На правах рукописи

МОСКОВСКИХ ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:	**Мукасьян Александр Сергеевич** доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты:	
Санин Владимир Николаевич	доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка ведущий научный сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов
Григорьев Евгений Григорьевич	кандидат технических наук, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва старший научный сотрудник, заместитель заведующего лаборатории электромагнитных методов производства новых материалов
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (Национальный исследовательский университет)", г. Самара

Защита диссертации состоится «28» мая 2015 года в 14-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте http://www.misis.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «__» марта 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

Для получения компактных материалов необходима консолидация полученных порошков. Традиционным спеканием получают только композиты на основе SiC (SiSiC, LPSSiC, SSiC/SiSiC и др.), которые теряют высокие механические свойства при повышенной температуре в агрессивной среде, а получение чистого беспористого SiC невозможно. Современной альтернативой спеканию (или горячему прессованию) является метод искрового плазменного спекания (ИПС). Метод ИПС использует импульсы постоянного электрического тока, проходящего через графитовую матрицу в которой находится образец. Процесс состоит по существу из совместного воздействия температуры, осевого давления и электрического тока в присутствии электромагнитного поля

(плазмы). Высокие локальные температуры между частицами испаряют загрязняющие вещества и оксиды на поверхности частиц до образования перемычки. Именно этот эффект с одновременным приложением осевого давления позволяет значительно снизить температуру спекания и продолжительность процесса, что в свою очередь способствует значительному уменьшению скорости роста зерна, в отличие от спекания без нагрузки или горячего прессования.

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

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

- государственный контракт № 14.A18.21.1944 от 14 ноября 2012 г. «Наноструктурные керамические материалы» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей по научному направлению «Индустрия наносистем»;

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

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

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

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

Цель работы.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

- изучить закономерности влияния способа активации процесса горения: МА (Si/C), химической активации (добавление тефлона), СВС в атмосфере азота ($Si/C/N_2$) и с использованием восстановительной реакции ($SiO_2/C/Mg$), на фазовый состав и микроструктуру частиц SiC;

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

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

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

Научная новизна.

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

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

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

4. Показано, что для всех порошков кинетические кривые искрового плазменного спекания характеризуются наличием двух стадий: быстрая консолидация во время предварительного нагрева до температуры спекания и относительно медленное уплотнение при температуре спекания. Скорость консолидации зависит только от скорости нагрева на первой стадии и не оказывает влияние на скорость спекания на стадии изотермической выдержки.

Практическая значимость.

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

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

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

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

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по движению мелющих тел в зависимости от параметра К (отношение скоростей вращения размольных барабанов и водила), которые демонстрируют

существование различных режимов МА (каскадный, водопадный и центробежный) в планетарно-шаровой мельнице Активатор-2S.

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

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

- сравнительный анализ морфологии и фазового состава СВС-порошков SiC, полученных с применением четырех способов активации СВС процесса: МА, химической активации (добавление тефлона), СВС в атмосфере азота ($Si/C/N_2$) и с использованием восстановительной реакции ($SiO_2/C/Mg$).

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

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

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

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы. Показана перспективность и востребованность материалов на основе SiC в различных отраслях промышленности. Приводится краткий обзор различных кристаллических структур и модификаций SiC, данные о твердости и модуле упругости, оптико-электрические и другие свойства. Также рассмотрены различные способы получения SiC, включая классический процесс Ачесона, основанный на восстановлении SiO_2 углеродом. Данный способ требует использования высокой температуры (более 2000 ^oC) и продолжительности (30–150 часов) процесса, что не позволяет получить субмикронный порошок SiC. Существуют альтернативные способы производства SiC, такие как метод Лели, метод физического транспорта паров, плазмохимический и золь-гель синтез. Отдельная подглава отведена описанию особенностей синтеза керамических порошков методом СВС.

В результате анализа литературы показана перспективность получения субмикронных порошков SiC и нанокерамики на их основе, сочетанием методов СВС и ИПС. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе дано описание исходных материалов, экспериментальных методик исследования и используемых приборов и оборудования.

В качестве исходных компонентов использовали порошки кремния, графита и сажи, характеристики которых представлены в таблице 1. Процессы МА, СВС и ИПС проводились в атмосфере газообразного аргона (чистота 99.987%).

Таблица 1 – Наименование и характеристика исходных материалов

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

Для экспериментального исследования процесса МА и получения реакционных композиционных порошков Si/C в работе использовалось планетарные мельницы Активатор-2S (Россия) и Retsch PM100 (Германия). Мельница Retsch PM100 имеет один рабочий барабан (220 мл), размещенный вне центра планетарного диска шаровой мельницы. Направление вращения

планетарного диска противоположно вращению размольного стакана с постоянным соотношением скоростей K = 2. При этом скорость планетарного диска варьируется от 100 до 650 об/мин. Особенность планетарной мельницы Активатор-2S заключается в возможности изменения скорости вращения планетарного диска (0–900 об/мин), скорости вращения барабанов (0–1800 об/мин) и соответственно соотношения между их скоростями вращения (коэффициент К). Параметр К имеет отрицательное значение, так как направление вращения планетарного диска противоположно вращению размольных барабанов. Основные характеристики и схема размещения барабанов на планетарном диске, применяемые в данной работе, показаны в таблице 2 и на рисунке 1.

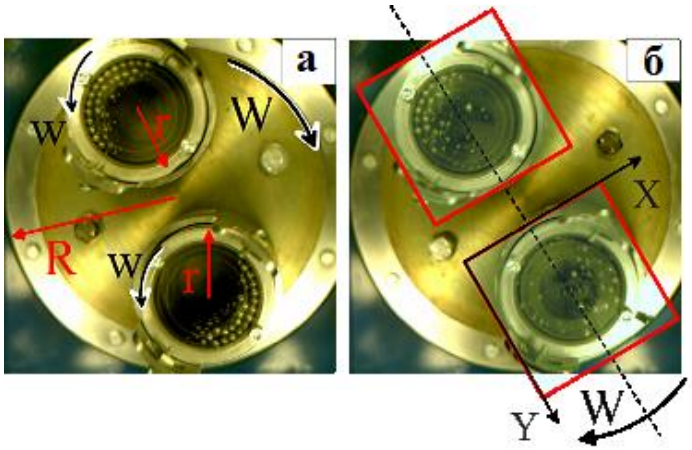


Рисунок 1 – Схема размещения барабанов на планетарном диске.
Скоростные видеокадры при К = 1.0 (а), К = 1.9 (б)

Таблица 2 – Параметры МА

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

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

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

Микроструктуру порошков и материалов анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO® 50 Series XVP (разрешение 2 нм при 30 кВ) и FEI Magellan™ 400L XHR Scanning Electron Microscope (разрешение 0,9 нм при 1 кВ) в режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов. Для изучения элементного анализа твёрдого вещества применяли методику энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием детектора INCAx-sight Model 7636. Тонкая структура композиционных Si/C частиц изучалась на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-300 (USA) в двух режимах: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) при 300 кВ. Подготовка порошков производилась с помощью сфокусированного ионного пучка, на микроскопе FEI Helios 600 Dual-Beam (USA).

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

Расчет равновесного состава фаз и адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) проводили с помощью специальной компьютерной программы TERMO, разработанной в Исследовательском центре СВС ИСМАН.

Скорость и температуру горения определяли методами высокоскоростной видеосъемки и микротермопарного (W/Re, 100 мкм) измерения. Эксперименты по горению проводили в лабораторном СВС реакторе (объем 1000 $см^3$), позволяющем осуществлять синтез в условиях вакуума (10^{-5} МПа) или в инертной атмосфере (аргон, до 2 МПа).

Компактные материалы получали на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония (Рисунок 2). Для проведения ИПС порошки SiC или реакционные смеси Si-C помещали в цилиндрическую графитовую прессформу (внутренний диаметр 15,4 мм, внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм), между образцом и прессформой помещали графитовую бумагу – толщиной 0,2 мм. Давление прессования варьировалось от 50 до 90 МПа. Через образец и прессформу импульсами прямоугольного типа (40:7 (вкл:выкл)) пропускали постоянный ток (500–2500 А). Скорость нагрева варьировалась в пределах 50–

600 °С/мин, температура спекания 1600–2200 °С. При проведении ИПС фиксировались следующие экспериментальные параметры: температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение нижнего электрода и его скорость смещения, значения вакуума в рабочей камере.

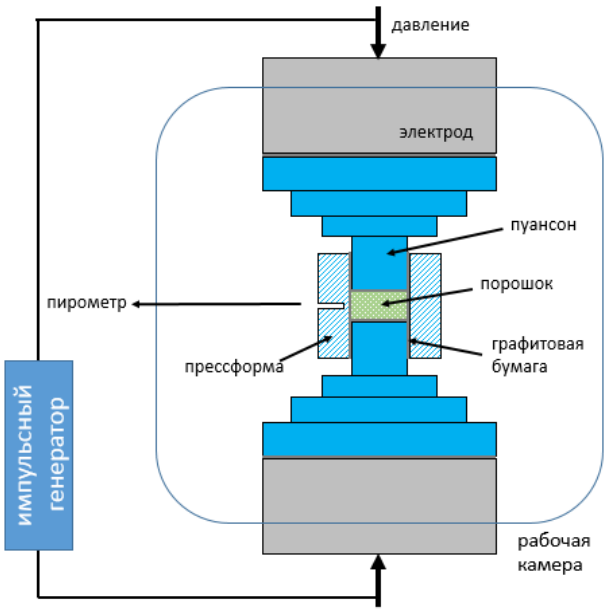


Рисунок 2 – Схема установки искрового плазменного спекания

Твердость керамики измеряли по методу Викерса по ГОСТ 2999–75 с помощью цифрового твердомера Struers Durascan-70, который также использовали для измерения трещиностойкости (K_{1C}).

В **третьей главе** приведены результаты исследований влияния параметров МА на микроструктуру и реакционные свойства смесей в системе Si-C.

Для экспериментальной проверки известных теоретических моделей, предсказывающих существование трех основных режимов движения шаров, – перекатывания по стенке размольного барабана (каскадный режим), падения с отрывом от стенки (водопадный режим) и вращения вместе со стенкой (центробежный режим), в данной работе варьировался только параметр К, при этом другие параметры процесса оставались постоянными (Таблица 2).

Характерные кадры положения шаров в барабане, зафиксированные высокоскоростной видеокамерой, при различных значениях параметра К показаны на рисунке 3. Статистическая обработка таких кадров показала, что в диапазоне значений К = 0–1.9 шары можно разделить на подвижные и застойные. Подвижные шары постоянно меняют свои позиции по отношению к системе XY координат (Рисунок 1). Застойные размольные тела могут совершить лишь небольшие колебания в непосредственной близости к своему устойчивому положению. Каждый шар может перейти от застойного состояния к подвижному и обратно.

В результате исследования движения траекторий мелющих тел всего зафиксировано три типа движения шаров. При К≤1.5 (Рисунок 3а и 3б), шары ***перекатываются*** в верхнем слое всей группы шаров. С увеличением значения К часть шаров начинает подниматься на некоторый угол,

а затем под действием гравитационных сил скатываться. При постоянной частоте вращения высота подъема измельчающих тел постоянна. Шары непрерывно циркулируют, поднимаясь по круговым траекториям, и, затем скатываясь каскадом параллельными слоями вниз. Материал при таком режиме измельчается в результате раздавливания и истирания. Резкое изменение траектории движения шаров происходит при К = 1.6–1.9 (Рисунок 3в), когда начинает доминировать ***свободный полет***: шары поднимаются по круговым траекториям и падают по параболическим траекториям. Такой тип движения шаров способствует грубому измельчению среды. Далее, при К = 2.0 (Рисунок 3г), движение свободного полета переходит в ***круговое движение*** шаров вместе с внутренними стенками барабана. При К ≥ 2.0 большинство шаров образуют равномерно распределенный слой вдоль стенки барабана. В этом режиме МА некоторые шары могут совершить отскок от всей группы, они совершают несколько свободных подъемов и возвращаются к прежней группе.

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

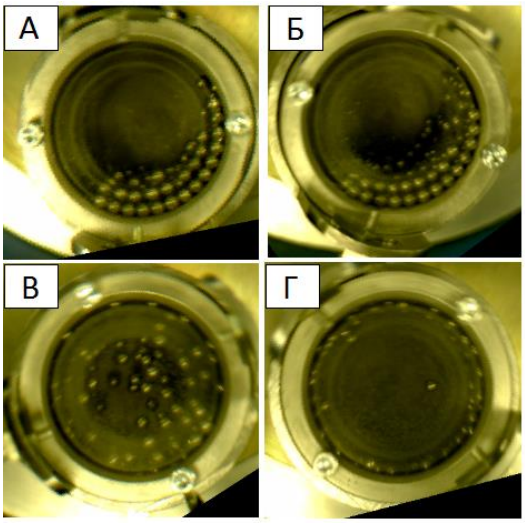


Рисунок 3 – Видеокадры движения шаров для различных К:
1.0 (а); 1.5 (б); 1.9 (в); 2.0 (г)

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

Важно отметить, что группа застойных шаров наблюдаются как в каскадном режиме (К = 0–1.5), так и в водопадном (К = 1.6–1.9). Неподвижные шары образуют основную группу мелющих тел, где все шары непрерывно контактируют друг с другом. Одновременное воздействие сотен таких шаров, уложенных в этой группе, создает сильное трение между шарами и/или шарами и внутренними стенками размольного барабана. Именно трение является основным

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

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

В таблице 3 представлены данные рентгеноструктурного анализа исходной и механически обработанных смесей при различных K. После 15 минут механообработки при K от 0 до 1.8 графит полностью переходит в аморфное состояние, размер кристаллитов кремния уменьшается в десять раз. При центробежном режиме (K = 2.0), структура и морфология МА смеси практически аналогична исходной смеси.

Таблица 3 – Влияние режимов МА на РФА и температуру инициирования исходной и механически обработанных смесей Si-C при разных K

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

В работе экспериментально доказано, что если за параметр оптимизации МА брать температуру инициирования СВС реакции в системе Si-C, то оптимальным режимом является каскадный режим (K = 1.5), при котором реализуется механизм истирания. Использование данного режима позволяет инициировать реакцию при температуре 1100 °C, что ниже температуры плавления кремния (1410 °C). Показано, что инициирование самоподдерживающейся реакции становится принципиально возможным после минимальной (пороговой) продолжительности ($t_{порог.}$) процесса МА (например для K = 1.5; $t_{порог.}$ = 15 минут). Увеличение мощности МА (ускорение шаров мелющих тел) может снизить этот порог в

несколько раз. Однако, длительная МА 30–40 минут), приводит к снижению реакционной способности смеси из-за постепенного формирования фазы SiC непосредственно в барабане мельницы. При этом, в исследуемых условиях, синтез карбида в размольном барабане протекает в режиме постепенной реакции, т.е. режим теплового взрыва, как например, для системы Ni-Al, не наблюдается.

На рисунке 4 показаны рентгенограммы исходной смеси Si/C и после МА (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут). МА проводили на относительно низко энергетической мельнице Retsch PM100 с ускорением ~ 17G. Исходная смесь содержит пики графита (Рисунок 4а, фаза 1) и кремния (Рисунок 4а, фаза 2), после МА графит переходит в аморфное состояние, пики кремния уширяются и их интенсивность падает. Дальнейшее увеличение продолжительности МА приводит к уширению пиков кремния и уменьшению их интенсивности. На рисунке 4б показаны рентгенограммы продуктов горения реакционных смесей, полученных после МА с различной продолжительностью (30, 90 и 180 мин). При осуществлении СВС реакционной смеси, полученной после 30 минут МА, наблюдается неполнота реакции (присутствуют пики кремния).

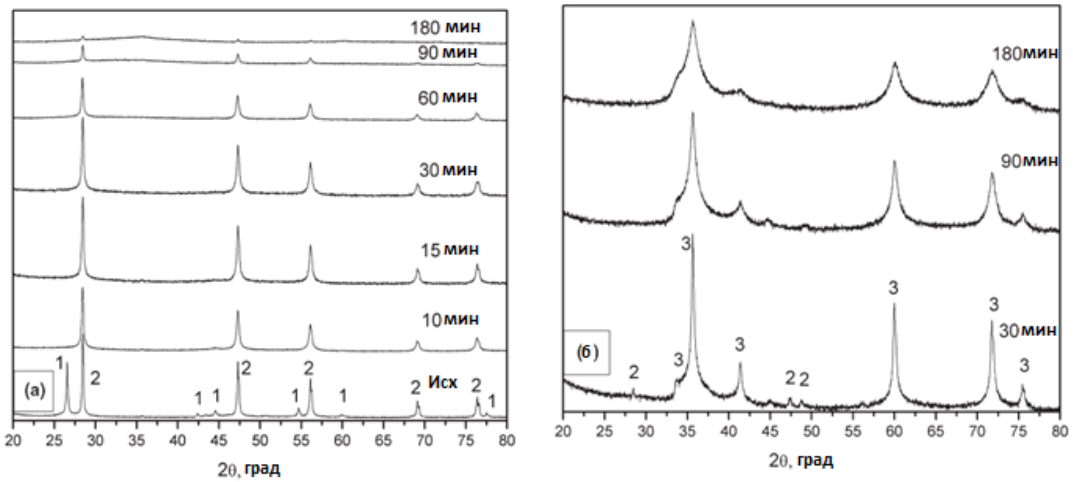


Рисунок 4 – Рентгенограммы исходной смеси Si/C и после МА(17G) (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут) (а) и продуктов СВС реакции (после 30, 90, 180 минут) (б)
(1 – углерод; 2 – кремний; 3 – карбид кремния)

Рисунок 5 демонстрирует рентгенограммы реакционных смесей Si/C, полученных на мельнице Активатор-2S (К = 1.0, ускорение ~ 90G). В целом тенденция сохраняется как и при МА (17G), т.е. происходит процесс аморфизации углерода и кремния. Тем не менее, все изменения протекают значительно быстрее. После 20 минут МА (90G) появляется основной пик карбида кремния (Рисунок 5, фаза 2).

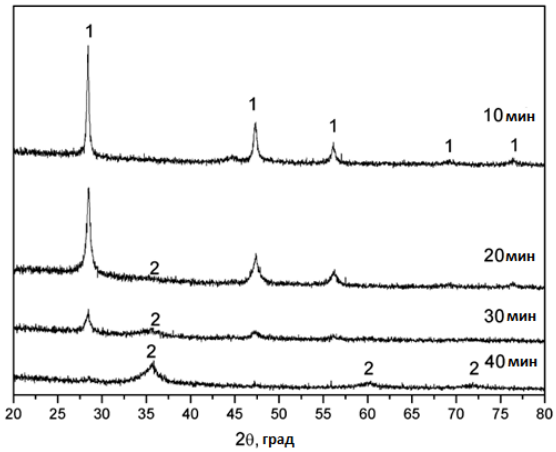


Рисунок 5 – Рентгенограммы смесей после МА (90G)
(10 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин)

Зависимость количества образованной фазы SiC от продолжительности процесса механической обработки, полученная на основе рентгеноструктурного анализа, показана на рисунке 6. Видно, что с увеличением продолжительности процесса МА постепенно образуется фаза SiC, что значительно отличается от систем Ni-Al и Ti-C, где СВС реакция самопроизвольно и мгновенно протекает после критического времени МА, т.е. фаза конечного продукта практически не формируется до определенного момента.

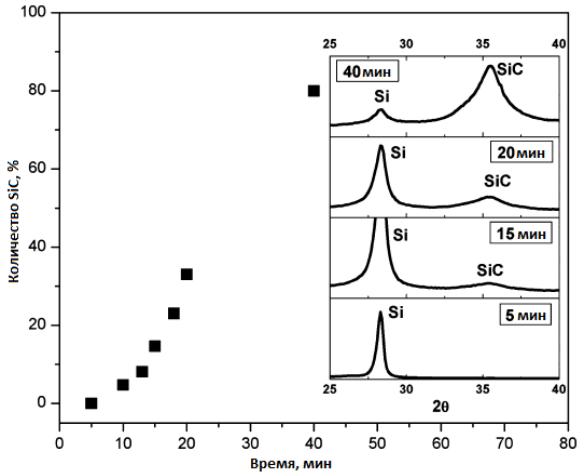


Рисунок 6 – Относительное количество SiC фазы в зависимости от продолжительности МА (90G)

На рисунке 7а показана микроструктура исходной Si-C смеси, размер частиц кремния (Рисунок 7а, фаза 1) 5–15 мкм, размер графитовых пластинок варьируется в диапазоне 1–5 мкм (Рисунок 7а, фаза 2). На рисунке 7б показана микроструктура реакционной смеси Si/C после 90 минут МА (17G) и соответствующий продукт горения SiC (Рисунок 7в). Видно, что Si/C смесь состоит из агломератов морфологически однородных композиционных частиц сферической формы, размером 50–200 нм. Важно, что морфология и размер частиц СВС-порошка SiC полностью совпадает с полученными МА композиционными частицами (Рисунок 7б и 7в).

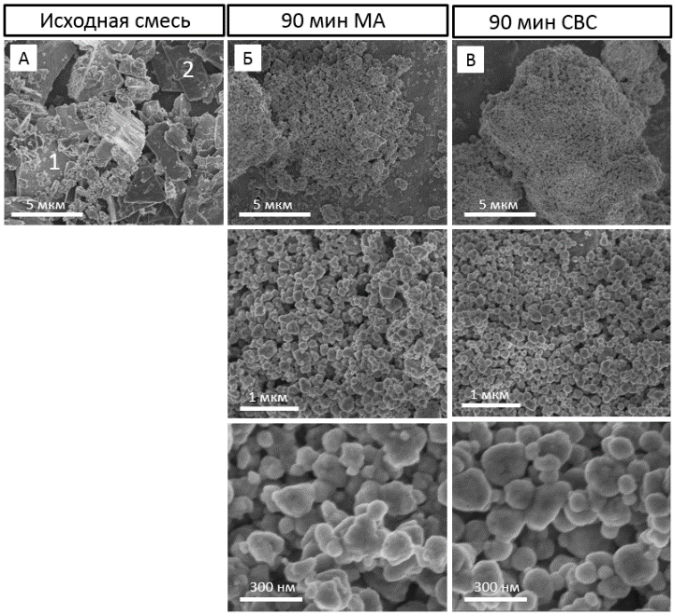


Рисунок 7 – Микроструктура: (а) исходной Si-C смеси; (б) после 90 минут МА (17G) и соответственно СВС продукт (в)

Микроструктуры частиц после МА, полученные с помощью СПЭМ, представлены на рисунке 8. Видно, что средний размер частиц меньше 100 нм и их морфологическая однородность возрастает с увеличением продолжительности механической обработки. Статистический анализ ЭДС данных поэлементному составу множества таких нанокомпозитных частиц показывает, что они содержат кремний и углерод в стехиометрическом соотношении.

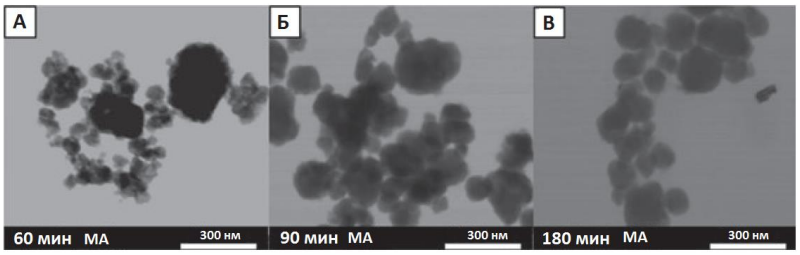


Рисунок 8 – СПЭМ композиционных частиц после МА (17G): (а) 60 мин; (б) 90 мин; (в) 180 мин

Выявлена динамика структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА. Просвечивающая электронная микроскопия показывает (Рисунок 9), что в процессе МА существуют четыре основные стадии формирования и взаимодействия частиц кремния и углерода. Первая стадия (~ 5 мин) заключается в основном только в натирании частиц углерода на исходные частицы кремния, т.е. кремний практически не измельчается и сохраняет исходную форму. На второй стадии (~ 10 мин) происходит измельчение кремния, на третьей (~ 30 мин) формируются нанокомпозиционные частицы, что подтверждается снижением удельной поверхности смеси и элементным составом множества таких частиц. Заключительная четвертая стадия (~ 180 мин) – это формирование полностью рентгеноаморфных композиционных гранул, состоящих из наночастиц кремния и углерода.

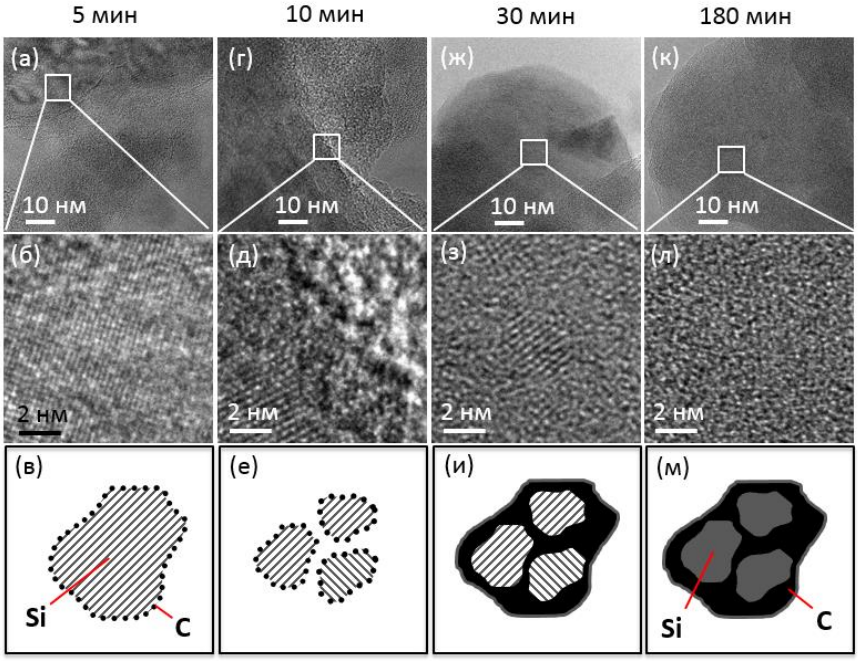


Рисунок 9 – Динамика структурных превращений Si-C смеси в процессе МА

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

В четвертой главе представлены результаты исследований СВС процесса реакционных смесей Si/C после МА. Температурный профиль СВС процесса для образца, подвергнутого МА (90G, 15 минут) представлен на рисунке 10, синтез проводили при одной атмосфере аргона. Видно, что максимальная температура горения составляет $T_г$ ~ 1750 K, что ниже расчетной адиабатической температуры горения для системы Si-C ($T_{ад}$ = 1873 K). Такое значение температуры процесса можно объяснить тем, что после 15 минут МА (90G) реакционная смесь содержит ~ 10 масс.% карбида кремния. Адиабатическая температура горения для смеси (0,9Si + 0,9C + 0,1SiC) составляет 1730 К, что близко к экспериментально полученному значению. Стоит отметить, что температура горения выше температуры плавления кремния (1683 К), это означает, что данная реакция горения протекает между расплавленным (жидким) кремнием и твердым углеродом.

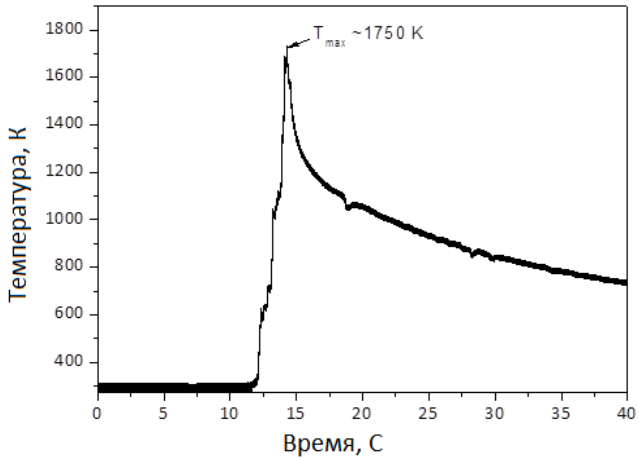


Рисунок 10 – Температурный профиль СВС процесса для образца, подвергнутого МА (90G, 15 минут)

Сравнение микроструктур реакционных смесей после МА и синтезированных порошков SiC приводит к тому, что при всех условиях механической обработки, например, после 15 минут МА (90G) (Рисунок 11) и после 90 минут МА (17G) (Рисунок 7), морфология полученных смесей Si/C и полученных продуктов горения SiC практически одинакова. Этот результат имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Как показано на рисунке 10, максимальная температура горения превышает температуру плавления кремния, это предполагает значительные изменения микроструктуры в волне горения. Тем не менее, морфология сферического типа у композиционных частиц размером 50–200 нм, в точности совпадает с морфологией частиц SiC, полученных в волне горения (Рисунок 7). Аналогично, микроструктура, полученная после 15 минут МА (90G), не изменяется после синтеза SiC продукта (Рисунок 11).

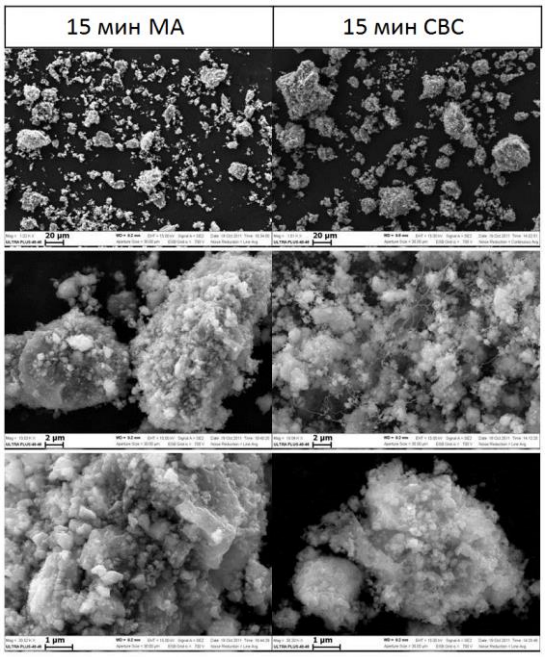


Рисунок 11 – Микроструктура смеси Si-C после15 минут МА (90G) и соответственно продукт SiC

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

Рассмотрена модель, которая описывает взаимодействие жидкого кремния, распространяющегося вдоль углеродного капилляра с внутренним радиусом r_{ef}. Предполагая, что происходит полное смачивание кремнием углерода, скорость инфильтрации может быть рассчитана следующим образом:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma}{4\mu}\frac{r_{ef}}{l}, \quad (1)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения для жидкого компонента;

μ – динамическая вязкость жидкости;

l– длина инфильтрации;

t – время.

Из данного уравнения, достаточно просто выводится необходимая для нас характеристика инфильтрации – время (T_{inf}) для масштаба инфильтрационного процесса l ~ 100 нм (Рисунок 8):

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

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

Композиционные Si/C частицы играют важную роль в механизме микроструктурных превращений в волне горения, определяя микроструктуру конечных продуктов. Различие в механизмах позволяет использовать данный подход (МА) как новый метод синтеза различных материалов. Действительно, если микроструктура механически обработанной смеси, по существу,

имеет схожую морфологию с продуктом горения, то путем регулирования условий МА в шаровой планетарной мельнице можно контролировать (задавать) морфологию порошка, которая образуется в волне горения.

Также, в данной главе представлен сравнительный анализ порошков SiC, полученных в режиме СВС, с использованием разных приемов активации процесса: Si/C (МА, SiC_{MA}), в системе Si-C-Тефлон (SiC_T), в системе Si-C-N (SiC_N) и восстановлением оксида кремния SiO_2-Mg-C (SiC_R).

Рентгенограммы четырех порошков SiC, полученных разными способами активации СВС, представлены на рисунке 12. Для порошков SiC_{MA} и SiC_T обнаружена только фаза β-SiC. В случае SiC_N рентгенофазовый анализ помимо фазы β-SiC показал и некоторое количество нитрида кремния β-Si_3N_4 (~ 5 масс.%). Образование Si_3N_4 фазы логично и объясняется протеканием реакции между кремнием и газообразным азотом, что приводит и к предварительному разогреву системы с последующим образованием карбида (Si + C → SiC). Полученный с помощью восстановительной реакции порошок (SiC_R) состоит из двух фаз (α-SiC и β-SiC). В итоге, во всех СВС системах реакция проходит полностью, свободный углерод или другие исходные компоненты отсутствуют.

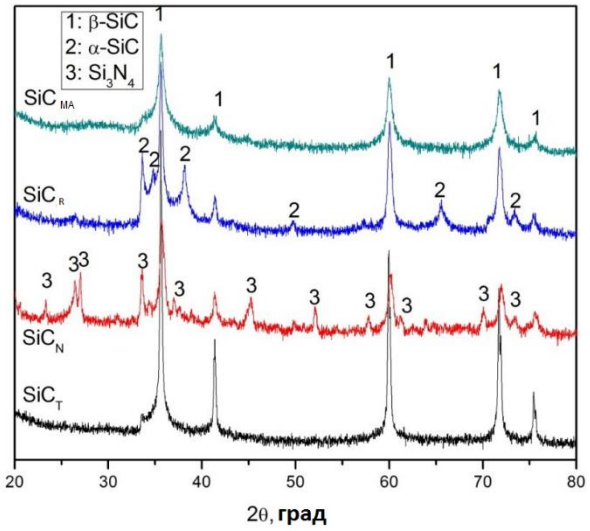


Рисунок 12 – Рентгенограммы порошков SiC, полученных разными способами активации СВС

Рисунок 13 показывает микроструктуры СВС-порошков и коммерческого SiC. Видно, что все предложенные методы получения SiC приводят к формированию субмикронных порошков. Так SiC_T порошок (Рисунок 13а) состоит из агломератов частично спеченных индивидуальных частиц карбида кремния размером ~ 100 нм. SiC_{MA} имеет сферическую морфологию (Рисунок 13б) и более узкое распределение частиц по размеру (50–300 нм), что согласуется с результатами, описанными выше. Морфология порошка, синтезированного в атмосфере азота (SiC_N), состоит из частиц карбида кремния и усов нитрида (Рисунок 13в). Размер частиц SiC находится в интервале 0,1–1 мкм. Усы представляют собой фазу Si_3N_4 с диаметром ~ 50 нм и длиной до 10 мкм, которая формируется с помощью механизма роста одномерных структур в процессе химического осаждения из газовой фазы. Порошок SiC_R имеет морфологию тонких гексагональных пластинок,

спеченных друг с другом (Рисунок 13г), и имеет самую высокую удельную поверхность (~ 145 ± 5 $м^2/г$), по сравнению с другими синтезированными СВС-порошками SiC (Таблица 4). Таким образом, исследование морфологии полученных порошков показывает, что все синтезированные порошки являются субмикронными, но имеют различную морфологию, фазовый состав и удельную поверхность.

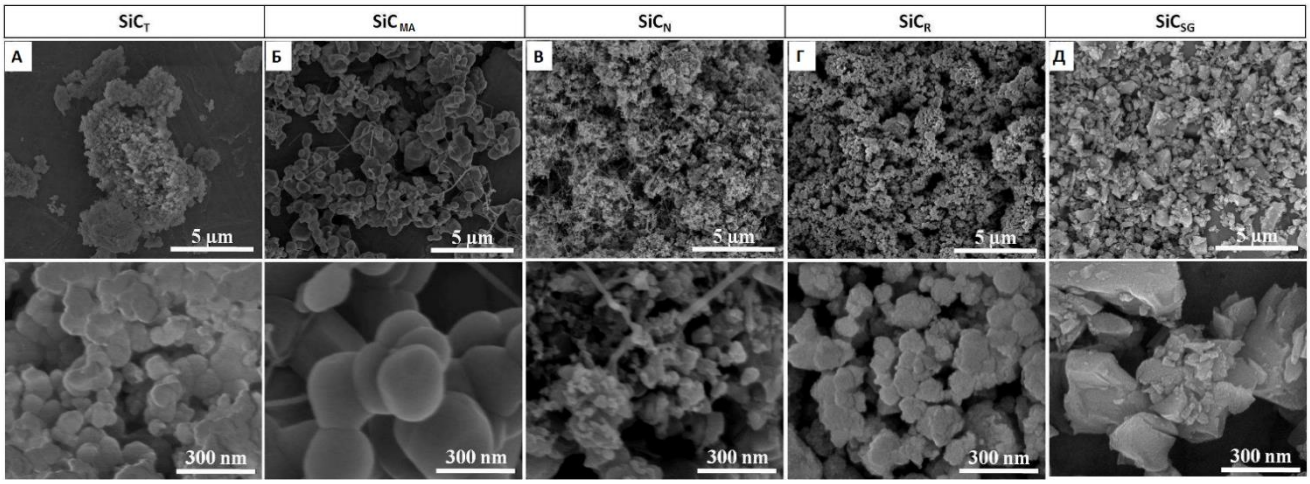


Рисунок 13 – Микроструктура порошков SiC, полученных разными способами активации СВС

Таблица 4 – Удельная поверхность порошков SiC полученных разными способами активации СВС

Образец	Удельная поверхность ($м^2/г$)
SiC_T	4 ± 0.5
SiC_{MA}	20 ± 2
SiC_N	17 ± 2
SiC_R	145 ± 5
SiC_{SG}	20 ± 0.5

Разберем детально химические реакции, которые протекают при получении SiC по вышеописанным схемам. Добавка политетрафторэтилена (ПТФЭ: $(-CF_2-CF_2-)_n$) является эффективным способом для увеличения экзотермичности системы Si-C. Следующая система уравнений показывает основные химические реакции протекающие во фронте горения:

Низкотемпературная $Si(s) + (-CF_2-CF_2-)n \rightarrow SiF_2(g\uparrow) + C(s) + Q_1$ (3)

Среднетемпературная $SiF_2(g) + C(s) \rightarrow SiF_4(g\uparrow) + SiC(s) + Q_2$ (4)

Высокотемпературная $Si(s,l) + C(s) \rightarrow SiC(s) + Q3$ (5)

В системе Si+C+Тефлон волна горения состоит из двух основных зон. Первая – это реакция (3) между кремнием и ПТФЭ, которая с одной стороны, приводит к образованию газообразного кремния (SiF_2, SiF_4), а с другой стороны к разогреву реакционной Si+C смеси. Второй этап – это карбидизация кремния, он протекает вследствие реакции (4) и (5). Реакция (5) частично поддерживается вследствие предварительного подогрева от теплоты реакции (3) и дополнительного тепла, выделяемого в реакции (4). Следует отметить, что газофазная реакция (4)

и реакция (5) дают различную морфологию SiC продукта. Данный способ позволяет синтезировать чистый SiC (Fe < 0,2 масс.%, O_2 < 0,3 масс.%), также стоит отметить что данная СВС реакция имеет самую высокую температуру горения (2300 K), что и приводит к относительно низким значениям удельной поверхности (~ 4 $м^2/г$).

Преимуществом использования МА, как активации процесса горения в системе Si-C системы, является то, что морфология полученного порошка SiC_{MA} по существу аналогична морфологии реакционной смеси Si/C. Максимальная температура горения составляет ~ 1750 K, это позволяет синтезировать субмикронный SiC порошок. Морфология порошка SiC_{MA} состоит из частиц сферической формы и имеет относительно узкое распределение частиц по размеру (50–300 нм) и значение удельной поверхности ~ 21 $м^2/г$. Главным недостатком такого подхода является то, что для увеличения чистоты продукта (а именно снижение содержания такой примеси как железо) необходимо использовать дорогостоящие барабаны, например, имеющие внутреннее покрытие из ZrO_2.

В системе Si-C-N_2 волна горения состоит из двух стадий. Первая – это реакция азота с кремнием (6) с получением некоторого количества нитрида кремния. Данная реакция разогревает остальную часть реакционной среды. Далее следует реакция карбидизации (7) при которой температура достигает около 2100 К. Следует отметить вероятность уменьшения содержания и разложения нитрида кремния (8) во фронте горения, что может привести к синтезу порошка SiC с минимальным (менее 5 масс. %) количеством фазы нитрида кремния.

$$Si + N_2 = Si_3N_4 \quad (6)$$

$$Si + C = SiC \quad (7)$$

$$Si_3N_4 + 3C = 3SiC + 2N_2 \quad (8)$$

Последняя реакция (8) может произойти в зоне догорания. Такой подход также позволяет осуществлять одностадийное получение порошка SiC с относительно высокой удельной поверхностью (~ 17 $м^2/г$). Тем не менее необходима дополнительная оптимизация процесса синтеза, которая позволит устранить нежелательную фазу нитрида кремния. Наличие фазы Si_3N_4 не позволяет использовать высокие температуры спекания, т.к. температура плавления данной фазы составляет 1900 ^oC.

Рассмотрим последний СВС способ получения порошка SiC с использованием окислительно-восстановительной реакции. Реакция (9) позволяет синтезировать порошок с высокой удельной поверхностью (~ 140 $м^2/г$), который содержит две модификации: α-SiC и β-SiC. Проведение экспериментов при достаточно высоком давлении инертного газа позволяет предотвратить испарение магния и приводит к полному восстановлению оксида кремния на первом этапе горения. Измеренная максимальная температура горения в системе SiO_2 + 2Mg более 2000 К, что на 200 К меньше, чем температура реакции в системе SiO_2 + 2Mg + C .

$$SiO_2 + 2Mg + C \rightarrow 2MgO + SiC \quad (9)$$

Таким образом, реакция восстановления приводит не только к получению кремния, но и к значительному разогреву системы Si-C (> 2000 К), в которой происходит второй этап синтеза, получение SiC. Микроструктура полученных частиц SiC позволяет сделать вывод, что этот этап включает растворение углерода в расплаве кремния с последующий мгновенной кристаллизацией. Поскольку температура горения выше температуры плавления SiO_2, размер и форма частиц SiC, которые были сформированные на втором этапе за счет перекристаллизации из расплава, не имеют ничего общего с размером исходных компонентов. Тем не менее, размер зерен SiC должен коррелировать с масштабом неоднородности, образованной Si матрицы, которая, как было показано ранее, составляет порядка 100–200 нм. Единственным недостатком данного метода является необходимость процедуры выщелачивания для устранения нежелательной фазы MgO.

В пятой главе представлены результаты исследования процесса искрового плазменного спекания порошков SiC. Проведены исследования динамики консолидации (Рисунок 14) ИПС субмикронных СВС-порошков SiC: SiC_{MA}, SiC_T, SiC_N, SiC_R и коммерческого порошка SiC_{SG} фирмы Saint-Gobain Ceramic Materials GmbH.

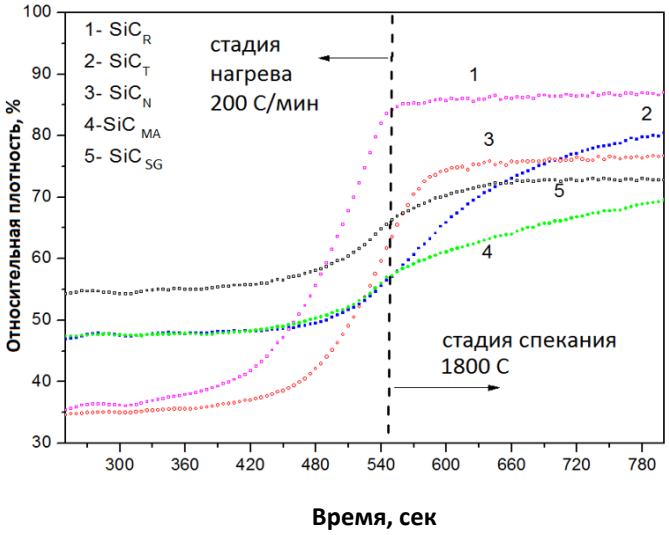


Рисунок 14 – Зависимость относительной плотности СВС-порошков SiC от продолжительности спекания

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

На рисунке 15 представлены микроструктуры поперечного сечения спеченных образцов (верхний и средний ряд) и обработанные с помощью программы ImageJ (нижний ряд). Программа ImageJ позволяет рассчитать относительную плотность образцов (SiC_T ~ 85%; SiC_{MA} ~ 81%; SiC_N ~ 80%; SiC_R ~ 91%), данные хорошо коррелируют с относительной плотностью, полученной с помощью дилатометрии ИПС, представленных на рисунке 15 (SiC_T ~ 82%, SiC_{MA} ~ 78%; SiC_N ~ 80%; SiC_R ~ 90%). Также относительная плотность была рассчитана геометрическим методом, т.е.

измерение размеров и массы образцов после ИПС (ρ_{SiC} = 3,21 г/см^3). Все результаты приведены в таблице 5. Показано, что при рассматриваемых условиях (скорость нагрева 200 °С/мин, температура спекания 1800 °С, выдержка 10 мин, внешняя нагрузка 50 МПа), порошок SiC_R с самым высоким значением площади удельной поверхности (145 ± 4 м^2/г) имеет самую высокую относительную плотность (более 90%), другие образцы показывают сопоставимые значения относительной плотности, в интервале 81–85%.

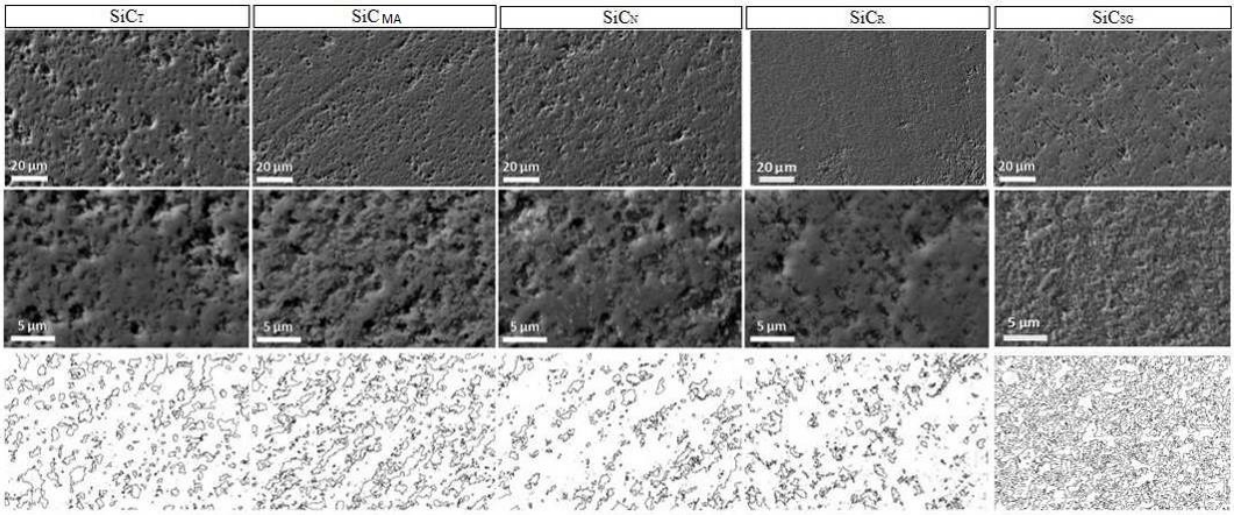


Рисунок 15 – Микроструктура поперечного сечения спеченных образцов (верхний и средний ряд) и обработанные с помощью программы ImageJ (нижний ряд)

Таблица 5 – Относительная плотность компактных образцов

Образец	Дилатометрия (%)	Геометрический (%)	ImageJ (%)
SiC_T	82.0	84.7	84.9
SiC_{MA}	77.5	76.7	81.0
SiC_N	79.4	86.0	80.3
SiC_R	90.1	94.5	90.8
SiC_{SG}	76.0	76.3	76.1

Проведена оптимизация параметров спекания, включающих скорость нагрева (50–600 °С/мин), температуру спекания (1600–2000 °С), время выдержки (0–60 мин) и давление прессования (50–90 МПа), СВС-порошков SiC с целью получения беспористой нанокерамики. Показано, что при скорости прогрева 200 °С/мин и выдержке 10 минут при температуре спекания 2000 °С, под давлением 90 МПа, возможно получение беспористой керамики из СВС-порошков. Все эксперименты ИПС проводились без использования каких-либо добавок для спекания.

Предложен вариант получения SiC керамики с помощью совмещения технологий: СВС+ИПС. Объединение процессов позволяет получать аналогичную нанокерамику с большей энергоэффективностью. На рисунке 16 показаны микроструктуры керамики с использованием порошка SiC_{MA} (Рисунок 16а) и с использованием реакционной смеси Si+C (16б и в), полученной после 15 минут МА. Оптимизация технологии ИПС+СВС заключалась в изменении момента времени, когда необходимо прикладывать давление прессования (50 МПа). Если прикладывать

давление при комнатной температуре (как происходит при спекании СВС-порошков SiC), то в момент синтеза происходит разрушение графитовой матрицы. Второй вариант – проводить этап нагрева до температуры спекания при минимальном давлении, и в момент выхода на температуру спекания увеличить давление прессования до 50 МПа. Микроструктура керамики, полученная при данном варианте показана на рисунке 16б. Пористость значительно увеличилась, по сравнению с обычным ИПС SiC (Рисунок 16а), следовательно, такой вариант не подходит. Оптимальным вариантом для приложения нагрузки, является момент синтеза внутри графитовой матрицы (момент синтеза определяется по резкому изменению ИПС параметров: напряжение, сила тока, температура). Микроструктура SiC (Рисунок 16в), полученная при таком варианте ИПС+СВС, полностью идентична микроструктуре, полученной при спекании СВС-порошков.

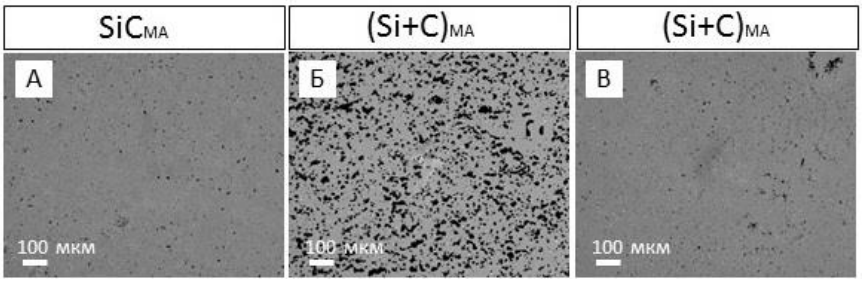


Рисунок 16 – Микроструктура керамики, полученная с использованием порошка SiC_{MA} (а) и реакционной смеси $(Si+C)_{MA}$ (б,в)

В **шестой главе** представлены данные по механическим свойствам полученных SiC керамик. Результаты измерения твердости образцов показаны в таблице 6. Значения твердости керамических материалов, полученных при ИПС 1800 ºС, коррелируют с относительной плотностью и находятся в пределах 7–20 ГПА. Эти результаты также показывают, что спеченный при тех же условиях коммерческий порошок SiC_{SG}, имеет твердость 5.6 ГПа, что ниже чем у всех СВС-порошков SiC.

Таблица 6 – Твёрдость образцов SiC (ИПС: 1800 ºС, 200 ºС/мин, 10 мин, 50 МПа)

Образец	Твердость (H_v), ГПа
SiC_T	20.1 ± 0.2
SiC_{MA}	7.2 ± 0.2
SiC_N	10.1 ± 0.1
SiC_R	10.2 ± 0.3
SiC_{SG}	5.6 ± 0.1

Стоит отметить, что данный режим спекания использовался только в целях сравнения относительной плотности и твердости полученных СВС-порошков SiC. Беспористые образцы были получены из порошка SiC_{MA}, который спекали при следующем ИПС режиме: скорость нагрева 200 °С/мин; температура спекания 2000 °С, выдержка – 10 минут, давление прессования 90 МПа. Твердость данного образца составляет 25 ГПа, трещиностойкость 3–5 МПа·м$^{1/2}$. На рисунке 17 показана микроструктура после индентирования по методу Виккерса (P = 49 Н).

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

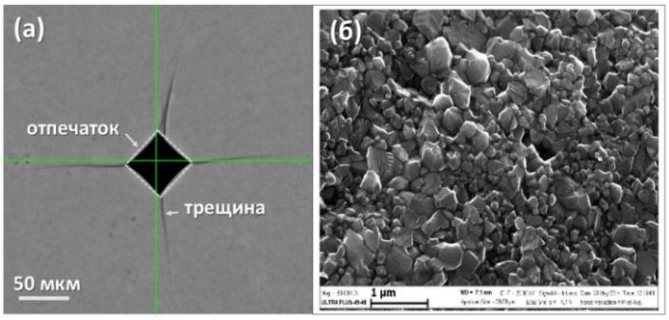


Рисунок 17 – Микроструктура беспористой керамики (а) и поверхность хрупкого излома (б)

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

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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Показано, что сочетание кратковременной механической активации реакционной смеси порошков кремния и углерода и последующего синтеза в режиме горения позволяет получать субмикронные порошки (50–300 нм) β‑фазы карбида кремния с удельной поверхностью более 20 $м^2$/г. Возможность СВС карбида в бинарной системе Si-C в инертной газовой среде без подогрева связана с модифицированием реакционной среды в ходе МА, приводящей к образованию субмикронных наноструктурных композиционных Si-C частиц с высокой поверхностью контактов между реагентами.

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

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

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

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

6. В режиме СВС с четырьмя разными методами активации процесса синтезированы порошки карбида кремния в системах: Si-C (механически активированной); Si-C-Тефлон; Si-C-N_2; и SiO_2-Mg-C. Показано, что при оптимальных условиях синтеза все четыре метода позволяют получить субмикронные порошки карбида кремния с удельной поверхностью в диапазоне от 5 до 140 $м^2/г$.

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

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

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

11 Московских Д.О., Рогачев А.С., Мукасьян А.С, Самораспространяющийся выскокотемпературный синтез карбида кремния: влияние высокоэнергетической механической

обработки, XI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, ноябрь 2013, с. 65.

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

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

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

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

ОТЗЫВ

научного руководителя на диссертационную работу Московских Дмитрия Олеговича по теме: «Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной керамики на его основе», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Московских Дмитрий Олегович поступил в «МИСиС» в 2006 г. и успешно освоил учебную программу по специальности 150108 «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия» на кафедре Порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП). В 2011 году Московских Д.О. на «отлично» защитил дипломную работу по теме: «Исследование влияния механического активирования на СВС процесс при получении электродного материала FeAl-$ZrO_2^{нано}$» с присвоением квалификации «Инженер» по специальности: «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия».

В 2011 году Московских Д.О. поступил в очную аспирантуру НИТУ «МИСиС» по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы», которую успешно окончил в 2014 г., сдав кандидатские экзамены (иностранный язык) на «отлично», (философию и специальность) на «хорошо» и подготовив диссертацию по теме: «Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной керамики на его основе».

Московских Д.О. талантливый молодой ученый с превосходными организаторскими способностями. Мне очень приятно работать с такими энергичными молодыми людьми, которые стремятся познать природу вещей. Последовательный и кропотливый труд в течение трех лет аспирантуры принесли свои плоды, воспитав в нем исследователя, способного самостоятельно ставить и решать современные научные и прикладные задачи. Его отличает высокая организованность и требовательность к себе, умение выполнять большой объем работы, способность формировать гипотезы и качественный анализ полученных данных.

Направление исследований Дмитрия Олеговича находится на границе двух дисциплин – науки о горении и науки о материалах. Поэтому за относительное короткое время, ему пришлось освоить очень широкий круг современных методов и методик как в области горения, так и в материаловедение. Он «зажег» систему кремний - углерод, без каких-либо химических добавок или подогрева, что не удавалось сделать никому в течение 40 лет исследований. Ему удалось впервые получить беспористую SiC керамику, без активаторов, совмещая процессы горения и искрового плазменного спекания. Во время стажировки в Университете Нотр-Дам (США) сдал квалификационный экзамен по работе на одном из самых высокоразрешающих электронных сканирующих микроскопов FEI Magellan-400 и просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan-380. Исследования на данных приборах позволили изучить динамику структурных превращений в процессе механического активирования в системе кремний-углерод.

Московских Д.О. непрерывно повышает свою квалификацию, участвуя в работах научных конференций, школ и семинаров, выступая с устными докладами, в том числе на английском языке. Выступил с докладами по теме диссертации на 5 Международных Конференциях и Симпозиумах в США, Италии, Армении и России. По материалам диссертации им опубликовано 4 научные статьи в журналах из перечня ВАК, и входящих в базы данных Web of Science and Scopus. Также получен патент РФ на способ получения нанопорошка карбида кремния.

Хочется отметить и организаторский талант соискателя. Его вклад в создание Научно-Исследовательского Центра «Керамические Конструкционные Наноматериалы» трудно переоценить. Он помогает мне поддерживать доброжелательную атмосферу в коллективе при максимальной эффективности работы всех его участников.

Основываясь на вышесказанном, я считаю, что Московских Дмитрий Олегович, является специалистом, обладающим всеми необходимыми квалификациями кандидата технических наук. Диссертационная работа Московских Д.О. по теме: «Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной керамики на его основе» соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам соискатель заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Научный руководитель
Доктор физико-математических наук, профессор,
Директор НИЦ «Конструкционные
Керамические Наноматериалы» А.С. Мукасьян

Подпись
заверяю
начальник отдела
кадров НИТУ «МИСиС» Криволапова О.Н.
10 / 03 2015 г.