

*На правах рукописи*



Лебедев Алексей Сергеевич

**КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБИДА  
КРЕМНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВОВ**

Специальность 02.00.04 «Физическая химия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Челябинск – 2020

Работа выполнена на кафедре «Техника и технологии производства материалов» филиала ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» г. Златоуст.

Научный руководитель – Еремяшев Вячеслав Евгеньевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Техника и технологии производства материалов» филиала ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»

Официальные оппоненты: Бамбуров Виталий Григорьевич – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН;  
Исаков Андрей Владимирович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Ведущая организация – ФГБУН «Институт металлургии» Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится 28 октября 2020 в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04, созданного на базе ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд.1001

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» и на сайте: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/lebedev-aleksey-sergeevich>.

Отзывы и замечания по автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета. Факс: +7(315)267-91-23, e-mail: [morozovsi@susu.ru](mailto:morozovsi@susu.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук, доцент



Морозов С.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Уникальные свойства карбида кремния в виде ультрадисперсных порошков обуславливают его широкое применение в качестве различных наполнителей и модификаторов сплавов, керамических и металлокерамических материалов, защитных покрытий. В настоящее время практически весь ультрадисперсный порошок карбида кремния получают из модификации  $\alpha$ -SiC по многостадийной технологии методом Ачесона. Текущая тенденция развития технологий синтеза SiC направлена на получение порошков карбида кремния 3C-SiC( $\beta$ ) модификации, обладающей более привлекательными характеристиками. Сдерживающим фактором широкого применения данной модификации карбида кремния 3C-SiC является отсутствие недорогих и эффективных технологий синтеза материала заданной чистоты и гранулометрического состава. Данный аспект определяет актуальность исследований, направленных на разработку и апробирование эффективных технологий получения ультрадисперсных порошков карбида кремния 3C-SiC( $\beta$ ) модификации.

### Цель и задачи исследования

Целью работы является создание простой и эффективной технологии карботермического синтеза карбида кремния 3C-SiC модификации заданной чистоты и гранулометрического состава в печах, работающих без защитной атмосферы, а также практическое апробирование возможности применения полученного материала в качестве армирующей добавки в сплавах и композитных материалах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработка технологии карботермического синтеза карбида кремния в печах, работающих в атмосфере воздуха.
- экспериментальное определение эффективных параметров синтеза и соотношений исходных компонентов, обеспечивающих максимальный выход карбида кремния после синтеза.
- изучение состава, структуры и физических свойств синтезированного карбида кремния в зависимости от полученных расчетных параметров.
- моделирование процессов в системе Si–O–C для температур 1400–1700 °С, теоретическое определение эффективных температур и соотношений, обеспечивающих максимальный выход карбида кремния.
- определение возможности получения керамики на основе полученного SiC, а также возможность введения полученного материала в сплавы в качестве армирующей добавки.

### Научная новизна работы

Впервые в условиях защитной атмосферы, создаваемой продуктами реакции, получен волокнистый материал структурно соответствующий 3C-SiC модификации карбида кремния. Полученные данные об объемах и составе газооб-

разных продуктов, образующихся в ходе реакции, позволяют создавать в реакторе защитную атмосферу для проведения синтеза.

Впервые установлены параметры синтеза карбида кремния в ректорах с автономной защитной атмосферой и получено их теоретическое подтверждение. Подобранные соотношения, гранулометрический состав исходных реагентов позволяют исключить операцию химической очистки карбида кремния. Полученные данные позволяют разрабатывать технологии низкотемпературного карботермического синтеза карбида кремния.

### **Практическая значимость работы**

В работе проведены исследования по определению влияния соотношений исходных компонентов, температуры и времени синтеза на количество получаемого карбида кремния и объёма образующихся газообразных продуктов. Полученные экспериментальные данные согласуются с термодинамическим моделированием, что позволяет на их основе разработать промышленную технологию производства SiC с максимально возможным выходом конечного продукта. Полученный карбид кремния имеет уникальную волокнистую структуру, обладающую развитой поверхностью, что позволяет использовать его в качестве наполнителя для синтеза керамических и металлокерамических материалов. Синтезированные образцы металломатричных композитов на основе Mg и Al с использованием полученного карбида кремния, имеют более высокую микротвердость и механические характеристики относительно матричного сплава и могут найти применение в машиностроении.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- технология получения ультрадисперсного  $\beta$ -карбида кремния в печах, работающих без защитной атмосферы;
- технологические параметры процесса синтеза ультрадисперсных порошков карбида кремния 3C-SiC( $\beta$ ) модификации, гранулометрический состав и соотношение исходных компонентов;
- результаты моделирования в системе Si–O–C для температур 1400–1700 °C в открытых системах;
- результаты получения керамики и металломатричных композитов, армированных добавками на основе ультрадисперсных порошков карбида кремния 3C-SiC( $\beta$ ) модификации.

### **Апробация работы**

Материалы, полученные при выполнении исследований неоднократно докладывались на Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2009 г., 2010 г., Екатеринбург, 2014 г.), Всероссийском минералогическом семинаре «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона» (Сыктывкар, 2010 г.), XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010 г.), Всероссийском

совещании «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья (Миасс, 2011 г.), XVIII международном совещании «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» (Екатеринбург, 2014), Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2018).

### **Личный вклад**

Результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором самостоятельно. Автором проводились эксперименты по синтезу карбида кремния и определению технологических параметров процесса, а также автор принимал участие в синтезе композиционных материалов на основе полученного материала и проведении анализов на всех этапах исследований. Обсуждение и интерпретация экспериментальных и теоретических данных проводились совместно с научным руководителем, а также с соавторами публикаций.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Обоснованность и достоверность результатов исследования определяется использованием современных аттестованных методик и поверенных средств измерений. Полученные в работе результаты демонстрируют хорошее согласие с результатами экспериментов других исследователей и не противоречат современным теоретическим представлениям.

### **Финансовая поддержка**

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № 11.9643.2017/8.9) и при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН № 18-10-5-16 «Создание керамических и металлокерамических композитов на основе ультрадисперсного карбида кремния».

### **Объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, раскрывающих основное содержание работы, заключения и списка литературы из 118 наименований, изложена на 121 страницах машинописного текста и содержит 77 рисунков 22 таблицы.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук В.Е. Еремышеву, член-корреспонденту РАН В.Н. Анфилову (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН) и кандидату технических наук Р.Ш. Насырову (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН) за постоянное и заинтересованное участие в работе, всестороннюю помощь и ценные рекомендации. Автор признателен доктору химических наук Ю.П. Зайкову и кандидату химических наук А.В. Суздальцеву (ИВТЭ УрО РАН), доктору химических наук Е.А. Трофимову (ЮУрГУ (НИУ)), ген. дирек-

тору ООО «СОМЗ» И.Г. Иртегову, главному технологу ООО «СОМЗ» А.И. Иртегову, доктору технических наук профессору С.Ю. Хрипченко (ПГНИУ). Проведение аналитических исследований было осуществлено при всесторонней помощи кандидата геол.-мин. наук И.А. Блинова, кандидата геол.-мин. наук П.В. Хворова (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), руководителя Южно-Уральского ЦКП доктора геол.-мин. В.Н. Удачина, руководителя ЦКП «Состав вещества» доктора химических наук М.В. Ананьева (ИВТЭ УрО РАН) и сотрудников лаборатории экспериментальной минералогии и синтеза минералов Имин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен литературный обзор и данные предшествующих исследований свойств и промышленных методов синтеза карбида кремния основных поли типов. Кремния карбид (карборунд) SiC, один из важнейших применяемых в технике карбидов, существует в двух основных кристаллических модификациях: кубической  $\beta$ -SiC, стабильной приблизительно до 2000 °С, и гексагональной  $\alpha$ -SiC, стабильной как при более низких, так и более высоких температурах. Кубическая модификация имеет одну единственную кристаллическую форму, обладающую алмазоподобной элементарной ячейкой с периодом  $a = 4.3596 \text{ \AA}$ . Гексагональная модификация имеет большое число форм (около 20), различающихся параметрами элементарной ячейки (рис. 1) [1].

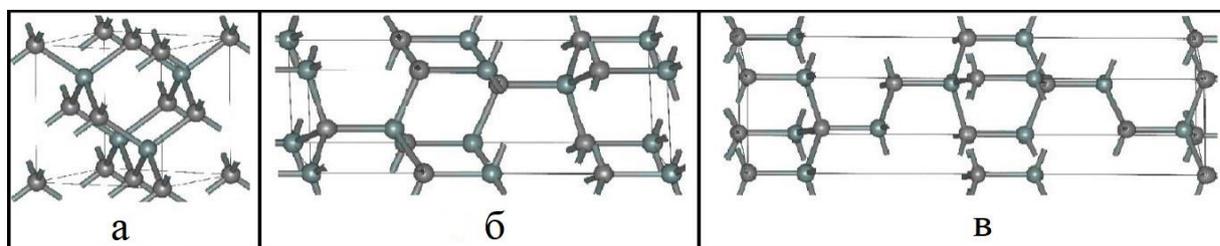


Рис. 1. Положения атомов Si и C в элементарной ячейке карбида кремния в плоскости (1120): а – 3С-SiC; б – 4Н-SiC; в – 6Н-SiC

Существующие методы синтеза карбида кремния в промышленном количестве основанные на методе Ачесона и его модификациях [2–4]. Такие способы являются низкочастотными, не требуют создания высокотехнологичного оборудования и позволяют получать большие объемы конечного продукта с использованием распространенных исходных компонентов. Это является причиной их массового использования для производства абразивного и огнеупорного карбида кремния. Однако эти методы имеют ряд недостатков: сильное загрязнение получаемого SiC, малый выход готового продукта после синтеза, неконтролируемое формообразование кристаллов, неоднородность гранулометрического состава и невозможность получения порошков SiC субмикронной и наноразмерной дисперсности.

В связи с разработкой новых композитных материалов и развитием технологий их получения все больший интерес возникает к карбиду кремния 3C-SiC модификации с субмикронными размерами частиц [7]. Существующий метод синтеза данной разновидности карбида кремния основан на конденсации кристаллов из газовой фазы на подложке с заданным направлением роста [5, 6]. Это позволяет получать материал высокой чистоты со структурой, соответствующей 3C-SiC модификации. Недостатком данного метода является малый объем получаемого материала, сложность оборудования и технологии получения.

Для промышленного использования карбида кремния 3C-SiC модификации в качестве наполнителя для керамики [8, 9] или легирующего компонента при выплавке металлов [10] необходима разработка более простых и эффективных технологии его синтеза. Одним из вариантов такого синтеза является метод карботермического синтеза в условиях инертной атмосферы. Проведенные работы по реализации этого метода [11] выявили возможность снизить температуру процесса синтеза карбида кремния до 1400–1700 °С и получать 3C-SiC модификацию в защитной атмосфере, состоящей из Ar или смеси газов, образующейся в процессе синтеза карбида кремния. Однако это требует более сложного оборудования, необходимого для этого создания герметичной системы для синтеза.

Одним из вариантов создания таких условий является конструирование реакторов, обеспечивающих динамическую защиту зоны реакции от атмосферного кислорода за счет смеси газов в избытке образующейся при взаимодействии компонентов. Разработка конструкции такого реактора, его апробирования для синтеза карбида кремния 3C-SiC модификации и определение оптимальных условий его синтеза, а также использование полученного карбида кремния для создания композитных материалов определили основное содержание проведенного исследования.

**Во второй главе** приведено описание применяемых в работе аппаратуры, материалов для синтеза, методики расчетов и анализов, а также конструкция реактора, разработанного и апробированного для синтеза карбида кремния 3C-SiC модификации в автономной защитной атмосфере.

В соответствии с предлагаемой методикой карботермический синтез порошка SiC проводится в графитовой части реактора при температуре до 1700 °С с заданным исходным соотношением графита и кварца. Схема реактора для реализации данного метода синтеза представлена на рис. 2. В качестве инертного материала, перекрывающего защитный слой графита, применяются порошки маршалита с содержанием SiO<sub>2</sub> около 98 мас. % и кварца производства ОАО «Кыштымский ГОК» с фракцией < 100 мкм. В процессе синтеза в соответствии с реализованной методикой внутри реактора за счет самоорганизующейся атмосферы CO–SiO создается избыточное давление газов и постоянно поддерживаются восстановительные условия. Данная смесь газов медленно удаляется в атмосферу, диффундируя через слои графита и добавленного инертного мате-

риала. Использование инертного керамического порошка и защитного слоя графита предотвращает возможное проникновение атмосферного кислорода во внутренний объем внешнего тигля. В этих условиях не происходит окисление графитового тигля и синтезируемого карбида кремния, и защитный слой графита, перекрывающий графитовый тигель, практически не выгорает.

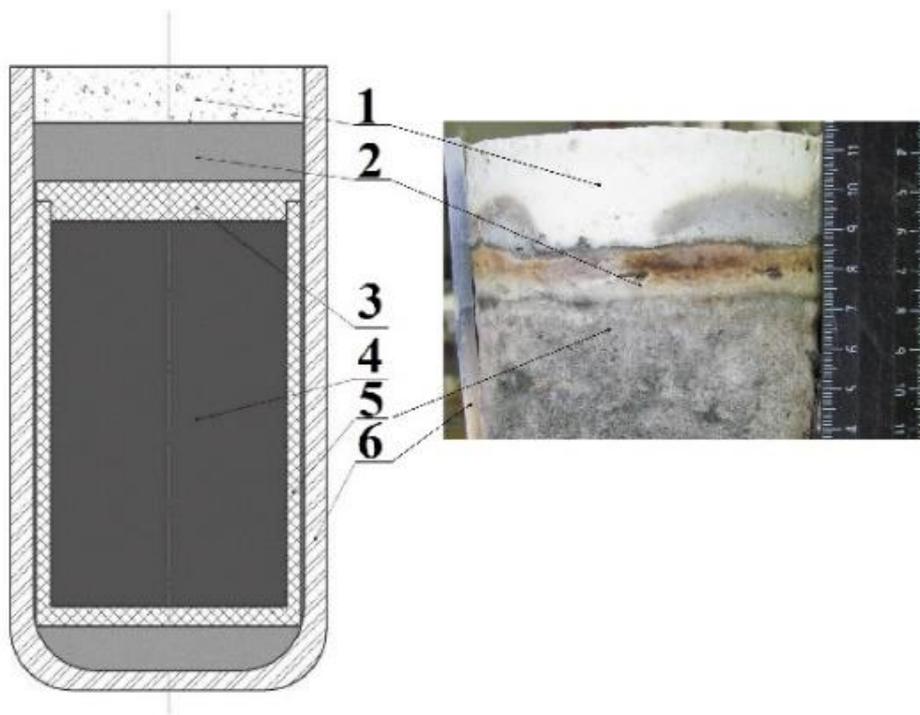


Рис. 2. Схема реактора и его фотография после синтеза: 1– инертный керамический порошок; 2– защитный слой графита; 3 – крышка из графита; 4 – реакционная смесь; 5 – графитовый тигель; 6 – тигель из  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Предложена конструкция реактора, позволяющего вести синтез карбида кремния в печах, работающих в атмосфере воздуха. В данном исследовании нагрев реактора до выбранных температур проводилось в печи ТК.15-1750.1Ф (ООО «Термокерамика»), оснащенной хромлантановыми нагревателями с рабочей температурой до  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  и объемом рабочей камеры 15 литров.

Для удаления избыточного углерода после синтеза осуществляется отжиг полученного материала в лодочках из кварцевого стекла в электропечи при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 40 часов. Для удаления остаточного кремнезема реакционная смесь кипятится в концентрированной плавиковой кислоте. Получаемый порошок  $\text{SiC}$ , содержащий незначительные примеси  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ti}$ , имеет волокнистую структуру с диаметром волокон до 100 нм и сконцентрирован в агломераты с размером до 70 мкм.

Экспериментальный подбор температуры и отношения  $\text{C/SiO}$  и оценка эффективности синтеза в данном реакторе производилась по содержанию в материале свободного кремнезема и углерода после синтеза. Для оценки влияния защитной атмосферы на структуру и политип карбида кремния часть экспери-

ментов по синтезу производилась в защитной атмосфере Ar с использованием установки на основе лабораторной печи сопротивления «ЛУН» с рабочей температурой до 2200 °С.

В качестве углеродного сырья применялся природный графит месторождения «Тайгинский карьер» (Челябинская область), представленный кристаллическими чешуйками размером около 1 мм с очень низким содержанием других минеральных включений. В качестве сырья SiO<sub>2</sub> в работе были использованы кварцевые концентраты марки RQ-4К и RQ-2КР производства ОАО «Кыштымский ГОК» (Челябинская область), которые идут на производство особо чистого кварцевого сырья. Содержание примесей в исходных материалах приведено в табл. 1.

Для оценки количества газовой фазы, образующейся в ходе синтеза карбида кремния, применялся весовой метод. Количественная оценка фазового состава исходных и синтезированных материалов и изучения структурных особенностей получаемого карбида кремния производилась методом рентгенофазового анализа (дифрактометр SHIMADZU XRD-6000, Shimadzu, Япония). Для определения модификация получаемого карбида кремния и качественной оценки фазового состава исходных материалов и синтезированных образцов применялся метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр RMS 320 LabRam JobinYvon, Horiba-JobinYvon, Франция). Электронно-микроскопические исследования поверхности синтезируемого карбида кремния были выполнены на растровом электронном микроскопе TescanVega 3 Sbu (Oxford Instruments, Великобритания). Были получены электронные изображения поверхности образцов и выбранных срезов, позволяющие установить размеры и структуру частиц синтезированного карбида кремния.

Таблица 1

Содержание примесей в исходных материалах, ppm

Материал	Al	B	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti
Кварц RQ-2КР	4,8	0,09	0,37	<0,01	0,6	0,02	0,009	2,6
RQ-4К	2	0,2	5	0,3	3	8	0,3	3
Графит ГК-3	0,47	<0,001	0,05	0,03	0,70	0,12	0,005	0,02
Графит ГК-3 очищ.	0,02	<0,001	0,004	0,0003	0,005	0,016	<0,0001	0,003

Моделирование выполнено с помощью блока Equilibrium программного пакета FactSage (версия 7.0) производства Thermfact (Канада) и GTT Technologies (Германия) [12–14] и данных баз SGPS и FToxid. Были использованы данные для графита, алмаза, расплавленного углерода, твёрдого и жидкого кремния, α-SiC и β-SiC, двадцати шести возможных компонентов газовой фазы и восьми кристаллических модификаций оксида кремния и оксидного (шлакового) расплава, а также параметр уравнения Редлиха – Кистера из работы [15], характеризующий расплав кремния и углерода. В процессе проведённых расчётов учитывалась возможность появления в системе газовой фазы и жидких кремния, углерода и оксида кремния. Общее давление в системе принималось равным 1 бар. Полученные расчетные данные были использованы для определения опти-

мальных температур синтеза и состава исходных компонентов в экспериментах по синтезу карбида кремния 3C-SiC модификации.

**В третьей главе** изложены результаты проведенных экспериментов по апробированию предложенной модели ректора и метода синтеза карбида кремния. В ходе проведенных пробных опытов установлено, что карботермический синтез карбида кремния протекает в две стадии. На первой стадии происходит восстановление кремнезема с образованием газообразного монооксида кремния.



В процессе испарения кремнезема в форме SiO обломочные зерна кварца приобретают округлую форму (рис. 3).

На второй стадии монооксид кремния взаимодействует с зернами графита, которые постепенно замещаются карбидом кремния от периферии к центру (рис. 4):

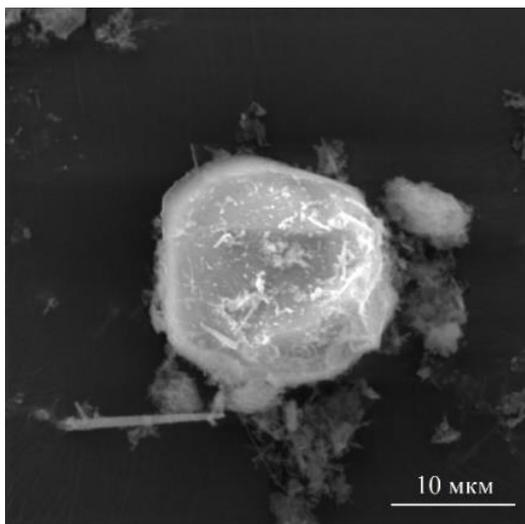


Рис. 3. Микрофотография округлого остаточного зерна кварца

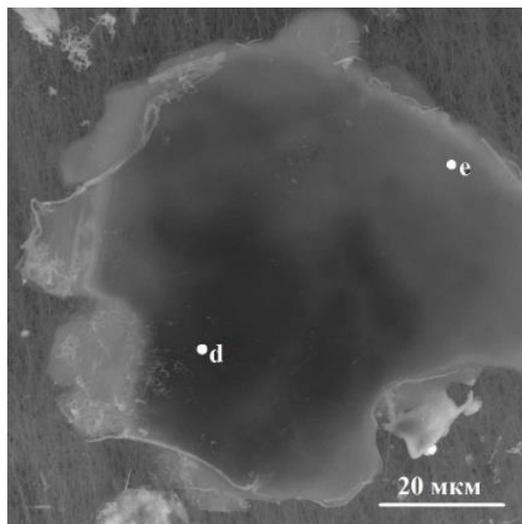


Рис. 4. Микрофотография частично замещенного зерна графита

Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент с использованием в качестве источника углерода древесный уголь с фракцией  $\sim 0,063$  мкм. При изучении материала после синтеза установлено наличие углеродного каркаса с замещением карбидом кремния (рис. 5). Это свидетельствует о правильности предположения о процессе синтеза, протекающего в соответствии с уравнениями 1 и 2 в две стадии.

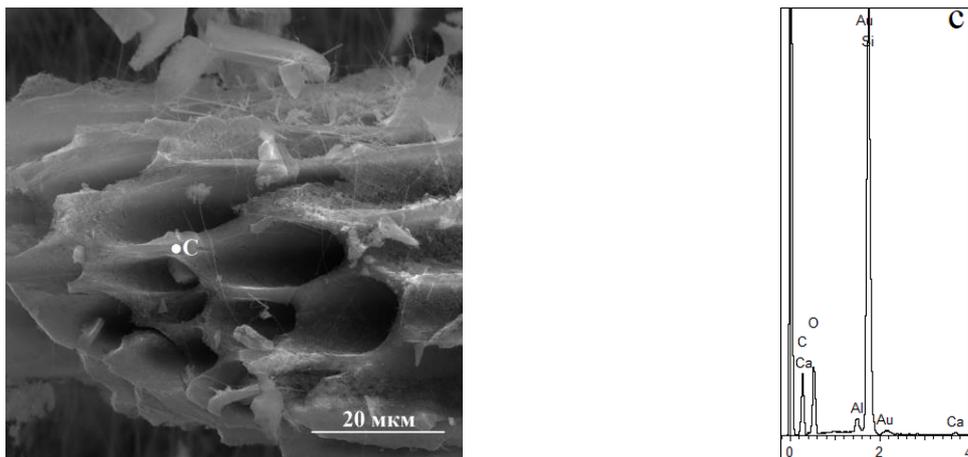


Рис. 5. Остаточный каркас древесного угля с частичным замещением карбидом кремния (с) (напыление золотом)

Проведенные эксперименты показали, что при соотношении углерода к кварцу, близкому к стехиометрическому, в полученном материале остается непрореагировавший  $\text{SiO}_2$ . Удаление остаточного  $\text{SiO}_2$  требует проведения сложных технологических операций.

Для подбора отношения  $\text{C}/\text{SiO}_2$  в исходной шихте, при которых наблюдаются минимальные остатки свободного кремнезема и углерода, были проведены серии опытов по синтезу карбида кремния предложенным способом при температурах 1600, 1650 и 1700 °С с разным временем выдержки тигля в печи (от одного до десяти часов) и соотношением компонентов в исходной шихте  $\text{C}/(\text{SiO}_2+\text{C})$ , равным 0,375; 0,5; 0,6; 0,66 и 0,71. По результатам исследования полученных образцов установлено, что при соотношении  $\text{C}/(\text{SiO}_2+\text{C}) \geq 0,5$  эффективное время выдержки составляет 4 часа. При меньшем времени выдержки или соотношении  $\text{C}/(\text{SiO}_2+\text{C}) \leq 0,375$  в полученных образцах наблюдается остаточный кремнезём. Получаемый по данной методике карбид кремния, после удаления избыточного углерода, имеет волокнистую структуру с диаметром волокон около 100 нм (рис. 6) сконцентрированную в агломераты с размером до 70 мкм (рис. 7).

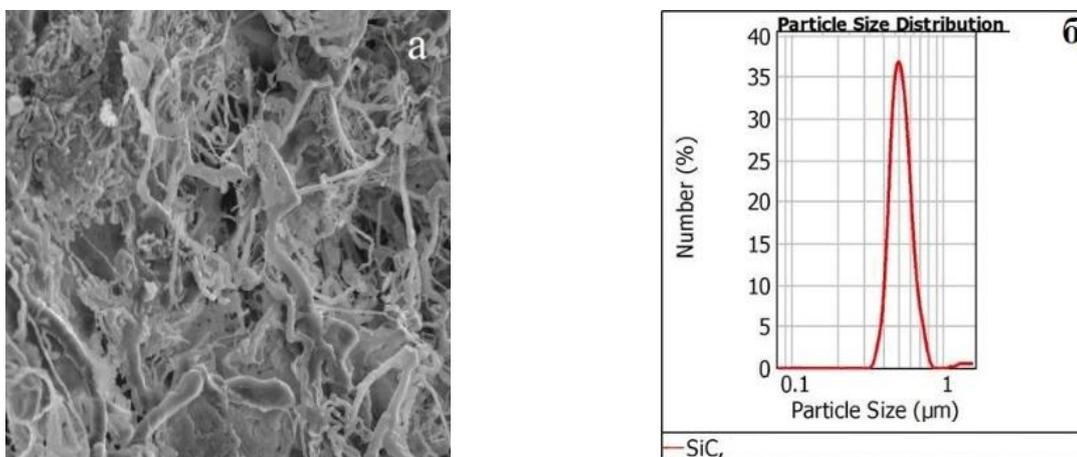


Рис. 6. Волокна карбида кремния (а) с распределением размеров (б)

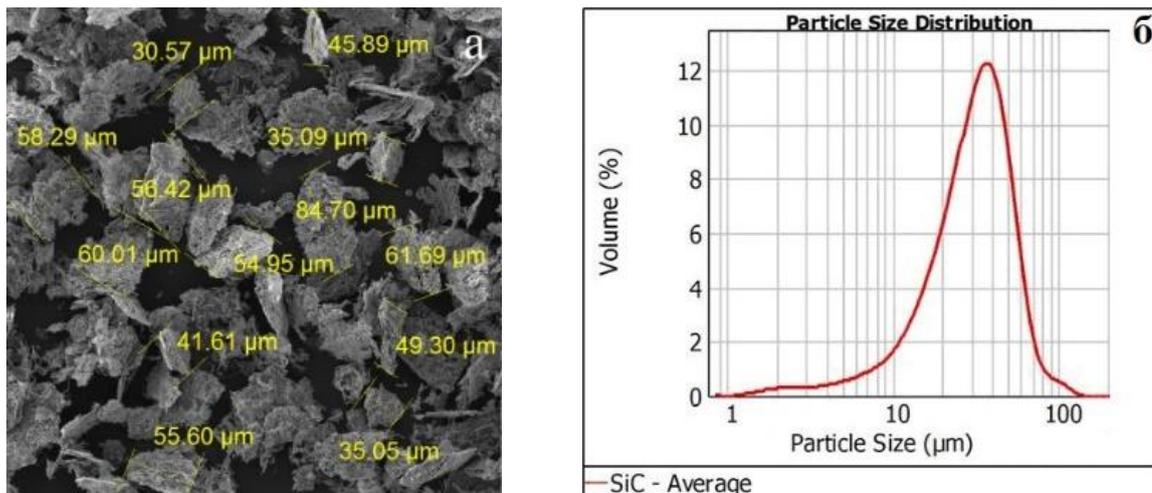


Рис. 7. Агломераты волокнистого карбида кремния (а) и размера агломератов (б)

При сопоставлении спектров комбинационного рассеяния (КР) полученного карбида кремния и  $\alpha$ -SiC марки Saint-Gobain со спектрами КР игольчатого карбида кремния, описанного в работе [8], установлено, что полученный карбид в основном представленного  $\beta$ -модификацией. По результатам сравнения дифрактограмм синтезированного материала и карбида кремния разных политипов можно утверждать, что в ряде опытов удалось получить достаточно чистую кубическую модификацию карбида кремния (рис. 8).

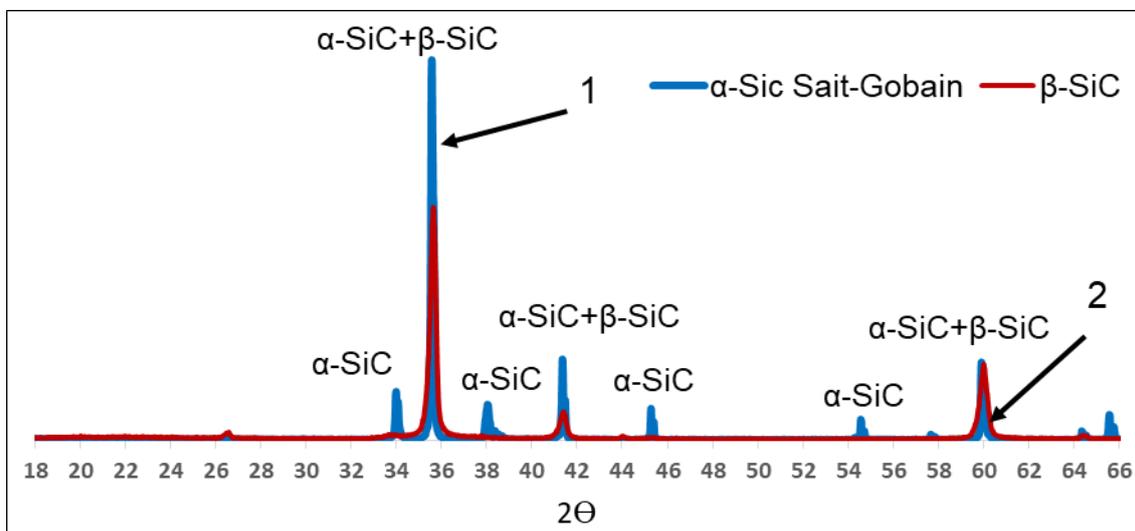


Рис. 8. Дифрактограммы  $\alpha$  (1) и  $\beta$  (2) модификаций SiC

Практическая реализация синтеза карбида кремния по предложенной методике и его совершенствование требует теоретических расчетов в части анализа фазовых равновесий в системе Si–C–O и подбора соотношения компонентов исходной шихты и оптимальной температуры проведения синтеза, направленных на максимизацию выхода SiC. **В четвертой главе** приведены результаты

термодинамического моделирования процесса карботермического синтеза в открытой системе при условиях, соответствующих предлагаемой методике.

На рис. 9 приведено сопоставление полученных фазовых диаграмм системы Si–O–C для сечения C–SiO<sub>2</sub> с результатами ранее выполненных расчетов состояния системы Si–C при давлениях 0,1 МПа (I) и 10 МПа (II). Сравнение диаграмм указывает на принципиальную возможность низкотемпературного синтеза карбида кремния в кислородсодержащей системе.

Изотермические разрезы фазовой диаграммы Si–C–O (рис. 10), рассчитанные для температур 1400–1700 °С, указывают на то, что в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры проведения процесса его равновесными продуктами могут быть различные соотношения карбид кремния, газовая фаза, оставшиеся оксид кремния, углерод и образующий при высоких температурах оксидный расплав. На диаграммах показаны фазовые области, соответствующие разным сочетаниям этих фаз.

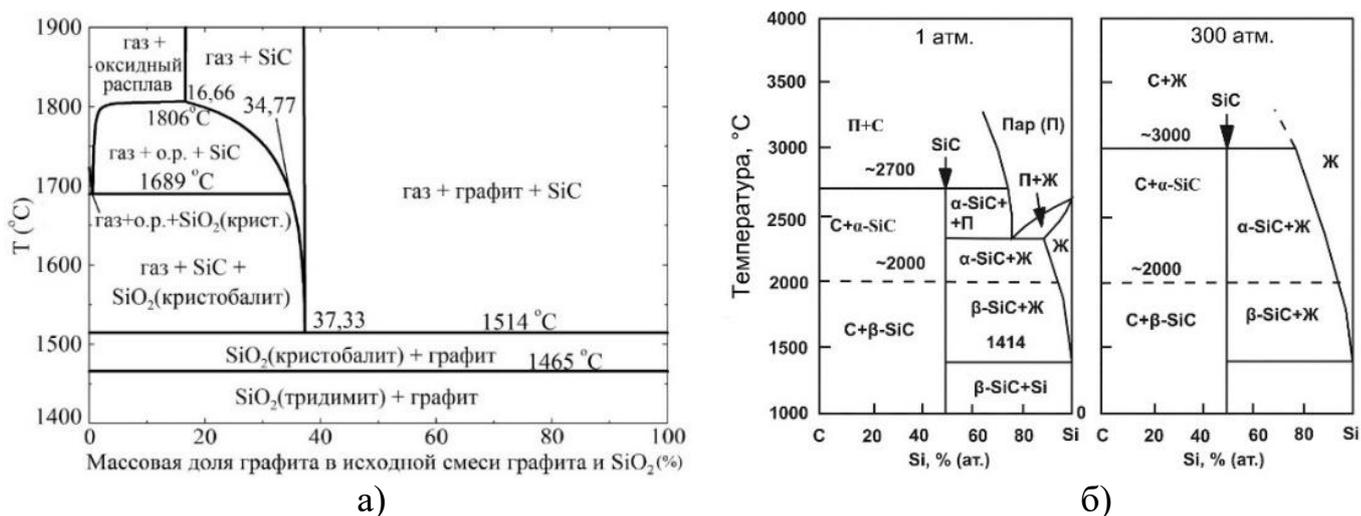


Рис. 9. Фазовая диаграмма состояния Si-C: а– расчётный вариант, б– диаграмма из [17, 18]

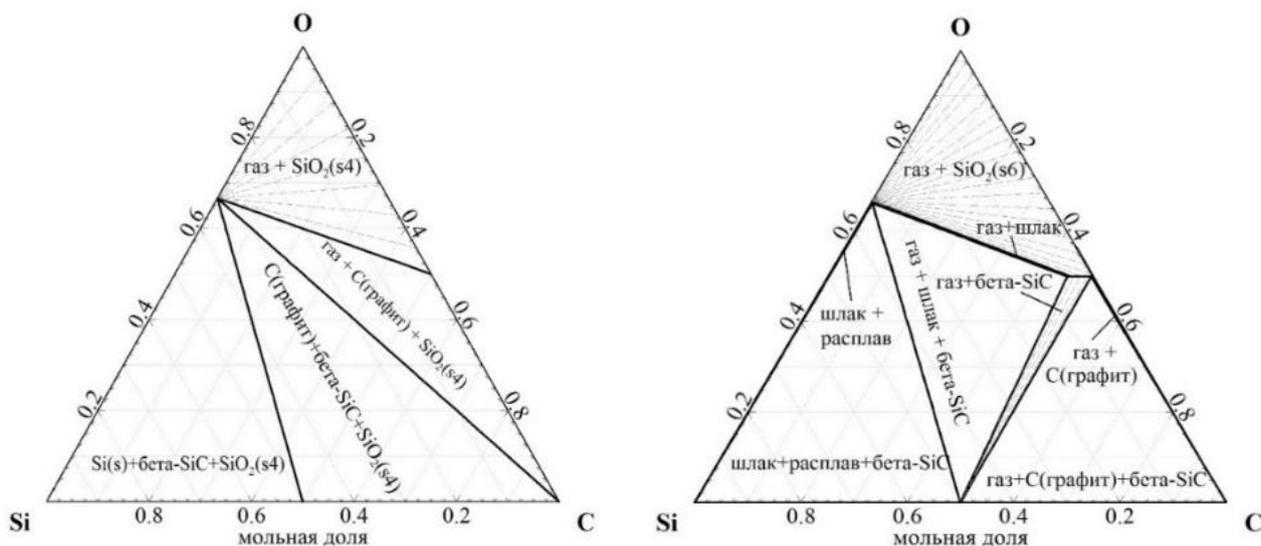


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Si–C–O при T = 1400 °С (левый) и T = 1700 °С (правый)

На рис. 11 представлены результаты моделирования соотношений масс равновесных фаз в зависимости от температуры для процессов, происходящих на разрезе C–SiO<sub>2</sub> системы Si–C–O для соотношений масс исходных углерода и оксида кремния C/SiO<sub>2</sub>, равных 1:1 и 1:2. Расчет показывает, что при отношениях C/SiO<sub>2</sub>, выходящих за эти пределы, синтез карбида кремния проходит не оптимальным образом вследствие большого остаточного содержания одного из исходных компонентов.

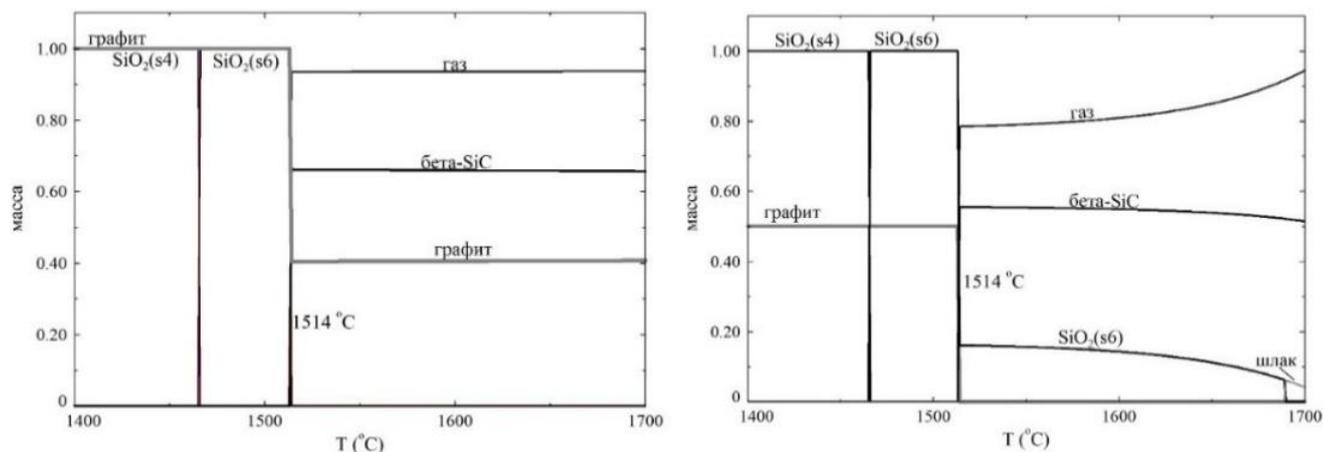


Рис. 11. Результаты моделирования соотношений масс для исходного отношения масс C/SiO<sub>2</sub>=1:1 (левый) и C/SiO<sub>2</sub>=1:2 (правый)

Анализ полученных при моделировании данных позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие графита и оксида кремния в форме кристобалита с образованием карбида кремния в сечении C–SiO<sub>2</sub> может происходить при температурах только выше 1514 °С, и образование β-SiC более вероятно, чем образование его α модификации. В целом, в системе Si–C–O процессы, сопровождающиеся образованием карбида кремния, могут происходить и при более низких чем 1514 °С температурах, однако только при соотношениях компонентов, которые лежат вне интересующего нас сечения.

Также было показано, что в составе образующейся газовой фазы преобладает угарный газ, а пары других кремний- и углеродсодержащих веществ присутствуют в небольшом количестве. Очевидно, что при соотношении C/(C+SiO<sub>2</sub>) = 0,5 часть углерода является избыточной. Однако этот избыток углерода в соответствии с предлагаемой методикой обеспечивает стабильное образование газовой фазы, необходимой для создания и поддержания защитной атмосферы в зоне синтеза. При исходном отношении масс графита и оксида кремния, равном стехиометрическому C/(C+SiO<sub>2</sub>) = 0,373, равновесными фазами должны быть только карбид кремния и газовая фаза. Однако в реальных условиях вследствие неравномерности распределения компонентов в исходной смеси это может привести к формированию зон, в которых восстановление оксида кремния будет происходить не полностью. При более низком соотношении C/(C+SiO<sub>2</sub>) = 0,33 недостаток углерода приводит к сохранению непрореа-

гировавшего оксида кремния и падению доли синтезируемого карбида кремния, которое особенно выражено при температурах выше 1600 °С.

Таким образом, в результате моделирования фазовых равновесий в системе Si–C–O и теоретического подбора оптимальных условий с целью увеличения выхода годного продукта  $\beta$ -SiC при применении методики карботермического синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой установлено, что оптимальное значение температуры синтеза соответствует диапазону 1514–1600 °С при отношении массы углерода к массе углерода и оксида кремния от 0,373 до 0,5. Избыточный углерод обеспечивает стабильное образование газовой фазы, что является необходимым для создания и поддержания автономной защитной атмосферы в зоне синтеза при реализации предлагаемой методики.

**В пятой главе** приведено описание экспериментов по синтезу керамики на основе карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой. А также применение полученного волокнистого карбида кремния в качестве армирующей добавки в сплавы магния и алюминия.

Для подтверждения возможности получения самосвязанной керамики непосредственно в процессе синтеза карбида кремния были проведены эксперименты с прессованием исходной шихты с последующим синтезом в реакторах с автономной защитной атмосферой.

Для этого были проведены эксперименты с разным содержанием углерода в исходной смеси с использованием. Технология проведения процесса синтеза самосвязанной керамики аналогична технологии синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой, описанной ранее. Полученные образцы керамики на основе чистых исходных материалов не обладают достаточной прочностью. Это связано с наличием воздуха в шихте, который во время синтеза приводит к образованию большого количества трещин.

Что бы повысить прочность получаемой керамики было предложено использовать маршалит в качестве источника SiO<sub>2</sub> и комбинированного уплотнения смеси. Состав природного маршалита: 98 мас. % SiO<sub>2</sub> и  $\approx$ 2 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Присутствующий в маршалите оксид алюминия при температуре синтеза карбида кремния вступит в реакцию с SiO<sub>2</sub> с образованием стеклофазы, что в свою очередь дополнительно свяжет образующуюся керамику. Комбинированное вибрационное уплотнение с последующим прессованием смеси позволит более полно удалить воздух и уменьшить количество трещин в спрессованном блоке.

Проведенные эксперименты показали, что при использовании маршалита и комбинированного уплотнения возможно получать керамику с пористостью до 30 %. Самая прочная керамика бала получена при соотношении C/SiO<sub>2</sub>=2/1.

Введения упрочняющих частиц в металломатричные композиты на основе легких металлов применяют два способа: твердофазный и жидкофазный. Введение полученного карбида кремния в сплавы магния и алюминия в данном исследовании было выполнено жидкофазным способом: внесение и замешивание частиц карбида кремния в матричный сплав, находящийся под слоем флюса,

препятствующему окислению расплава. Подготовленная смесь загружалась в стальной тигель и перекрывалась сверху флюсом. Тигель помещался в электропечь и выдерживался в течении часа при температуре 700°C (Mg) при температуре 750–760 °C (Al).

Получение композитов Al-SiC также осуществляли без солевого флюса в условиях индукционного перемешивания реакционной смеси. Предварительно расплавленный алюминий марки АВЧ (ГОСТ 11070–74) заливали в нагретый стальной тигель с защитным покрытием и размещали в МГД-перемешивателе с независимо регулируемым полоидальным и тороидальным движениями. В объем алюминия вводили алюминиевые капсулы с карбидом SiC и выдерживали в течение 15 мин при температуре 780–820 °C. Охлаждение полученного расплава осуществляли при помощи водяного холодильника, контактирующего с дном тигля.

Проведенные исследования поверхности полученного металломатричного композита на основе чистого Mg (рис. 12) показывают возможность равномерного распределения SiC в сплаве (точки с, d на рис. 12 б). Также в образце присутствуют поры (точка e на рис. 12а, 12б) связанные с неполным сплавлением материала.

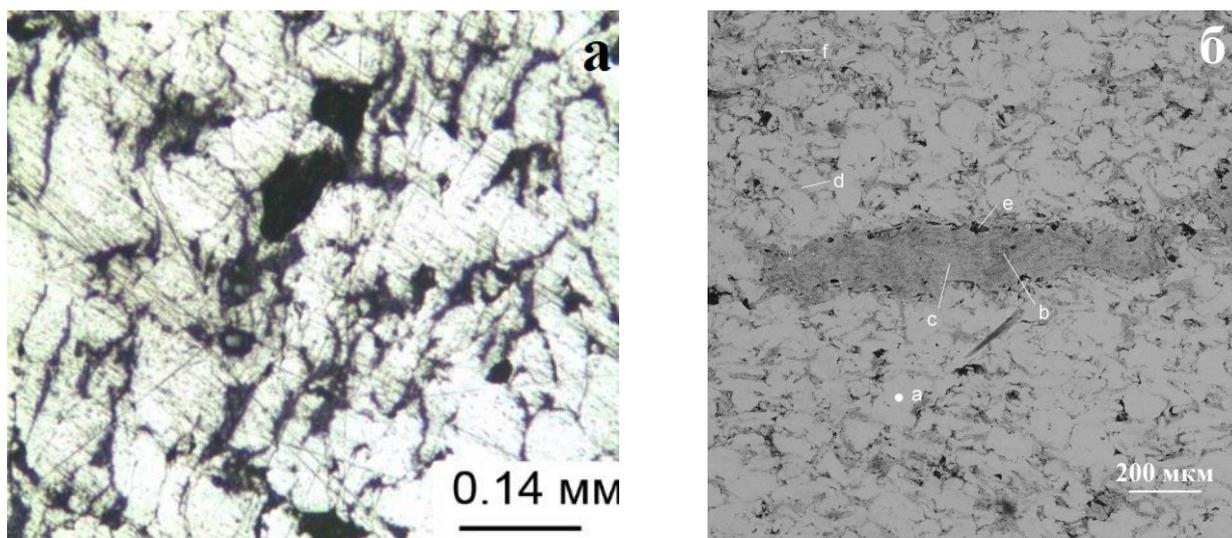


Рис. 12. Микрофотографии (а) и SEM изображение (б) полированной поверхности образцов состава Mg+10 % SiC

Для определения влияния количества SiC на изменения размера зерна и механических свойств матричного магниевого сплава была поставлена серия экспериментов по введению в расплав заданного количества (0.5, 1, 3, 5 и 10 мас. %) карбида кремния с использованием в качестве матричной основы сплава марки МЛ5ПЧ. На рис. 13 и 14 приведены изображения излома образцов, полученные методом SEM. На поверхности выявлены три структурные составляющие: Mg<sub>17</sub>Al<sub>11</sub> в форме пластин или зерен белого цвета, зерна Mg округлой формы матово-серого цвета и Mg<sub>2</sub>Si в виде линейных образований разветвленной формы светлого цвета. При сравнении полученных образцов со спла-

вом, не содержащим SiC, выявлено, что в зависимости от содержания внесенного карбида кремния значительное уменьшение размера зерна фазы Mg<sub>2</sub>Si и более равномерное ее распределение по объему образца. В соответствии с результатами измерения микротвердости поверхности всех исследуемых образцов (рис. 15) наблюдается однозначный рост твердости сплава при увеличении содержания карбида кремния.

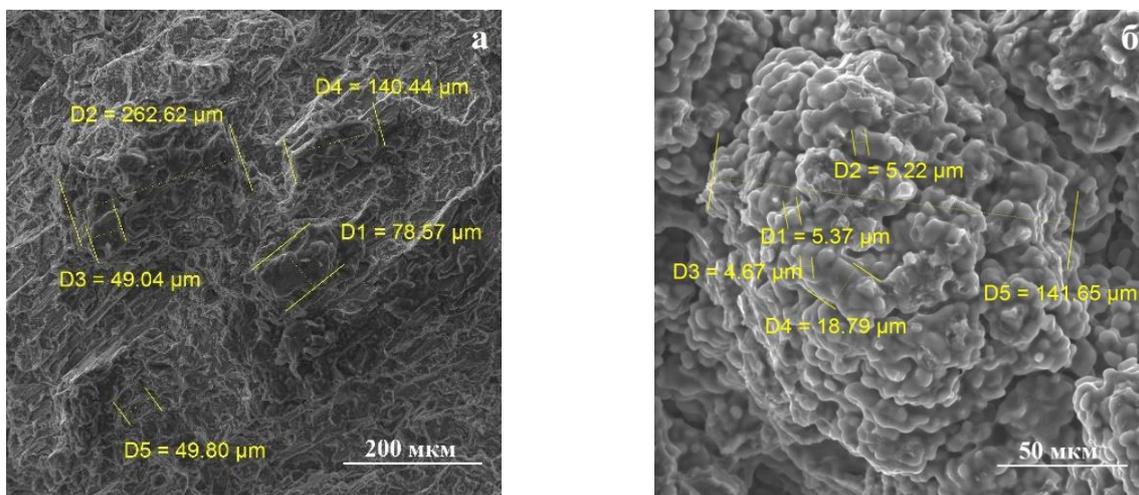


Рис. 13. Поверхность исходного МЛ15ПЧ (а) и 0,5 мас % SiC (б)

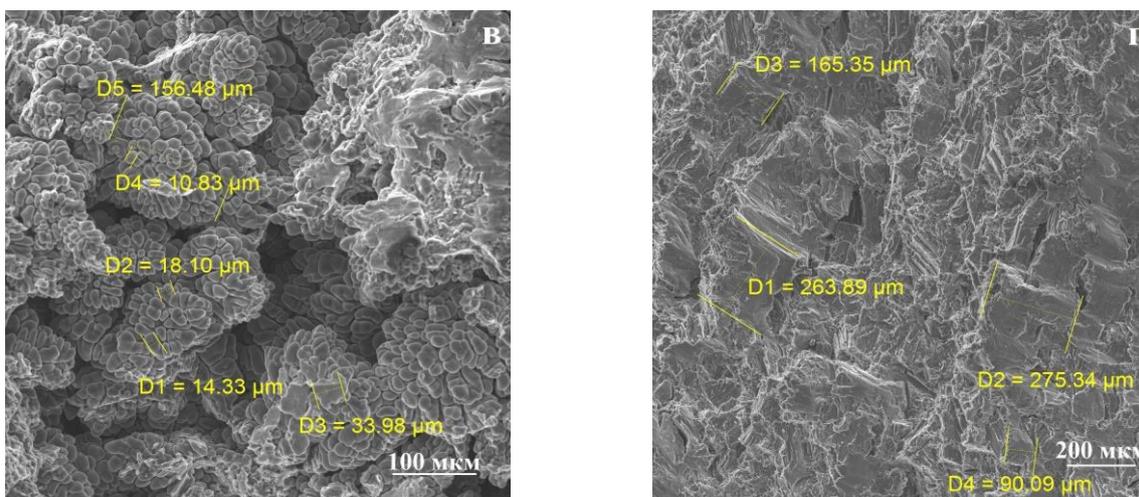


Рис. 14. Поверхность образца МЛ15ПЧ содержанием SiC 3 масс % (в) и 5 масс % (г)

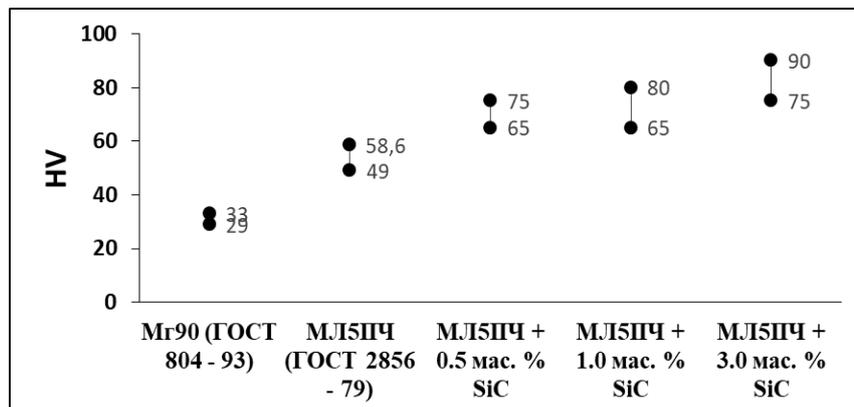


Рис. 15. Результаты измерения микротвердости поверхности образцов МЛ15ПЧ с разным содержанием SiC по методу Виккерса

Данные, приведенные табл. 2 позволяют сделать вывод о положительном влиянии введения синтезированного волокнистого  $3C-SiC$  и на другие механические свойства сплава МЛ5ПЧ.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов композитов состава МЛ5пч+SiC  
на растяжение/сжатие

Механические свойства	МЛ5ПЧ ГОСТ 2856-79	МЛ5ПЧ	SiC, мас. %			
			0,5	1	3	5
Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	160–235	180,70/ 309,22	146,68/ 372,11	68,45/ 358,0 5	55,76/ 321,25	213,01/ 372,52
Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	85–110	69,88/ 112,73	93,79/ 101,39	87,37/ 99,37	45,80/ 36,06	72,49/ 68,81
Степень деформации при разрушении, $\epsilon$	–	0,06/ 0,2	0,02/ 0,25	0,02/ 0,23	0,03/ 0,21	0,14/ 0,37
Относительное удлинение до разрушения ( $\sigma$ ), %	1–5	5,46/ 14,17	1,34/ 20,35	0,63/ 19,44	0,45/ 18,79	12,98/ 27,86

Модифицирование свойств композита Al–SiC наблюдается уже при введении в него ультрадисперсного SiC в количестве от 0,1–0,3 мас. %. Измеренные значения микротвердости композита при содержании карбида кремния 0.15–0,45 мас. % показали небольшие колебания значения этого параметра по поверхности образцов и в 2.5–3.0 раза превышают значение микротвердости чистого алюминия и в 1,5–2,5 раза – композита Al-SiC, полученного из микро-размерного порошка SiC шарообразной формы. Аналогичные результаты достигнуты при получении композитов Al–SiC в лабораторном реакторе с механическим перемешиванием.

Карты распределения Si и C в образце композита Al–SiC, полученного без солевого флюса в условиях индукционного перемешивания реакционной смеси, указывают на относительно однородное распределение SiC в композите. По содержанию кремния в алюминии и в солевом флюсе после экспериментов была оценена степень усвоения ультрадисперсного порошка SiC алюминием, которая составила 15–30 %.

Микротвердость композита Al–SiC, полученного с использованием механического перемешивания, оказалась наибольшей из всех полученных композитов данного состава (рис. 16). Одной из причин этого увеличения микротвердости может быть уменьшение размеров вкраплений SiC за счет растворения пленки остаточного SiO<sub>2</sub> в солевом флюсе при синтезе.

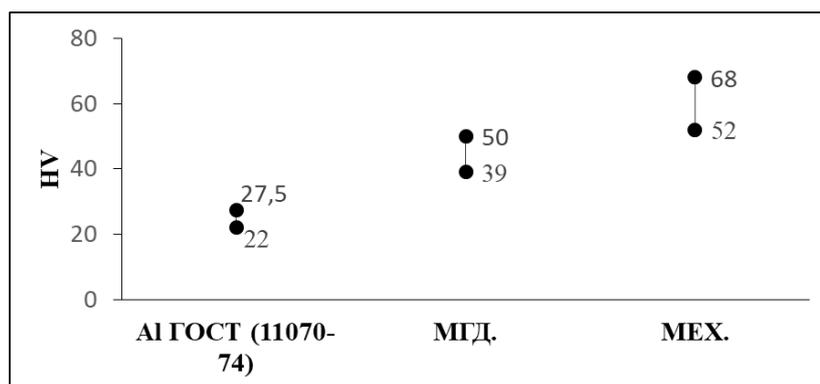


Рис. 16. Результаты измерения микротвердости поверхности образцов композита Al-SiC по методу Виккерса

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате опытно-конструкционных и методических работ разработана и апробирована конструкция реактора, позволяющего вести синтез карбида кремния при относительно невысоких температурах в автономной защитной атмосфере. Использование в процессе создания автономной защитной атмосферы инертного керамического порошка и защитного слоя графита позволяет исключить поступления атмосферного кислорода в тигель и предотвратить возможное окисление графитового тигля и синтезируемого карбида кремния.

2. С использованием предлагаемого реактора синтезированы образцы 3C-SiC модификации карбида кремния, представляющие собой агломераты размером до 70 мкм состоящие из волокон с диаметром  $\sim 100$  нм. По результатам серии опытов установлено влияние исходного состава компонентов, температуры синтеза, размера фракций исходных компонентов и состояния защитной атмосферы на размер получаемого карбида кремния и его политип.

3. С использованием в качестве компонентов шихты высокочистого концентрата кварца Кыштымского ГОКа и очищенного от минеральных примесей порошка графита Тайгинского месторождения подобраны оптимальные соотношения исходных материалов, обеспечивающие максимальный выход карбида кремния 3C-SiC модификации с содержанием примесей менее 0.01 мас. %.

4. В ходе выполненного термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе Si-O-C определены оптимальные теоретические температурные параметры и соотношения исходных компонентов, обеспечивающих максимальный выход конечного продукта. Установлена и обоснована необходимость избытка углерода в исходной шихте для обеспечения стабильного образования автономной защитной атмосферы в реакционном тигле.

5. Предложенная конструкция создания автономной защитной атмосферы в реакторе позволяет в процессе образования карбида кремния получать самосвязанную керамику. Использование маршалита в качестве источника SiO<sub>2</sub> с применением комбинированного уплотнения позволяет дополнительно упрочнить керамику на основе карбида кремния за счет образование стеклофаз.

6. Показана возможность практического применения полученного волокнистого 3C-SiC карбида кремния в качестве армирующей добавки в сплавы маг-

ния и алюминия. Получены металломатричные композиты, для которых в ходе проведённых испытаний установлено значительное увеличение микротвердости и других механических свойств относительно образцов неармированного сплава.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи из списка ВАК

1. *Лебедев А. С.* Упрочнение легких металлов и сплавов ультрадисперсным волокнистым карбидом кремния  $\beta$ -модификации / А. С. Лебедев, В. Е. Еремяшев, А. В. Суздальцев, В. Н. Анфилогов // ЭлектроМеталлургия. – 2020. – № 1. – С. 17–24.

2. *Лебедев А. С.* Карботермический синтез, свойства и структура ультрадисперсного волокнистого SiC / А. С. Лебедев, А. В. Суздальцев, В. Н. Анфилогов и др. // Неорганические материалы. – 2020. – № 1. – Т. 56. – С. 1–8.

3. *Лебедев А. С.* Термодинамическое моделирование количественных отношений фаз, сосуществующих в процессе карботермического синтеза  $\beta$ -SiC / А. С. Лебедев, В. Е. Еремяшев, Е. А. Трофимов, В. Н. Анфилогов // Вестник ЮУрГУ. – 2019. – № 4. – Т. 11. – С. 76–84.

4. *Лебедев А. С.* Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе Si–C–O в процессе карботермического синтеза карбида кремния / А. С. Лебедев, В. Е. Еремяшев, Е. А. Трофимов, В. Н. Анфилогов // Доклады Академии наук. – 2019. – № 5. – Т. 484. – С. 559–562.

(*Lebedev A. S.* Thermodynamic analysis of the interaction of components in the Si–C–O system in the carbothermic synthesis of silicon carbide / A. S. Lebedev, V. E. Eremyashev, V. N. Anfilogov, E. A. Trofimov // Doklady Chemistry. 2019. T. 484. № 2. С. 41-43.)

5. *Лебедев А. С.* Пористая керамика на основе карбида кремния / А. С. Лебедев, В. Н. Анфилогов, И. А. Блинов // Доклады Академии наук. – 2016. – № 3. – Т. 468. – С. 285.

(*Lebedev A. S.* Porous ceramics based on silicon carbide / A. S. Lebedev, V. N. Anfilogov, I. A. Blinov // Doklady Chemistry. 2016. T. 468. № 1. С. 156-158.)

6. *Анфилогов В. Н.* Карботермический синтез наноразмерного карбида кремния в автономной защитной атмосфере / В. Н. Анфилогов, А. С. Лебедев, В. М. Рыжков, И. А. Блинов // Неорганические материалы. – 2016. – № 7. – Т. 52. – С. 712–717.

(*Anfilogov V.N. Carbothermal synthesis of nanoparticulate silicon carbide in a self-contained protective atmosphere / V. N. Anfilogov, A. S. Lebedev, V. M. Ryzhkov, I. A. Blinov // Inorganic Materials. 2016. T. 52. № 7. С. 655-660.*)

7. *Анфилогов, В. Н. Карботермический синтез наноразмерного карбида кремния в автономной защитной атмосфере / В. Н. Анфилогов, А. С. Лебедев, В. М. Рыжков // Доклады Академии наук. – 2015. – № 2. – Т. 460.– С. 170.*

(*Anfilogov V. N. Carbothermal synthesis of nanosized silicon carbide under an autonomous protective atmosphere / V. N. Anfilogov, A. S. Lebedev, V. M. Ryzhkov // Doklady Chemistry. 2015. T. 460. № 1. С. 10-12.*)

8. *Попов, С. А. Установка для выплавки кварцевых стекол в вакууме и среде активных газов / С. А. Попов, Р. Ш. Насыров, А. С. Лебедев // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 38–39.*

### **Патенты**

9. Пат. 2537616 С1 Российская Федерация, Способ карботермического синтеза дисперсных порошков карбида кремния / В.Н. Анфилогов, А.С. Лебедев; заявл. 24.06.2013, опубл. 10.01.2015, Бюл. № 1.

### **Статьи в других журналах**

10. Разработка и изготовление универсальной высокотемпературной высоковакуумной плавильной установки для синтеза стекол и монокристаллов тугоплавких соединений / Р.Ш. Насыров, А.А. Осипов, А.С. Лебедев и др. // Уральский минералогический сборник. – 2009. – № 16. – С. 196–200.

11. Создание высокочистых кварцевых концентратов из отвалов каолиновых производств / А.С. Лебедев, Р.Т. Зайнуллина, В.М. Рыжков, П.А. Ардышев // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2013. – № 1. – С. 112–118.

### **Материалы и тезисы конференций**

12. *Лебедев А. С. Карботермический синтез ультрадисперсного карбида кремния / А. С. Лебедев, В. Г. Кузьмин, В. Н. Анфилогов, В. Е. Еремяшев // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: материалы Международной научно-техн. конф. – 2019.*

13. *Лебедев А. С. Упрочнение легких металлов и сплавов ультрадисперсным карбидом кремния / А. С. Лебедев, В. Е. Еремяшев, А. В. Суздальцев // ПРОМ-Инжиниринг-2019, 2019.*

14. *Лебедев А. С.* Карботермический синтез ультрадисперсных порошков  $\beta$ -SiC / А. С. Лебедев, В. Е. Еремяшев, В. Н. Анфилогов, Е. А. Трофимов // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 2018, – С. 255.

15. *Лебедев, А. С.* Получение композита Al-SiC из ультрадисперсного SiC / А. С. Лебедев, А. В. Суздальцев, В. Н. Анфилогов, Ю. П., Зайков // Цветные металлы и минералы: сб. докладов. – Красноярск, 2018. – С. 423–428.

16. *Anfilogov, V.N.* Synthesis and structural description of silicon carbide produced in autonomous protective atmosphere / V. N. Anfilogov, A. S. Lebedev, V. M. Ryzhkov // Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов-2014: материалы XVIII международного совещания. сб. тезисов – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2014. – С. 9.

17. *Лебедев, А. С.* Синтез волокнистого  $\beta$ -политипа карбида кремния в автономной защитной атмосфере / А. С. Лебедев, В. Н. Анфилогов, В. М. Рыжков // Минералы: строение, свойства, методы исследования. материалы конференции, – 2014. – № 6. – С. 49–50.

18. *Лебедев, А. С.* Обоснование модернизации операций промышленной технологии создания высокочистого концентрата из природного кварца / Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2012. – № 4. – С. 175–177.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Андриевский, Р.А.* Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2009. – № 9. – С. 799–900.

2. Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction / Н.Р. Martin, R. Ecke, E. Muller // Journal of the European Ceramic Society. – 1998. – V. 18. – P. 1737.

3. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовцев и др. // Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.

4. High performance amorphous-Si<sub>2</sub>SiO<sub>x</sub>/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization / W. Dingsheng, G. Mingxia, P. Hongge et al. // Journal of Power Sources 256. – 2014. – P. 190–199.

5. Fabrication of silicon carbide nanowires/carbon nanotubes heterojunction arrays by high-flux Si ion implantation / H. Liu, G.A. Cheng, C. Liang, R. Zheng // Nanotechnology. – 2008. – V. 19. – № 24. – P. 1–7.

6. Transition between amorphous and crystalline phases of SiC deposited on Si substrate using  $\text{H}_3\text{SiCH}_3$  / L. Wang, S. Dimitrijević, J. Han et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – V. 311. – Issue 19. – P. 4442–4446.

7. *Renbing, W.* Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials / W. Renbing, Z. Kun, Y. Chee // *Progress in Materials Science* 72. – 2015. – V. 72. – P. 1–60. – DOI10.1016/j.pmatsci.2015.01.003

8. *Руднева, В. В.* Исследование морфологии и размера частиц нанопорошков карбида кремния с применением методов электронной микроскопии / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Е.К. Юркова // *Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, Калвис, М. – 2009. – № 3. – С. 13–19.

9. Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов / С.В. Житнюк, А.А. Евтеев, Г.В. Полатов, Н.А. Макаров // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – № 8(157) – Т. 28. – С. 110–112.

10. *Naser, A.Z.* Experimental investigation of Mg/SiC composite fabrication via friction stir processing/ A.Z. Naser, B.M. Darras // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – V. 91. – I. 1–4, P. 781–790.

11. Carbothermal synthesis of b-SiC powders from silicon and SiO<sub>2</sub>-coated carbon powders/ Y. Hwang, D.-H. Riu, H.-J. Kang et al. // *International Journal of Materials Research*. – 2014. – 105(4). – P. 392–396.

12. *Bale C.W., Chartrand P., Deckerov S.A., Eriksson G., Hack K., Mahfoud R. Ben, Melançon J., Pelton A.D., Petersen S.* FactSage Thermochemical Software and Databases / *Calphad*. – 2002. – V. 26(2). – P. 189–228.

13. *Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Deckerov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Robelin C., Petersen S.* FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments. *Calphad*. – 2009. – V. 33(2). – P. 295–311.

14. *Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Deckerov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.-A.* FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010–2016. *Calphad*. – 2016. – V. 54. – P. 35–53.

15. *Kawanishi S., Yoshikawa T., Tanaka T.* Equilibrium Phase Relationship between SiC and a Liquid Phase in the Fe-Si-C System at 1523–1723 K. *Materials Transactions*. – 2009. – V. 50(4). – P. 806–813.

16. Large-scale synthesis and photoluminescence properties of hexagonal-shaped SiC nanowires / Jian Wei, Kezhi Li, Hejun Li et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 462. – I. 1–2. – P. 271–274.