

СИНТЕЗ ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. ВЛАСОВ, А.С. БЕЛОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: asb106@tpu.ru

Композитные материалы – это современные материалы, которые используются при необходимости достижения изделием особой легкости, устойчивости к коррозии и улучшенных механических свойств. Такие материалы по своей сути обладают более высоким отношением прочности к плотности, а также высоким отношением жесткости к плотности, лучшей усталостной стойкостью, лучшими свойствами при повышенных температурах, более высокой прочностью, лучшей износостойкостью, более высокой термостойкостью, огнестойкостью, более высокой поперечной жесткостью и прочностью [1]. Карбид кремния (SiC) – это одна из важных неоксидных керамик, которая в наше время имеет довольно расширенное промышленное применение. Если не углубляться, то можно сказать, что он имеет исключительные свойства. К ним относятся, например, высокая твердость и прочность, химическая и термическая стабильность, высокая температура плавления, устойчивость к окислению, высокая эрозийная стойкость и т.д. Все это делает SiC, по сути, идеальным кандидатом для использования в высокомоощных электронных устройствах, работающих при высоких температурах, а также при истирании и резке [2].

В настоящее время активно развивается направление использования карбида кремния в качестве наполнителя полимерного связующего для сырья в аддитивных технологиях. Аддитивное производство – важная часть современного производства, которая позволяет изготавливать пластиковые изделия сложной формы путем печати по слоям. Традиционно расходным материалом во время процесса наплавления выступает особая нить из пластика выбранного диаметра, которая подается в сопло с определенной температурой. В последнее время ученые проводят множественные исследования, направленные на широкое использование полимерных деталей, разработанных с помощью аддитивных технологий. Технология аддитивного выращивания отличается от остальных своей низкой стоимостью изготовления необходимых деталей [3]. В аддитивном производстве все детали изготавливаются строго в заданной последовательности слой за слоем. Сегодня аддитивные технологии используются для изготовления эргономичных изделий, применяемых в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Возрастающие требования к различным изделиям диктуют необходимость использования материалов с более высокими физико-механическими свойствами. В этой связи актуален вопрос использования композитов в качестве исходного сырья для аддитивных технологий. Широко известен и распространен полимер типа «PLA», и в мире опубликовано несколько работ, в которых предлагается модификация материала путем внесения в него порошка карбида кремния. Предполагается, что такой подход может существенно улучшить теплофизические и физико-механические свойства [4]. Данная работа посвящена получению порошка карбида кремния с целью его дальнейшего использования в качестве компонента полимерного композита.

В промышленных масштабах карбид кремния SiC получают в печах методом карботермического восстановления из смеси диоксида кремния SiO_2 и углерода С с определенными добавками [5]. Положительно отличается данный метод большими производственными объемами и простотой реализации, однако отрицательными сторонами является высокая загрязненность получаемого продукта исходной шихтой, ввиду неполноты протекания реакции, вызванной сильным градиентом температур, неравномерным нагревом шихты.

С целью снижения градиента температур в реакционной зоне был разработан лабораторный стенд, который позволяет осуществлять нагрев постоянным током шихты для синтеза карбида кремния в количестве порядка 15 г за один рабочий цикл. Конструкция запатентована [6]. Установка содержит графитовые элементы – графитовый стакан (катод) и графитовая труба

(анод), к которым подключены отрицательный и положительный контакты соответственно от источника постоянного тока (ИПТ). В полость между контактами помещается шихта, которая нагревается резистивно под действием протекающего тока (Джоулев нагрев). Смесь разогревается до температур карбидообразования, формируется SiC. Электроды в данном исполнении расположены в изоляционном шкафу горизонтально, графитовые элементы обернуты слоем графитового войлока и муллитокремнеземистой ваты с целью снижения теплопотерь. Теплоизоляционный слой оборачивается полностью вокруг графитовых элементов, однако при выполнении тепловизионной съемки часть теплоизоляции удаляется для контроля температуры в разных областях.

Так на рисунке 1, а представлен внешний вид установки после частичной разборки теплоизолирующего слоя непосредственно после процесса синтеза.

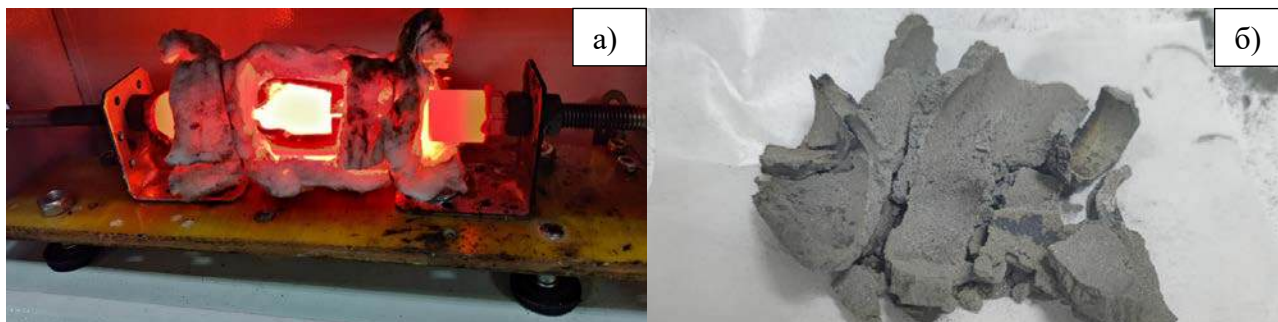


Рисунок 1. Внешний вид элементов установки (а) для синтеза SiC с демонтированной теплоизоляцией и спеков SiC (б), извлеченных из установки после синтеза

Путем проведения серии экспериментов получен порошок карбида кремния из коммерческого кремния Si и углерода C, при этом был выбран режим работы, ранее определенный в ряде исследовательских работ, а именно воздействие постоянным током от ИПТ с силой 450 А при длительности 180 с, при этом потребление электроэнергии за рабочий цикл составляет 0,31 кВт·ч [7].

Образец карбида кремния (рисунок 1, б) после синтеза получается в виде спеков, поэтому для дальнейшего исследования проводится дополнительная обработка образца.

Первым этапом является измельчение в планетарной шаровой мельнице Retch PM 100 в стакане из карбида вольфрама (WC) с размольными шарами диаметром 12 мм в количестве 9 шт в течение 15 мин при частоте вращения 400 об/мин с изменением направления вращения каждые 3 мин. Вторым этапом осуществляется рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD 7000s, CuK α (с «медной» трубкой) полученных образцов в качестве подтверждения на соответствие основных фаз синтезированного материала карбиду кремния.

По результатам анализа определяется необходимость дополнительной очистки от остаточного несвязанного углерода в синтезированных образцах путем отжига. Образец помещается в муфельную печь ЭКПС-10, производится нагрев до температуры 950 °С со скоростью 25 °С/мин, образец выдерживается при этой температуре в течение 2 ч в атмосфере воздуха, после чего печь выключается, происходит естественное охлаждение до комнатной температуры.

Для контроля полученного результата повторно проводится рентгенофазовый анализ. В данном случае полученные результаты до и после обжига представлены на дифрактограммах на рисунке 2.

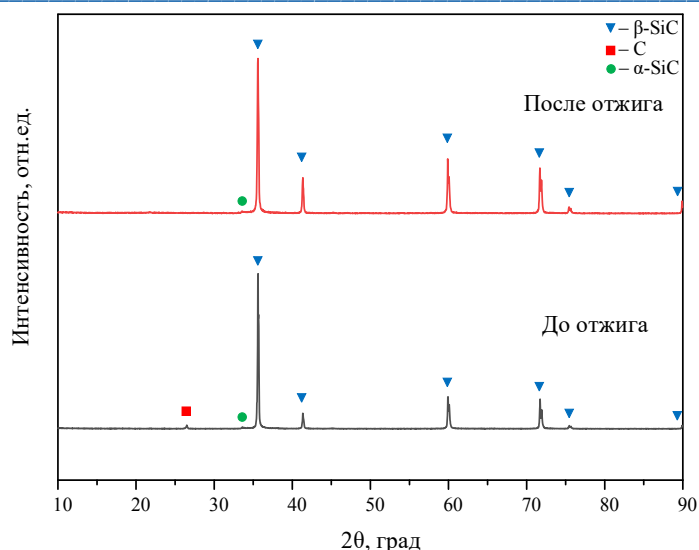


Рисунок 2. Картины рентгеновской дифракции синтезированного порошка SiC до и после очистки (отжига) от несвязанного углерода в фазе графита

Как видно на рисунке 2, идентифицируется фаза кубического карбида кремния β -SiC, наблюдаются незначительные следы α -SiC, отсутствуют фазы оксида кремния. В исходном продукте синтеза, видимо, присутствует графит, о чем говорит небольшой след в области ~ 26 град., который после выполнения отжига не идентифицируется. Затем порошок SiC направляется на исследования другими методами (электронная микроскопия, синхронный термический анализ и др.). Таким образом, представлена информация по подготовке к дальнейшей работе в области оценки морфологии частиц продукта синтеза, механических характеристик, оценки возможностей использования полученного карбида кремния в качестве сырья для получения полимерных композиций с керамическим наполнителем.

Научный руководитель: Пак А.Я.

Список литературы

1. Wankhade L.N. et al. Characterization of aluminium-silicon carbide metal matrix composites // Mater. Today Proc. Elsevier, 2021. Vol. 44. P. 2740–2747.
2. Abderrazak H., Hmida E. Silicon carbide: synthesis and properties // Prop. Appl. Silicon Carbide. InTech Rijeka, Croatia, 2011. – P. 361–388.
3. Sahay R. et al. Influence of silicon carbide reinforcement on mechanical behavior of 3D printed polymer composites // Mater. Today Proc. Elsevier, 2021. – Vol. 46. – P. 5991–5996.
4. Kakanuru P., Pochiraju K. Moisture ingress and degradation of additively manufactured PLA, ABS and PLA/SiC composite parts // Addit. Manuf. Elsevier, 2020. – Vol. 36. – P. 101529.
5. Weimer A.W. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Springer Netherlands, 2012.
6. Патент № 2475449 Российская Федерация, МПК МПК B22F 9/14 (2006.01), B22F 9/16 (2006.01), C01B 32/984 (2017.01). Устройство для получения порошка карбида кремния: № 2023119027: заявл. 19.07.2023: опубл. 16.04.2024 / А.Я. Пак, П.С. Гринчук, А.В. Власов, П.В. Поваляев, А.А. Гумовская; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 7 с.: ил. – Текст: непосредственный.
7. Власов А.В., Лавренчук А.А. Синтез карбида кремния резистивным методом на модернизированной лабораторной установке // Бутаковские чтения: сборник статей III Всероссийской с международным участием молодежной конференции, 12-14 декабря 2023 г., Томск. Томский политехнический университет, 2023. – P. 324–326.