

УДК 621.928

**О.Н. Шагарова**

## **ОБОСНОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

*Приведены результаты исследований, которые позволяют определить структуру карбидокремниевых материалов, обеспечивающих повышение износостойкости и высокую долговечность рабочих поверхностей технологического оборудования. Рассмотрена применимость методов получения кристаллов карбида кремния, для формирования соответствующих изделий. Определены ключевые зависимости для реализации технологических процессов при использовании карбидокремниевых композитов.*

*Ключевые слова: гидроабразивное воздействие, композиционные материалы, кристаллы, карбид кремния, силицирование, карбидокремниевые материалы.*

**З**начительная часть технологического оборудования горных предприятий, связанного с перемещением и классификацией гидроабразивных смесей, подвергается повышенному износу и требует применения специальных конструкционных материалов для обеспечения необходимых показателей надежности.

Наиболее перспективным материалом для изготовления рабочих элементов оборудования при гидроабразивном воздействии являются композиционные материалы на основе карбида кремния, кристаллы которого обладают высокой твердостью 9 единиц по Моосу [1]. Это в полной мере удовлетворяет одному из требований, предъявляемых к материалам, способным обеспечить высокую долговечность при гидроабразивном и газоабразивном воздействии.

Кристаллы карбида кремния существуют в двух основных модификациях:

1. Кубический  $\beta$ -SiC – стабильный приблизительно до температуры 2000-2200С.

2. Гексоганальный  $\alpha$ -SiC – стабильный при более высоких температурах.

Различными свойствами кристаллов карбида кремния посвящены многочисленные исследования, но исследования кристаллов карбида кремния на абразивный износ практически отсутствуют, кроме упоминания об этом свойстве в работах [2, 3].

Известно несколько методов получения кристаллов карбида кремния, но самым перспективным является метод высокотемпературного синтеза из газовой фазы [4].

Существуют три способа получения изделий из карбида кремния на основе [5, 6, 7]:

1. Монолитного самосвязанного поликристаллического карбида кремния.

2. Силицированных графитов.

3. Композиционных материалов на основе карбида кремния – метод реакционного спекания.

Рассматривая способы получения изделия из карбида кремния с точки

зрения износостойкости против гидроабразивного воздействия, следует остановиться на следующем, что в принципе все они отличаются друг от друга методом получения заготовок матриц готового изделия под заключительную операцию – силицирование. Именно методе получения заготовок реализуются необходимые требования к материалу, обладающему высокой гидроабразивной стойкостью – создание однородной структуры, которая характеризуется большим содержанием компонента, обладающего наибольшей твердостью в объеме материала и наименьшим расстоянием между кристаллами этого компонента [8]. В целом процесс взаимодействия углерода заготовки с кремнием должен протекать при соблюдении следующего условия: поверхность протекания реакции взаимодействия кремния с углеродом заготовки матрицы изделия должна быть максимально возможной. Только в этом случае можно обеспечить максимальное содержание кристаллов карбида кремния в готовом изделии с минимальным расстоянием между ними.

Для этого необходимо транспортирование кремния в порах между частицами углеродистого материала и в порах самого углеродистого материала. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяет заготовка, полученная методом химического формования, которая обладает следующими преимуществами:

1. Наличие во всем объеме заготовки пронизывающей открытой пористости, формирующейся в результате деструкции летучих веществ при термическом разложении термореактивной смолы во время нагрева до температуры начала взаимодействия кремния с углеродом, а также отсутствия операции прессования.

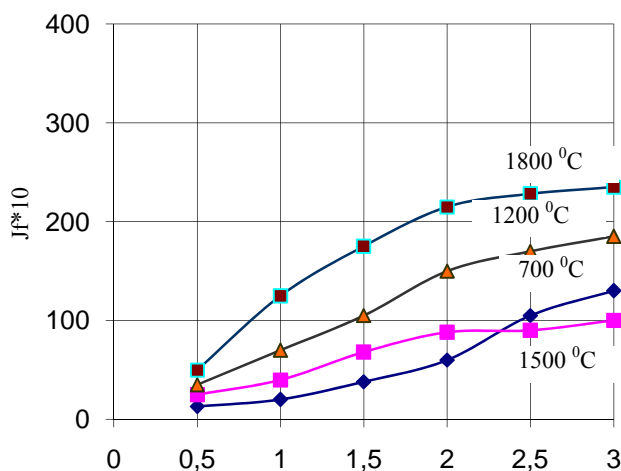
2. Открытая пористость позволяет осуществлять транспортирование кремния по всему объему заготовки между частицами углеродистого вещества, увеличивая поверхность взаимодействия между компонентами, вступающими в реакцию, что сокращает длительность процесса взаимодействия. В тоже время, применение неграфитирующегося углерода, обладающего открытой пористостью, в качестве материала заготовки, позволяет положительно влиять на образование кристаллов карбида кремния в количественном отношении и на равномерность их расположения в объеме готового изделия.

Применение метода химического формования для получения заготовок изделий из неграфитирующегося углерода позволяет наиболее полно решать задачу транспортирования кремния в порах заготовки и самого углеродистого вещества. Этим обеспечивается наивысшая скорость протекания реакции и наиболее полное взаимодействие вступающих в реакцию кремния и углерода. В результате образуется монолитная структура материала на основе карбида кремния с точной фиксацией требуемой формы готового изделия, возникающей благодаря образованию каркаса сросшихся кристаллов при взаимодействии углерода заготовки с кремнием, при этом достигается большая однородность получаемого материала.

Рассмотренный процесс получения изделий на основе карбида кремния с применением метода химического формования заготовок позволяет получать изделия из композиционного материала с содержанием карбида кремния 90-93%, т.е. с высокой однородностью и твердостью до 9 ед. по Моосу [9].

Изделия, полученные этим методом, имеют колебания химического состава

### Радиусы пор



**Рис. 1. Кривые радиусов пор неграфитирующегося углерода в зависимости от температур термической обработки**

[10]: по карбиду кремния от 90-93%; по свободному кремнию от 7-10%; по свободному углероду от 0-1,5%.

Это естественно снижает однородность материала и его стойкость, особенно, если, как указано в работе [3], при гидроабразивном воздействии пульпы могут возникать кавитационные явления, когда микроповерхность материала, кроме гидроабразивного воздействия подвергается микроударным нагрузкам большой силы.

Однородность получаемого материала определяется количеством и равномерностью распределения кристаллов карбида кремния в объеме и характеризуется расстоянием между ними. На это влияет на размер и расположение пор в исходном углеродистом веществе. Изменение пористости неграфитирующегося углерода происходит в области температур 700 °C, 1200 °C, 1500 °C и 1800 °C [12].

Для исследования влияния пористости исходного неграфитирующегося вещества – торфяного кокса - на

количество образовавшегося карбида кремния он подвергался термической обработке при температурах 700 °C, 1200 °C, 1500 °C, 1800 °C. Интервалы распределения пор по размерам в области каждой температуры исследовались методом малого углового рассеивания рентгеновских лучей в малоугловой рентгеновской камере К.Р.М.- 1. Съемка велась на медном излучении. Сравнение интенсивности рентгеновских лучей под малыми углами проводили в виде зависимостей, указанных на рис. 1.

Результаты исследований показали, что предварительная обработка неграфитирующегося углеродистого вещества при температуре 1200 °C дает наиболее однородную структуру с содержанием карбида кремния до 95-96% в виде каркаса сросшихся кристаллитов. Химический анализ показал, что полностью отсутствует свободный углерод, а содержание кремния колеблется в материале от 4% до 5%.

На содержание карбида кремния в готовом изделии кроме пористости заготовки оказывает влияние и такие технологические параметры, как температура взаимодействия кремния с углеродом и время выдержки при этой температуре, поэтому необходимо выявить степень этого влияния, а также определить оптимальные технологические параметры при которых достигается максимальное значение содержания карбида кремния в готовом изделии. Это дает возможность выбрать нагревательное оборудование для осуществления разработанной технологии в промышленных условиях.

По диаграмме состояния кремний-углерод можно определить области существования раствора и расплава на основе кремния, а также температуру диссоциации карбида кремния равную 2760 °С.

Взаимодействие кремния с углеродом начинается при температуре плавления кремния - около 1450 °С, но скорость взаимодействия до температуры 2100 °С незначительна [13], поэтому исследования проводились в области температур от 1600 °С до 2400 °С, т.е. в той области, в которой при минимальной температуре взаимодействия кремний находится в расплавленном состоянии, а при максимальной температуре диссоциация карбида кремния теоретически не происходит.

Для исследования методом химического формования из неграфитирующегося углерода, прошедшего термическую обработку при температуре 1200 °С изготавливались одинаковые кубические заготовки-матрицы. Силицирование вели в среде аргона в печи Таммона. Скорость нагрева до температуры исследования была во всех случаях 40 °С в минуту. Содержание карбида кремния определялось методом химического анализа после достижения заданной температуры, а затем после времени каждой выдержки до получения максимального значения кремния в образце. При достижении каждого максимального значения увеличивалось время выдержки на 10 мин., опыт повторялся, чтобы подтвердить достигнутый максимум. Для каждого значения опыт повторялся по пять раз, и брались средние арифметические значения. Данные исследования приведены в табл. 1.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что максимального значения содержания кристаллов карбида кремния можно достигнуть

при любой температуре в исследуемой области. Однако скорость протекания реакции взаимодействия углерода заготовки с кремнием зависит от температуры протекания реакции, а это влияет на продолжительность и производительность технологического процесса получения изделий. Длительность процесса взаимодействия при температуре 1600 °С в 5,4 раза выше, нежели при температуре 2400 °С.

Рентгеновский анализ показывает, что в образцах, полученных до температуры 2200 °С содержится только  $\beta$ -модификация карбида кремния, а в образцах, полученных выше этой температуры, смесь  $\alpha$  и  $\beta$  фаз карбида кремния. Все это говорит о том, что в производственных условиях можно применять любое нагревательное оборудование, позволяющее получить температуру от 1600 °С и выше. Качество полученных изделий по содержанию карбида кремния и однородности структуры не зависит от температуры протекания реакции взаимодействия углерода заготовки с кремнием в области исследуемых температур. В то же время, прерывая процесс взаимодействия при определенной достигнутой температуре, изменяя время выдержки, а также применяя для формирования заготовки матрицы неграфитирующийся углерод, прошедший предварительную термическую обработку можно изменять содержание карбида кремния в изделии, т.е. изменять однородность структуры получаемого материала и этим, в определенных пределах управлять процессом изнашивания, влияя на долговечность оборудования.

Данные, представленные в табл. 2 по применению в производственных условиях на второй стадии обогащения фосфоритов производственного объединения «Фосфаты» песковых насадок из карбидокремниевых материалов,

Таблица 1

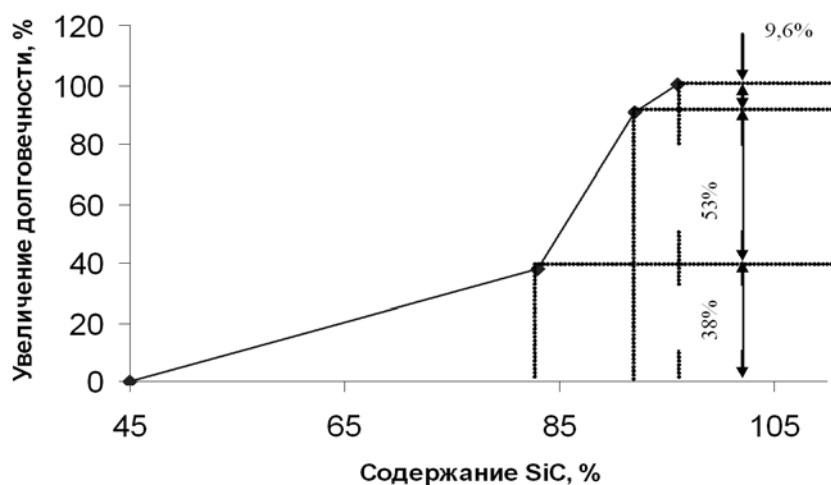
**Образование карбида кремния в области температур от 1600-2400 °С  
в зависимости от времени выдержки**

Темпе- ратура, °С	Время выдержки при температуре, мин														
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
<b>1600</b>	38,7	39,1	40,6	42,5	45,2	49,8	59,9	70,1	74,7	78,4	83	86,8	88,6	92,4	95,4
<b>1700</b>	44,5	42,5	44,8	48,9	55,1	60,9	72,9	75,2	84,9	89,1	95,9	95,9	95,9		
<b>1800</b>	47	49,8		56,3		67,3		79,5		94,2		95,7	95,8		
<b>1900</b>	49,5	54,6		78,6		90,4		96,1		96					
<b>2000</b>	53,2	59,0		86,1		92,4		96		96,1					
<b>2100</b>	54,5	60,1		90,5		95,9		95,9							
<b>2200</b>	60,3	70,1		92,7		96,1		96,1							
<b>2300</b>	69,2	73,3		94,3		96		96,2							
<b>2400</b>	76,6	83,1		96,2		96,1									

Таблица 2

**Долговечность песковых насадок из карбида кремния, полученных  
различными технологическими способами**

Диаметр гидро- циклона, мм	Технологическая операция	Содержание твёрдого в пульпе, %	Объёмный расход пуль- пы, м <sup>3</sup> /час	Долговечность, час			
				1	2	3	4
				Силицир- графит	Поликрист. карбид кремния	Метод реакц. спекания	Метод реакц. спекания с не- графит. углеро- дом
1000	Обесшамливание	12	1500	4180	5780	8860	9710
500	Обесшамливание	30	1250	4120	5760	8640	9700
3500	Обесшамливание	50	800	3980	5600	8640	9420
250	Обесшамливание	25	400	4120	5760	8980	9750
Содержание карбида кремния в изделии, %				45	83	92	96



**Рис. 2. Увеличение долговечности песковых насадок гидроциклонов в зависимости от содержания карбида кремния в их материале**

полученных разными способами, позволяют сделать общий вывод: долговечность песковых насадок с ростом содержания карбида кремния в изделии увеличивается.

Графическая интерпретация полученных данных по увеличению долговечности представлена на рис.2.

Анализируя данные графической интерпретации увеличения долговечности, представленные на рис. 2, следует остановиться на том, что имеются принципиальные различия между методами получения заготовок рассматриваемых карбидокремниевых изделий.

При силицировании графита заготовка обладает большой плотностью и это не позволяет проникать кремнию на большую глубину. Изделия получают со сравнительно низким, до 45%, содержанием карбида кремния и неравномерным распределением его кристаллов в объеме материала.

В случае получения изделия из монокристаллического карбида кремния, материалы заготовки – углерод и готовые кристаллы карбида

кремния подвергают смешиванию, а затем прессуют. При этом на расположение кристаллов первичного карбида кремния сказываются все технологические недостатки операции смешивания. Операция прессования приводит к уплотнению заготовки и при образовании вторичного карбида кремния изделию присущи все недостатки, которые характеризуют изделия, полученные методом силицирования графитов. Неравномерность расположения кристаллов карбида кремния в объеме материала приводит к ослаблению связей между ними и при абразивном или гидроабразивном воздействии может происходить выбивание или вымывание их из объема материала изделия.

В случае изготовления песковых насадок из карбида кремния способом реакционного спекания, заготовки получают методом химического формования. Они характеризуются пронизывающей их объем пористостью. Применение неграфитирующегося углерода, предварительно обработанного при температуре 1200 °С,

увеличивает количество открытых пор и позволяет получить материал с содержанием карбида кремния до 96%. Данные преимущества метода химического формования для получения заготовок позволяют получать материалы с большим содержанием карбида кремния, равномерным расположением его кристаллов в объеме материала с минимальным расстоянием между ними, что дает возможность получить структуру, характеризующуюся наличием каркаса сросшихся кристаллов карбида кремния в изделиях строго фиксированной формы.

Только неравномерным расположением кристаллов карбида кремния и слабостью связей между ними можно объяснить, что с увеличением содержания SiC на 38% в изделиях из монолитно связанного карбида кремния в сравнении с изделиями, полученными методом силицирования графитов, дало увеличение долговечности на 38,6%. При этом увеличение содержания карбида кремния в материале, полученным методом реакционного спекания в сравнении с материалом, полученным методом монолитного самосвязанного карбида кремния, на 9% увеличило долговеч-

ность изделия на 53%. Это объясняется равномерным расположением кристаллов карбида кремния в структуре материала и наличием связей между ними, т.е. наличием каркаса сросшихся кристаллитов. Применение для получения заготовок изделий из неграфитирующегося углерода, прошедшего предварительную термическую обработку при температуре 1200 °С, позволило увеличить содержание карбида кремния в материале на 4% и увеличить долговечность на 9,6%. В этом случае произошло уплотнение каркаса сросшихся кристаллитов за счет уменьшения расстояния и упрочнения связей между ними.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что структура карбидокремниевых материалов, обеспечивающих повышение износостойкости и высокую долговечность рабочих поверхностей оборудования, должна характеризоваться не только максимальным содержанием карбида кремния с равномерным расположением его кристаллов в объеме материала и расстоянием между ними, стремящимся к нулю, но и наличием механически прочных связей между кристаллитами.

---

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии, Госгориздат, М., 1961.
2. Поваров А.И. Гидроциклоны на обогатительных фабриках., М., Недра, 1978
3. Повышение износостойкости горно-обогатительного оборудования. Под ред. Пенкина Н.С., М., 1992.
4. Францевич И.Н. Авторское свидетельство №176070 от 26.02.1964.
5. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Семёнов Ю.Н., Бородин П.Я., Машицкий А.А., Исследование условий получения и эксплуатации поликристаллического карбида кремния. Сб. Карбид кремния, К., Наукова думка, 1966.
6. Костарева Т.В. Роль агрегатного состояния кремния при образовании графит-карбидокремневых композиций. Материалы семинара «Графиты и их применение в промышленности», 1974.
7. Андрус В.В., Касатыкин В.И., Рабин Н.И., Саликов В.С. Способ изготовления изделий из карбида кремния. Авторское свидетельство №675036, бюллетень №27 от 25.07.79.
8. Плотниченко Н.В., Шагарова О.Н. Требования к конструктивным материалам, способным увеличить межремонтный период оборудования при работе в гидроабразивных средах. // Сб. научн. тр. студ. и ма-

гистров, М: МГГУ., вып. 5., 2005, стр. 250-255;

9. Шагарова О.Н. Выбор и обоснование способов повышения долговечности оборудования технологических линий производства кварцевого песка. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н., М., МГГУ, 2005

10. Рабин Н.И. Повышение межремонтного периода оборудования технологических линий обогащения фосфоритов на основе применения износостойких футеровок. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. М., МГИ, 1985.

11. Скрипченко Г.В., Касаткин В.И. Сб. Структурная химия углерода и углей, М., Наука, 1970, с.67

12. Фиалков А.С. Формирование структуры и свойства углеграфитовых материалов, М., Metallurgia, 1965

13. Гнесин Г.Г., Куругомов А.В. Роль агрегатного состояния кремния в процессе силицирования и исследование кремниевой фазы в силицированных графитах, Сб. Карбид кремния, К., Наукова думка, 1966. **ИДБ**

### Коротко об авторе

Шагарова О.Н. –доцент, кандидат технических наук.  
Московский государственный горный университет,  
Moscow State Mining University, Russia, [ud@msmu.ru](mailto:ud@msmu.ru)



## ДИССЕРТАЦИИ

### ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
<b>САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ им. Г.В. ПЛЕХАНОВА (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)</b>			
ПОДОСЕЛОВ Александр Александрович	Оценка устойчивости выработок на удароопасных пластах в различных геодинамических условиях Воркутского угольного месторождения	25.00.20	к.т.н.
КОНДРАТЕНКО Олеся Васильевна	Обоснование рациональных параметров машины для снижения влагосодержания сапропеля энерго-сберегающим способом	05.05.06	к.т.н.
ФЕДОРОВ Федор Владимирович	Обоснование рациональных параметров канатных ловителей для шахтных конвейеров с подвесной лентой	05.05.06	к.т.н.