремния может достигать величин 3,12—3,15 г/см³ при отличии размеров зерен фракций порошков карбида кремния более чем в 20 раз и отношении парциальных долей крупно- и мелкодисперсной фракций как 5:3. Определен оптимальный полифракционный состав шихты и разработаны новые составы временных связующих на основе парафина с высокими реологическими свойствами, позволяющие получать однородные изделия с высокой плотностью, модулем упругости от 400 до 418 ГПа и твердостью от 20 до 22 ГПа. В соответствии с разработанной технологией в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины изготовлены пластины размером 50×50×10 мм (массой до 65 г) для создания блоков мозаичного типа и моноблочные плиты размером 300×260×10 мм (массой до 2,3 кг) с радиусом кривизны 600 мм, отвечающие принятым стандартам [1—3] и предназначенные

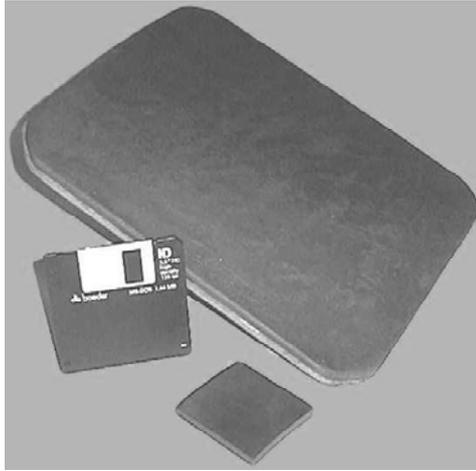


Рис. 12. Готовые керамические плиты.

для применения в многослойных керамико-композиционных ударостойких преградах (рис. 12).

Авторы приносят искреннюю благодарность д. ф.-м. н. Кушу Владимиру Ивановичу за плодотворное сотрудничество и активную помощь при проведении настоящего исследования.

1. *ГОСТ Р 52080—2003*. Средства индивидуальной бронезащиты. Термины и определения. — Введ. 01.04.2004. — М.: Изд-во стандартов, 2003.
2. *ДСТУ-В-4103—2002*. Засоби індивідуального захисту. Бронезилети. Загальні технічні умови. — 1997. — 17 с.
3. *NIJ Standart 0101.04, US*. Ballistic Resistant of Personal Body Armor. — Department of Justice, National Institute of Justice, USA, 2000. — 57 p.
4. *Neshpor V. S., Zaitsev G. P., Maystrenko A. L. et al.* The armour ceramics ballistic efficiency evaluation // Abstr. 8th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florencia, Italy, June 28—July 4, 1994. — P. 102.
5. *Rozenberg O. A., Maystrenko A. L., Kulich V. G., Shestakov S. I.* Peculiarities of manufacturing and properties of high-density silicon carbide — based armored ceramics // Proc. 5th Int. Armament Conf., Waplevo, Poland, 2004. — P. 11.
6. *Вишняков Л. Р., Мазна О. В., Нешпор А. В. та ін.* Вплив конструктивно-технологічних факторів на властивості високоенергостійких бронееlementів на основі кераміки // Пробл. прочності. — 2004. — № 6. — С. 128—135.
7. *А. с. 176070 СССР*. Способ изготовления огнеупорного материала / И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, Ю. Н. Семенов и др. — Оpubл. 26.02.65, Бюл. № 21.
8. *Pat. 3205043 US*. Cold molden silicon carbide articles and methods of making the same / К. М. Taylor. — Publ. 07.09.65.
9. *Pat. 3275722 US*. Production of dense bodies of silicon carbide / P. P. Popper. — Publ. 27.09.66.
10. *Гнесин Г. Г., Дыбань Ю. П.* Гидростатическое прессование карбидокремниевых масс, предназначенных для реакционного спекания // Огнеупоры. — 1973. — № 4. — С. 70—72.
11. *Гнесин Г. Г.* Карбидокремниевые материалы. — М.: Metallurgy, 1977. — 215 с.
12. *Дыбань Ю. П., Сичкарь З. В., Шупилова Л. А.* Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния // Порошк. металлургия. — 1982. — № 6. — С. 16—23.
13. *Дыбань Ю. П.* Структурно-технологические аспекты прочности самосвязанного карбида кремния (СКК) / (Препр. НАН Украины. 98-1), ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 1998. — 64 с.
14. *Добровольский А. Г.* Шликерное литье. — М.: Metallurgy, 1967. — 174 с.
15. *А. с. 707311 СССР*. Связующее для термопластичного шликера / И. П. Криворучко, В. К. Казаков, П. С. Кислый. — Оpubл. 31.10.78, Бюл. № 48.
16. *McGeary R. K.* Mechanical packing of spherical particles // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. — 44. — P. 513—522.
17. *Xa Shijie Liu, Zhanyao Ha.* Prediction of random packing limit for multimodal particle mixture // Powder Technology. — 2002. — 126. — P. 283—296.
18. *Бакуль В. Н.* Число зерен в одном карате — одна из важнейших характеристик алмазного порошка // Синт. алмазы. — 1976. — Вып. 4. — С. 22—27.
19. *Takashi Itoh, Yoshimoto Wanibe, Hiroshi Sakao.* Relation between packing density and particle size distribution in random packing models of powders // J. Inst. Metals. — 1986. — 50, N 8. — P. 740—746.

20. *Kansal A. R., Torquato S., Stillinger F. H.* Computer generation of dense polydisperse sphere packings // *J. Chem. Phys.* — **117**, N 18. — 2002. — P. 8212—8218.
21. *А. с. 1613153 СССР, МКИ4 В 01 F 9/16.* Устройство для приготовления смеси / Л. С. Голубяк, В. Г. Кулич. — Оpubл. 15.02.90, Бюл. № 46.
22. *Подоба А. П., Голубяк Л. С., Кулич В. Г., Оситинская Т. Д.* Микроструктура и некоторые физико-механические свойства керамики из карбида кремния // *Сверхтв. материалы.* — 1986. — № 6. — С. 18—20.
23. *Новиков Н. В., Кулич В. Г., Майстренко А. Л.* Альтернативный способ спекания керамических бронеплит на основе карбидов бора и кремния // Тез. докл. Второй междунар. выставки-конференции “Керамика-99”. — Киев, 1999. — С. 61.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 19.11.08