

УДК 621.921.27:661.665.1

НОВЫЙ ВЫСОКОПЛОТНЫЙ ЖАРОСТОЙКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И КРЕМНИЯ

С.В.Дигонский, В.В.Тен

Управляющая горнорудная компания «Уранцветмет»

В области диаграммы состояния системы кремний - углерод от температуры 1402 °С и состава, содержащего 0,75 ат.% углерода, до температуры 2540 °С и состава, содержащего 27 ат.% углерода (от эвтектики до перитектики), между кремнием и карбидом кремния существует серия составов, представляющих собой растворы карбида кремния в кремнии, то есть связанные материалы с широким диапазоном температур плавления и необычными физико-химическими характеристиками. Результаты большого числа исследований процессов, протекающих при спекании керамик на основе SiC позволили синтезировать новый SiC/Si-материал, плотность которого равна 2,88 г/см³, пористость - 10,3%, по этим характеристикам он превосходит материал нагревателя «Globar-SG».

Возникающий в разработанной технологии вторичный карбид кремния, будучи мелкокристаллическим (либо аморфным), существенно упрочняет (SiC+Si)-связку композиционного материала, что делает необычными его физические характеристики, в частности, устойчивость к истиранию и стойкость при резких теплосменах.

Комплекс свойств нового материала определяет возможные области его применения: тигельные материалы, контактирующие с расплавленными металлами; сопловые вкладыши высокотемпературных газоструйных аппаратов; сопловые лопатки, работающие при высоких температурах и окислительных средах; малоистираемые антифрикционные элементы вращающихся при высоких температурах деталей машин; малоистираемые электрошетки электрических машин; различные клапаны, испытывающие периодические ударные нагрузки; высокотемпературные нагреватели, работающие в агрессивных условиях.

Ключевые слова: композиционный материал, карбид кремния, кремний, спекание, расплавы, CVD.

A NOVEL SILICON CARBIDE/SILICON MATERIAL WITH LOW POROUS AND HIGH RESISTANT TO GAS CORROSION

S.V.Digonsky and V.V.Ten

Uranzvetmet Co

In the silicon-carbon phase diagram there exists an area between carbon content of 0.75 and at 0.27 at. % and temperatures between 1402 °C and 2540 °C, which includes solutions of carbide in silicon characterized by unusual physical and chemical properties. Results of a large number of the studied of processes going on during sintering of SiC-based ceramics have allowed obtaining a novel SiC/Si composite with a density of 2/88 g/cm³ and a porosity of 10.3%. These characteristics look better than those of heater «Globar-SG». In a technological process developed, inclusions of secondary silicon carbide occur in either submicron or amorphous shape. They strengthen a composite microstructure of the material, which yields its unusual physical properties, wear resistance and resistance to sharp temperature changes.

A combination of the properties of the material developed determines its possible applications, such as crucible materials contacting with metal melts, liners in nozzles, vanes working at high temperatures in oxidizing atmosphere, rotating elements with low friction and high wear resistance working at high temperatures, brushes of high wear resistance for various electric machines, various valves subjected to impact loadings, high temperatures heaters for aggressive environments.

Keywords: composite materials, silicon carbide, silicon sintering, melts, CVD

1. Введение

Благодаря редкому и даже уникальному сочетанию физических и химических свойств (исключительно высокая твердость, жаростойкость, устойчивость против истирания и коррозии) карбид кремния (SiC) с успехом используется в огнеупорной и абразивной промышленности, а также в специальной технике в качестве термостойкого и износостойкого материала. Широкое применение карбид кремния получил благодаря своим электротехническим характеристикам в качестве материала для нагревательных элементов в электрических печах сопротивления, поэтому большое число исследовательских работ, направленных на повышение качества SiC-изделий, связана с разработками в области карбидокремниевых электронагревателей (ККЭН). Известно, однако, что уже десятки лет отечественные серийные ККЭН по техническим характеристикам (величина пористости, стабильность электросопротивления в процессе эксплуатации и, естественно, длительность эксплуатации) уступают зарубежным нагревательным элементам, в первую очередь, нагревателям семейства «Globar» американской фирмы «Carborundum».

Поскольку карбид кремния не плавится, а сублимирует, то единственным способом получения SiC-изделий является высокотемпературное спекание SiC-порошков, при этом, главная причина низкого качества большинства отечественных ККЭН заключается в том, что в цикле производства карбидокремниевых электронагревателей отсутствует целый технологический передел - объемное уплотнение SiC-изделий методом химического газофазного осаждения вещества (ХГО или CVD-метод).

Следует отметить, что общепризнанной теории процесса твердофазного спекания порошкообразных веществ и упрочнения керамических изделий при обжиге все еще не существует, хотя все исследователи сходятся в том, что в этом процессе имеет место перенос материала. Но так как он происходит при температурах, значительно более низких, чем температуры сублимации этих веществ, транспорт в результате испарения и конденсации исключается и перенос материала является результатом поверхностной и объемной диффузии, вязкого и пластического течения. Движущей силой процесса переноса материала в твердофазном спекании порошкообразных веществ и упрочнении керамических изделий при обжиге считается: а) уменьшение свободной энергии системы; б) действие сил межатомного взаимодействия; в) механическое воздействие на материал.

Однако ни одна из приведенных точек зрения на механизм твердофазного спекания порошкообразных веществ и упрочнения керамических изделий при обжиге не позволяет ни приемлемо объяснить существо происходящих при этом явлений, ни тем более эффективно управлять этим процессом или активно влиять на его результаты. Более того, значительная сложность явлений, происходящих в процессе твердофазного спекания и обжига, не позволяет найти практически перспективные подходы к решению проблемы.

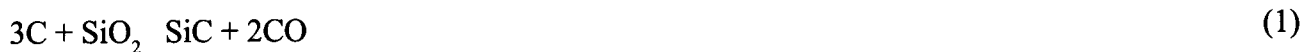
Развиваемые нами представления позволяют считать, что так называемое «твердофазное» спекание порошкообразных веществ и уплотнение керамических изделий при обжиге происходит в результате их газификации, которая оказывается возможной при сравнительно низких температу-

рах, благодаря наличию в самих твердых веществах или в окружающих их средах некоторых газообразных агентов (водород, оксид углерода, вода), способствующих газификации твердых веществ, их транспорту в газообразном виде и последующему осаждению этих веществ в виде слоев на поверхности порошкообразных частиц (происходит их спекание) или на поверхности пор керамических изделий (происходит их уплотнение). Отсюда следует, что процесс спекания порошкообразных веществ и уплотнения керамических изделий может быть существенно интенсифицирован, если их обжиг производить в определенных газовых средах, поступающих в реакционную зону печи естественным путем или вводимых в нее целенаправленно [1-3].

В настоящей статье содержится краткий обзор состояния дел в этой области и сводка результатов авторов, полученных в течение последних примерно 20 лет

2. Обзор опубликованных результатов

С позиций существующей точки зрения на механизм образования и формирования структуры самосвязанного карбида кремния к подобному заключению подойти невозможно: принято считать, что заготовки нагревателей, состоящие из карбида кремния (70-90%) и закоксовавшейся углеродистой связки (30-10%), превращаются полностью в карбидкремниевые нагреватели в результате, так называемого, «силицирующего обжига», в процессе которого происходит замещение углеродистой связки карбидом кремния при взаимодействии газообразного силицирующего агента (SiO_2 , SiO , Si) с углеродом [4]:



Считается, что при этом уменьшается пористость заготовок, определяющая прочность и химическую стойкость ККЭН, хотя легко подсчитать, что в результате реакции (1) при теоретической плотности углеродистой связки 2,26 г/см³ и плотности карбида кремния 3,21 г/см³ пористость ККЭН в расчете на углеродистую составляющую заготовок должна возрасть на 22%.

Следовательно, пористость заготовок ККЭН, состоящих из карбида кремния и углеродистой связки, уже находящаяся на уровне 25-35%, в результате силицирующего обжига никак не может уменьшиться. И тем не менее, пористость ККЭН типа «Globar-SG» находится на уровне 12-15%.

Кроме того, в работе [4], описано образование карбида кремния не только на поверхности частиц углеродистого материала по реакции (1), но и на поверхности частиц диоксида кремния.

Очевидно, карбид кремния не может осаждаться на кремнеземе в результате сублимации и конденсации, это означает, что псевдоморфоза $\text{SiC}+\text{Si}$ появляется в результате восстановления кремнезема до карбида и элементарного кремния газообразными реагентами. Процесс образования карбида кремния в этом случае можно представить в виде повторяющегося цикла реакций:



Основной реакцией является взаимодействие между газообразными кремний- и углерод-содержащими веществами, водород при этом способствует газификации компонентов шихты, а оксид углерода является побочным продуктом. Водород в реакционную зону печей естественным

путем попадает за счет летучих веществ и влаги из шихтовых материалов и окружающей атмосферы. Но водород повышает летучесть не только исходных компонентов, но и самого карбида кремния - в условиях газового потока или просто конвекции водорода при высоких температурах неизбежно будут происходить процессы газификации, транспорта и переотложения карбида кремния, приводящие к спеканию и газуплотнению SiC-изделий.

В печах открытого типа обычно образуется много летучих веществ в начале процесса и очень мало на заключительном этапе, так что процессы газификации и карбидообразования часто не успевают завершиться, но эти процессы можно существенным образом интенсифицировать за счет введения водорода в печь, его удержания в печи и многократного использования в качестве газифицирующего и транспортирующего агента. При этом правильно и обратное заключение: при недостатке или отсутствии в системе водорода все явления, приводящие к образованию и спеканию карбида кремния, будут заторможены или вообще не произойдут. Возможность удержания водорода в реакционной зоне печи основана на способности водорода, как самого легкого газа, занимать предоставленный ему объем и вытеснять из этого объема вниз другие, более тяжелые газы, прежде всего, оксид углерода.

3. Обзор экспериментальных результатов авторов

Нами установлено, что такая возможность интенсивно реализуется при расположении вывода реакционных газов ниже реакционной зоны печи [5, 6].

Для проведения экспериментов по восстановлению кремнезема и спеканию ККЭН в водородной атмосфере, на базе корпусной печи сопротивления для плавки кварцевого стекла [7, с. 311] была создана закрытая печь-реактор, имеющая важное отличие от прототипа. После загрузки печи шихтовыми материалами или обжигаемыми ККЭН и установки газопроницаемой крышки с вмонтированным графитовым токоподводом печь переворачивалась и располагалась так, чтобы газонепроницаемая крышка оказалась сверху. Так обеспечивался отвод газообразных продуктов реакции в нижней части печи, а образующийся в процессе водород удерживался в реакционной зоне печи и использовался в качестве газифицирующего и транспортирующего агента для карбида кремния и образующих его исходных элементов. Кроме того, графитовый нагреватель печи заменялся на ККЭН, что позволяло достигать температуры 1600 °С в течение 1,5 ч. Такая печь позволяла нагревать заготовки ККЭН пропусканием электрического тока, а также обеспечивала косвенный нагрев заготовок диаметром 8мм и длиной 120мм в различных засыпках, концентрически располагаемых вокруг нагревателя.

В этой печи был смоделирован промышленный процесс «твердофазного» восстановления кварцевого песка нефтяным коксом при температурах 1500-1600 °С. В результате удалось достичь практически полного превращения кремнезема в карбид кремния при общей длительности опыта (включая нагрев), равной 1,5ч. Исследование полученного продукта на дифрактометре ДРОН-3 показало, что он представляет собой смесь двух модификаций: -SiC и -SiC с преобладанием кубического карбида кремния (Рис. 1).

Напомним, что при обычном производстве карбида кремния [7] kern открытой печи разогревается до температуры 2500 °С, и длительность процесса достигает 25-28 ч. При температурах 2000-2300 °С степень превращения SiO₂ в SiC составляет 90%, а при 1500-1600 °С - не превышает 60%, и конечный продукт представляет собой смесь SiC с исходными веществами. Заметим, что близкие к изложенной модели соображения были высказаны ранее в работе [8].

Общепринятым считается, что в результате «силицирующего обжига» заготовок ККЭН происходит замещение углеродной связки карбидом кремния за счет взаимодействия газообразного си-

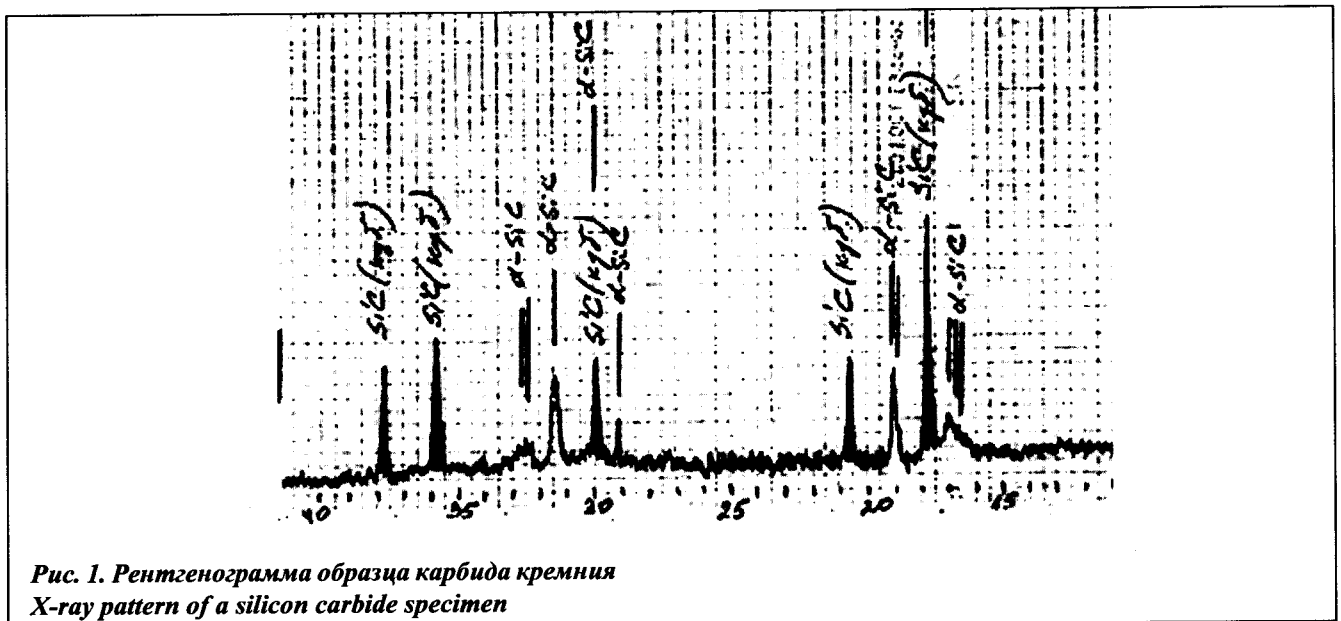


Рис. 1. Рентгенограмма образца карбида кремния
X-ray pattern of a silicon carbide specimen

лицирующего агента (SiO_2 , SiO , Si) с углеродом. Считается также, что «прямой» силицирующий обжиг - это нагрев заготовок в силицирующей засыпке прямым пропусканием электрического тока. Наконец, считается, что «косвенный» силицирующий обжиг - это нагрев заготовок в силицирующей засыпке от постороннего нагревателя, например, графитовой трубы, вокруг которой (или внутри которой) на некотором расстоянии от стенки трубы помещаются заготовки. Сама же силицирующая засыпка представляет собой смесь кремнезема с углеродистым восстановителем в различных соотношениях. В Табл. 1 приведен состав силицирующей засыпки для обжига заготовок нагревателей типа КЭН А.

Однако, следует заметить, что при так называемом «прямом» силицирующем обжиге, заготовка ККЭН является электропроводной (за счет проводимости углеродистой составляющей или специальной обмазки) лишь на первоначальном этапе процесса, а затем, по мере «выгорания» этой электропроводящей составляющей (и по мере разогрева окружающей ее силицирующей засыпки (соответственно, уменьшения электросопротивления засыпки, которая становится более электропроводной, чем заготовка) электрическая нагрузка практически полностью перемещается на силицирующую засыпку и нагрев заготовки ККЭН становится косвенным.

В результате разогрева силицирующей засыпки и протекания в ней химических реакций, следствием которых является возникновение некоторого газового давления, вокруг силицируемой заготовки формируется практически полый канал, газонепроницаемые стенки которого нагревают-

Таблица 1

Состав силицирующей засыпки для нагревателей типа КЭН А (мас.%)

ся до более высокой температуры T_2 , чем сама силицируемая заготовка, температура которой T_1 . Следовательно, формирование структуры нагревательного элемента из самосвязанного карбида кремния в процессе «прямого» силицирующего обжига происходит в условиях градиента температур T_2 , T_1 , и массоперенос осуществляется в сторону более низких температур, точно так же, как это происходит и в условиях промышленного производства карбида кремния [7]. Все сказанное в отношении транспорта карбида кремния находится в соответствии с теорией, построенной, в классической работе [9].

Тот факт, что так называемый «прямой» силицирующий обжиг заготовок ККЭН является на самом деле косвенным обжигом, легко доказывается простым экспериментом, проведенным в стандартных условиях. «Прямому» силицирующему обжигу подвергались две заготовки ККЭН диаметром 30мм и длиной 1600мм, одна из которых была сломана и таким образом выведена из электрической цепи. Тем не менее, сопротивление электрической цепи, включающей только графитовую обмазку на заготовке и силицирующую засыпку, возросло всего лишь в два раза. После того как «выгорела» графитовая обмазка, электросопротивление цепи возросло почти втрое. Однако в дальнейшем, по мере разогрева силицирующей засыпки, сопротивление электрической цепи снизилось настолько, что оказалось ясным: при обычном «прямом» силицирующем обжиге две трети электрической нагрузки приходится на засыпку и лишь одна треть падает на силицируемую заготовку карбидкремниевых электронагревателей.

Проведенный опыт показал также, что исследовательские работы по объемному газофазному уплотнению ККЭН в печи-реакторе следует перевести из режима «прямого» силицирующего обжига в косвенный. Этот переход достигался простым путем - расположением силицируемых образцов диаметром 8мм и длиной 60мм в количестве 6 шт. в засыпке вокруг одного карбидкремниевых нагревательного элемента диаметром 8мм и длиной 120мм. В этом случае образцы (Рис. 2) заметно насыщались карбидом кремния, повышая свою плотность и снижая пористость (Табл. 3).

Таблица 2

Параметры «прямого» силицирующего обжига двух заготовок ККЭН

Время	Нормальная заготовка ККЭН				Сломанная заготовка ККЭН				$\frac{R_2-R_1}{R_1}$
	U_1	I_1	W_1	R_1	U_2	I_2	W_2	R_2	
мин	В	А	кВА	ом	В	А	кВА	ом	%
3	248,5	9,0	2,24	27,61	242,0	4,5	1,09	53,78	94,85
5	248,5	13,0	3,23	19,12	305,7	8,6	2,63	35,55	85,93
8	248,5	20,7	5,14	12,00	305,7	14,8	4,52	20,66	72,16
10	248,5	30,0	7,46	8,28	305,7	16,2	4,95	18,87	127,90
15	248,5	58,0	14,41	4,28	305,7	25,2	7,70	12,13	183,41
20	248,5	57,0	14,16	4,36	305,7	36,0	11,01	8,49	94,72
30	236,0	75,0	17,70	3,15	280,3	62,0	17,38	4,52	43,49
40	130,4	110,0	14,30	1,19	200,6	85,0	17,05	2,36	98,31
50	129,2	115,0	14,90	1,12	184,7	95,0	17,55	1,94	73,21
60	129,2	110,0	14,20	1,17	175,2	100,0	17,52	1,75	49,57
70	129,2	115,0	14,90	1,12	178,3	97,0	17,30	1,84	64,28
80	130,4	110,0	14,30	1,19	176,4	97,0	17,11	1,82	52,94
90	130,4	117,0	15,30	1,11	175,2	100,0	17,52	1,75	57,65
100	124,2	110,0	13,70	1,13	168,8	100,0	16,88	1,69	49,55

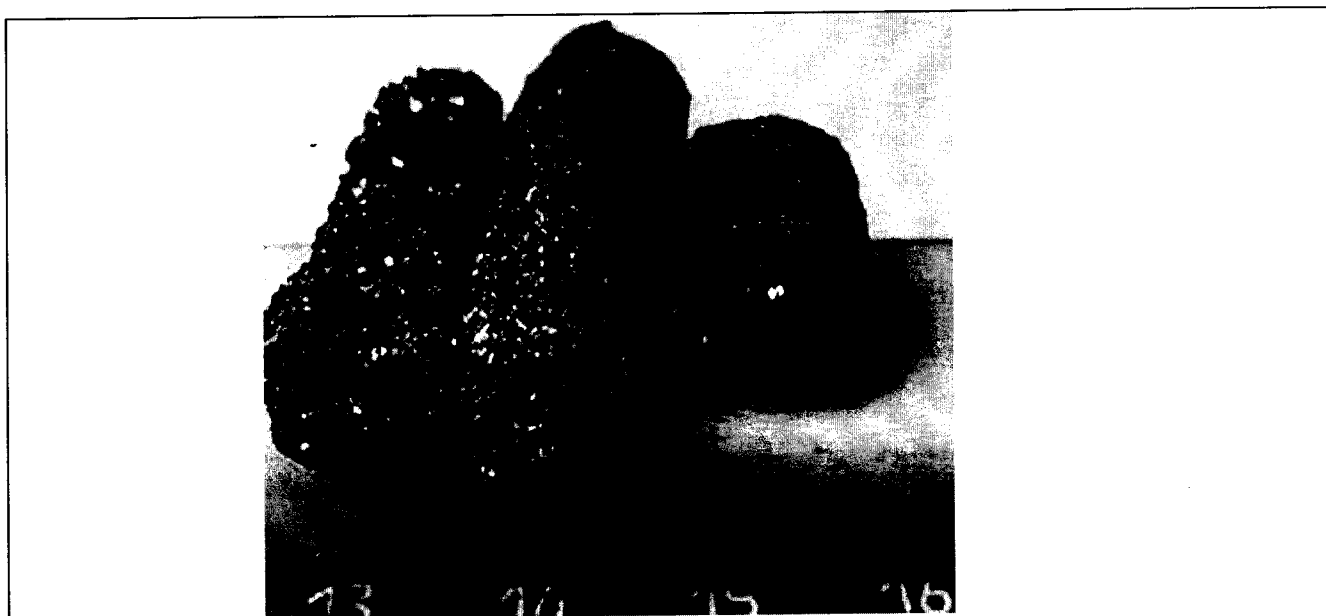


Рис. 2. Образцы заготовок ККЭН, насыщенные карбидом кремния
Specimen of SiC heaters

Таблица 3

Пористость заготовок ККЭН после объемного газофазного уплотнения

№№ Образцов	Объем открытых пор в образце	Кажущаяся плотность	Открытая пористость
Global*	0,62	2,96	8,01
ПЗОИ1*	0,64	2,33	28,00
ПЗОИ2*	0,41	2,62	21,13
42-1	0,22	2,50	19,60
42-2	0,27	2,44	23,00
53-1	0,54	2,49	21,90
53-2	0,41	2,52	18,6
53-3	0,56	2,62	23,90
53-4	0,52	2,64	22,90
65-1	0,21	2,54	19,60
65-2	0,28	2,55	21,90
66-1	0,29	2,53	21,50
66-2	0,29	2,56	20,70

* Контрольные образцы

Можно предположить, что повышению плотности образцов ККЭН и уменьшению их пористости в результате газофазного уплотнения карбидом кремния, были бы более существенными, если бы закрытая печь-реактор при косвенном нагреве образцов позволяла вести обжиг в течение времени, большем, чем 1,5ч, не перегреваясь. Объемное газофазное уплотнение пористых керамических тел, как известно, происходит тем эффективнее, чем ниже температура процесса и чем больше его длительность. В таких условиях интенсифицируется и процесс спекания карбида кремния, причем осуществляется при весьма низких температурах (1300-1500 °С).

Из установленных фактов вытекают требования удовлетворения критерия совершенствования технологии «прямого» силицирующего обжига заготовок ККЭН:

- 1) Однородность плотности силицирующей засыпки по длине токовода.
- 2) Равномерность гранулометрического состава и постоянство влажности компонентов силицирующей засыпки.
- 3) Возможность изменения электросопротивления силицирующей засыпки за счет изменения плотности и содержания углеродистых компонентов.
- 4) Возможность использования сформировавшегося в процессе силицирующего обжига канала для подачи газообразных агентов.

Кроме того, из перечисленных требований вытекает пятое, несколько неожиданное, но наиболее важное: для проведения «прямого силицирующего обжига», (точнее, - просто обжига заготовок ККЭН и вообще изделий из карбида кремния) следует использовать не силицирующую засыпку, а внутреннее пространство графитовой трубы - графито-трубчатую печь с контролируемой газовой атмосферой. Повидимому, этому требованию удовлетворяют большинство зарубежных технологий производства ККЭН.

Несмотря на то, что роль газовой фазы отмечалась ещё в работах 30-х годов [10], в последующем, исследованию роли газовой фазы в процессе образования карбида кремния и возможности ее корректировки с целью оптимизации процесса, должного внимания не уделялось.

Одной из лучших серий нагревателей на базе карбида кремния является серия с торговой маркой «Global», развиваемая корпорацией «Carborundum». Поскольку в дальнейшем нагреватели этого типа будут приняты в качестве основы для сравнения с разрабатываемыми авторами, дадим их краткое описание.

Отметим вначале, что до 1963 г. для нагревателей «Global-AT» допускалось изменение электросопротивления в процессе эксплуатации в 5 раз. В 1963 г. фирма «Carborundum» в техническом бюллетене сообщила, что ею разработана новая технология изготовления долгоживущих нагревателей «Global-LL». Эти элементы, по сравнению с нагревателями «Global-AT», характеризовались более высокой плотностью и прочностью, и в результате обеспечивали на 50% более высокую эксплуатационную стойкость.

Десять лет спустя, в 1973 г. фирма «Carborundum» рекламировала и спиральные нагревательные элементы «Global-SG» и «Global-SGR». Основой для создания спиральных нагревателей «Global-SG» послужили долгоживущие нагреватели «Global-LL», имевшие более высокую плотность. В техническом бюллетене фирмы сообщалось, что перечисленные типы нагревателей рекомендуется включать в сеть на напряжения минимум 70-80% от полной нагрузки печных трансформаторов по напряжению, что обеспечивает лучший резерв по напряжению 33-43% и позволяет увеличивать напряжение на печи при использовании нагревателей «Global-LL» в 1,33-1,43 раза.

Переход от нагревателей «Global-AT» к элементам «Global-LL», а затем к «Global-SG» вскрыл ранее неизвестные возможности ККЭН. В 1980 г. фирма «Carborundum» сообщила, что независимые испытания Стенфордской технологической корпорации показали, что элементы «Global-LL» увеличивают сопротивление на 20-40% меньше, чем это имеет место у других элементов и что они имеют больший срок службы. Замедленное изменение сопротивления является результатом высшей степени рекристаллизации, достигаемой в производстве нагревателей «Global-LL» [11]. «Carborundum» сообщает также, что нагреватели «Global-SG» представляют собой элементы, созданные для нагрева в процессах, включающих агрессивные среды и температуры до 1650 °С.

Таким образом, приведенный обзор литературных данных и результатов собственных опытов авторов показывает, что технология производства высокоплотных нагревательных элементов должна иметь, как минимум, следующие особенности:

1) Обжиг заготовок нагревательных элементов проводится без применения силицирующих или каких либо других порошкообразных засыпок. Никогда не применяется метод прямого электронагрева заготовок, применяется только косвенный нагрев заготовки, расположенной внутри графитовой трубы.

2) Формирование структуры нагревательных элементов производится в герметично закрытых графито-трубчатых печах при температурах 2200-2800 °С в контролируемых химически активных газовых средах.

3) Весь необходимый в процессе кремний располагается в самих заготовках и превращается в карбид кремния в результате «науглероживающего», а не «силицирующего» обжига, поскольку присутствие кремнийсодержащих газов в графито-трубчатых печах не допускается (из-за взаимодействия кремния с графитом с образованием SiC).

4) При нагреве заготовок газовая среда, будучи изначально азотной, насыщается газообразными углеводородами и водородом, источником которых служат углеродистые материалы, применяемые в процессе, а именно нефтяной кокс засыпки, смолосвязка формованных изделий, печная теплоизоляция (сажа), специально вводимый источник (древесные опилки) а также рабочий графитовый нагреватель.

Нефтяной кокс, при нагреве до 1000 °С выделяет 5-10% летучих веществ различного состава [12]. С ростом температуры нагрева нефтяного кокса содержание водорода и оксида углерода в составе выделяющихся газов увеличивается (см. Табл. 4)

Многие газообразные вещества, участвующие в процессе, являются продуктами низкотемпературного взаимодействия углерода с различными газами. В Табл. 5, взятой из работы [13], приведены примерные температуры начала реакций и относительные скорости взаимодействия углерода с газами, в реакционной зоне графито-трубчатой печи.

В основе режима термообработки керамических изделий на углеродистых связках лежит экспериментально установленный факт, что выделение летучих веществ находится в зависимости от скорости нагрева углеродистых изделий [10]. Выделение летучих веществ увеличивается при высокой скорости нагрева изделий (Табл. 6).

Таблица 4

Состав летучих веществ, выделяющихся при нагреве нефтяного кокса

Температура нагрева, °С	Содержание газов, об.%			
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO
500	13,6	45,5	36,4	4,5
700	36,4	39,1	16,3	8,2
1000	66,0	18,5	3,8	11,7

Таблица 5

Скорость реакции углерода с различными газами при 800 °С и 0.1 ат

Реакция	T начала реакции, °С	Скорость реакции
C + O ₂	300	1×10 ⁵
C + H ₂ O	600	3
C + CO ₂	800	1
C + H ₂	700	3×10 ⁻³

Таблица 6

Выделение летучих веществ (мас.%) при различной скорости нагрева (град/ч)

Образец	Количество летучих (мас.%) при скорости нагрева (град/ч)		
	200	100	70
Угольный электрод	13,9	11,5	10,1
Нефтяная заготовка	15,5	13,7	13,2

В результате всех этих процессов азотная атмосфера печи превращается в азотно-водородную. Для повышения эффективности спекания SiC-изделий в азотной атмосфере, насыщенной углеводородами и водородом, целесообразно удерживать летучие вещества в реакционной зоне печи за счет минимального расхода азота, пропускаемого через реакционную зону, а при малой эффективности спекания следует заменить азотную атмосферу печи на эндогаз (примерный состав: 17-25% CO; 36-44% H₂; <2% CH₄; <1,5% CO₂; <2,5% H₂O; остальное N₂). Эта технологическая схема может быть реализована, в частности, для разработанной выпускаемой в России печи ICTH-1,25.10/25A.

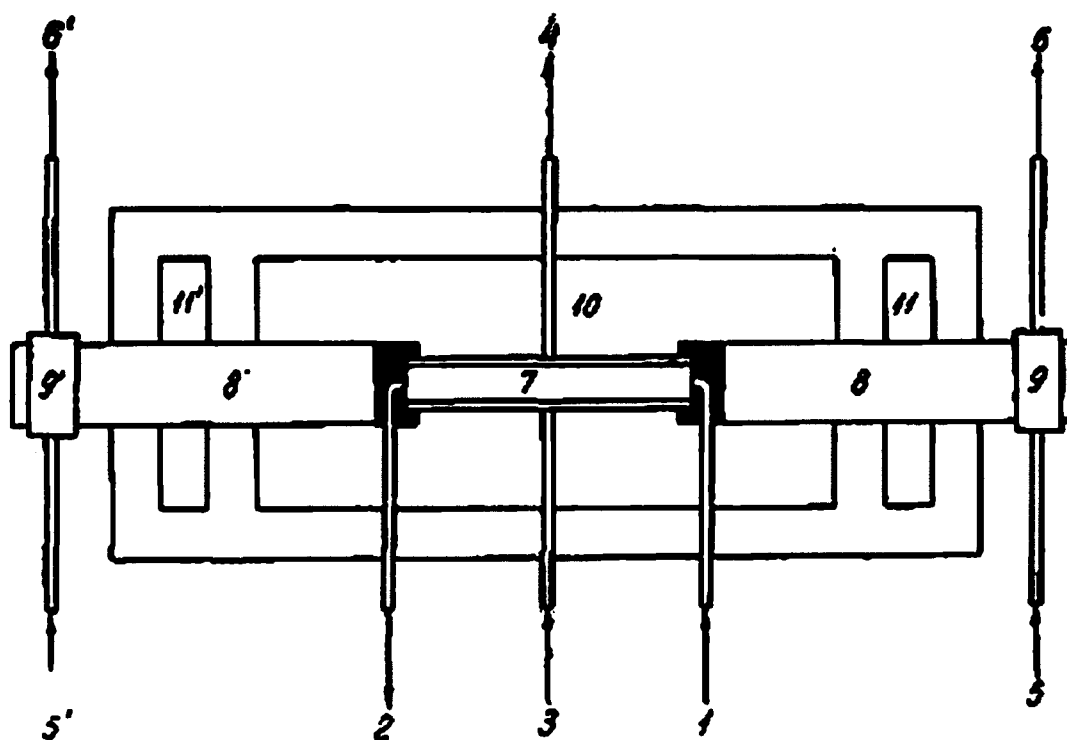


Рис. 3. Закрытая графито-трубчатая печь сопротивления [17]. 1 - Ввод смеси газообразных агентов при помощи графитовой трубки; 2 - Вывод газообразных продуктов реакции на сжигание; 3, 4 - Ввод и вывод инертного газа при помощи графитовой трубки; 5-5' - Ввод воды в устройства 9-9' для охлаждения электрических контактов; 6-6' - Вывод охлаждающей воды на сброс; 7 - реакционная зона печи в виде трубки; 8 - Графитовые токоподводы сечением 200 200 мм; 10 - Теплоизоляция реакционной зоны; 11-11' - Теплоизоляция торцов печи

A closed graphite tube furnace [17]. 1 - Graphite inlet for a mixture of gaseous reagents; 2 - An output of gaseous reaction products to be burned out; 3, 4 - Input and output for inert gases; 5-5' - Input of water to coolers 9-9' of electric contacts; 6-6' - Output of cooling water; 7 - The reaction zone in a tube shape; 8 - Graphite current inputs; 10 - Therminsulation of the reaction zone; 11-11' - Therminsulation of the furnace ends

Важной особенностью высокоплотных нагревателей, установленной свыше сорока лет назад, является то, что такие нагреватели содержат, как правило, значительное количество свободного кремния - 1-2% и выше. Высокотемпературные материалы на основе карбида кремния в сочетании с кремнием, вообще говоря, широко известны. В [16] показано, что почти все применявшиеся в то время поликристаллические материалы на основе карбида кремния представляют собой пористые многофазные композиции, в которых отдельные кристаллиты сцементированы связками, существенно отличающимися по своему составу и физическим свойствам от основной фазы. В такого рода материалах наличие связок и пористости даже в незначительных количествах играет основную роль в формировании комплекса физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, а также определяет границы применимости этих материалов.

При разработке высокотемпературных материалов на основе карбида кремния легкоплавкие связки, в том числе, кремний, имеющий температуру плавления 1412 °С, как правило, не рассматривались в качестве эффективных составляющих огнеупорных композиций, поскольку связка только ухудшает качество огнеупорного материала, поскольку считалось и считается [16], что самосвязанные материалы содержат до 10-15% свободного кремния, что ограничивает их эксплуатацию под нагрузкой при температурах, превышающих температуру плавления кремния.

Тем не менее, нагревательные элементы типа «Globar-SG», несмотря на значительное содержание свободного кремния, устойчиво работают при температуре 1650 °С, и это заставляет предположить, что наличие кремния-связки не всегда оказывает негативное влияние на жаростойкость карбидкремниевых материалов.

Свободный кремний в поликристаллическом материале на основе SiC может возникать по одному из пяти возможных вариантов.

- 1) Поступление кремния в реакционную зону печи в виде газообразного соединения, например, SiCl₄.
- 2) Образование кремния в результате восстановления углеродом кремнезема из силицирующей засыпки.
- 3) Образование кремния в результате диссоциации карбида кремния из-за сильного перегрева заготовок при их обжиге.
- 4) Сохранение кремния, введенного в качестве компонента в исходную шихту, вследствие дефицита углерода в шихте и в силицирующей засыпке.
- 5) Пропитка каркаса уже спеченной SiC-заготовки расплавом и парами кремния.

Первый вариант был реализован в шестидесятые годы в процессе синтеза материала на основе карбида кремния в сочетании с пирографитом методом химического газофазного осаждения [17, 18]. Для опытов применялась закрытая графито-трубчатая печь, схематически показанная на рис. 4.

В качестве исходных компонентов для синтеза применялись четыреххлористый кремний и метан, разбавленный водородом. Процесс осаждения осуществлялся в интервале температур 1200-2100 °С. В результате был получен высокотемпературный материал, содержащий пирографит, карбид кремния и кремний в различных соотношениях в зависимости от температуры. Как следует из данных на рис. 4, при температуре 2000 °С и выше из указанного соотношения хлорида кремния и метана (SiCl₄/CH₄ от 1/2 до 2,5/1), образуется материал, представляющий собой чистый пирографит, а при температуре 1300 °С и несколько ниже - материал на основе карбида кремния и кремния примерного состава (мас.%): SiC-93, Si-7. Испытания показали, что жаростойкость материала из карбида кремния в сочетании с кремнием, по сравнению с материалом из карбида кремния в сочетании с пирографитом, ниже, поскольку содержания кремния было достаточно, чтобы при нагреве в пламени кислородно-ацетиленовой

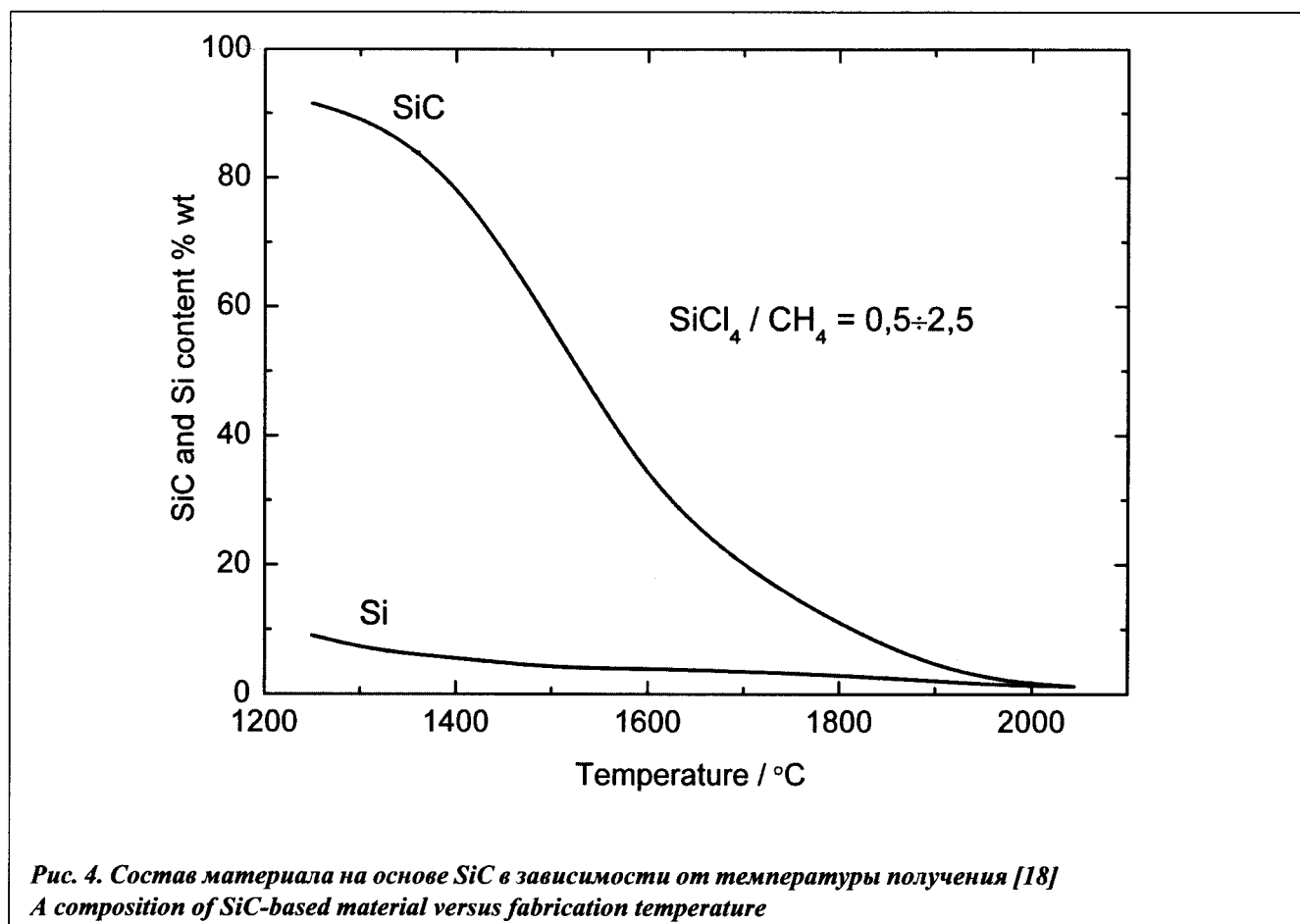


Рис. 4. Состав материала на основе SiC в зависимости от температуры получения [18]
A composition of SiC-based material versus fabrication temperature

горелки в течение нескольких секунд пластина толщиной 2мм из такого материала проплавлялась насквозь - плавился и вытекал кремний.

Второй вариант реализуется в случае когда режим обжига заготовок ККЭН таков, что, когда силицирующая засыпка, состоящая из кремнезема, кокса и плавикового шпата, при определенных условиях превращается в окремненный плотный SiC-материал. Повидимому, такой результат достигается параллельным восстановлением кремнезема до карбида и до свободного кремния, пары которого пропитывают спекающуюся SiC-заготовку. Поскольку процесс зависит от полноты восстановления кремнезема, он не приводит к образованию жаростойкого SiC-материала.

Третий вариант был реализован при спекании SiC-порошков без углеродистой связки в графито-трубчатой печи. Смесь порошков карбида кремния № 80 (фракции 1000/800 - 40%), № 10 (фракции 125/100 - 20%) и № 4 (фракции 50/40 - 40%) перемешивалась и засыпалась между стенками коаксиально составленных картонных труб, имеющих длину 800мм и наружный диаметр 140мм и 120мм, соответственно. Сборка одевалась снаружи на графитовую трубу диаметром 100мм и длиной 1000мм, которая зажималась между графитовыми токоподводами, окружалась силицирующей засыпкой и нагревалась прямым пропуском тока в течение 2 ч.

В результате опыта центр сборки оказался разрушенным, а по краям трубы образовался прочный SiC-материал, частично или полностью окремненный, с содержанием кремния от 1,33 до 26,38%. На поверхности разрушения частично окремненного SiC-материала (Рис. 5) отчетливо видны на пластинках SiC капли кремния, который в данном случае мог получиться при перегреве и диссоциации карбида кремния в результате прохождения электрического тока в зоне контактов

между зернами. Значительный разброс содержания кремния в образцах из одного опыта, свидетельствует о возможности синтеза таким путем карбида кремния с заданным содержанием кремния.

Четвертый вариант был реализован при спекании SiC-порошков и мелкозернистого кремния также без углеродистой связки. В первом опыте порошки смешивались и спекались в классических условиях «прямого обжига в силицирующей засыпке», а во втором опыте - в условиях косвенного обжига компонентов в закрытой графито-трубчатой печи без применения силицирующей засыпки и без приготовления шихтовой смеси - при отдельной загрузке в печь карбида кремния и кремния.

В первом опыте в картонную трубку диаметром 25мм и длиной 830мм засыпалась смесь порошков карбида кремния № 10 (фракции 125/100 - 30%) и № 4 (фракции 50/40 - 60%) с кремнием (фракции менее 100 - 10%). Смесь в трубке виброформовалась с получением заготовки и подвергалась «прямому» силицирующему обжигу, при этом проводимость засыпки обеспечивалась электропроводной дорожкой, состоящей из графита и кварцевого песка в соотношении 1:1.

В процессе обжига по всей длине заготовки имели место разрывы сплошности и возникновение электрических дуг, приводящие к местному перегреву заготовки и ее частичному окремнению. На Рис. 6 показаны продольные разрезы спеченного материала, в котором окремнение имеет резко очерченную границу, обусловленную температурным режимом обжига. Анализ материала показал, что его окремненная часть содержит (мас. %): SiC-65,2, Si-34,8, а самосвязанная часть - SiC-98,5, Si-1,5. Из этих данных следует, что теоретическая плотность окремненной части заготовки должна быть равна 2,97 г/см³. Однако измеренная плотность оказалась равной 2,33 г/см³, т.е., пористость окремненной части заготовки составляет величину, не превышающую 19,5%.

Во втором опыте порошки карбида кремния (40-50мкм) и кремния (0,5-1,0мм) спекались без приготовления шихтовой смеси в атмосфере газообразных углеводородов и водорода, выделяющихся из древесных опилок. Для этого картонная труба с наружным диаметром 80мм и длиной 1000мм при помощи графитовых дисков толщиной 20мм была разделена на четыре равные ячейки. В одну из средних ячеек загружался карбид кремния, в другую - кремний, а в две крайние ячейки - древесные опилки в качестве источника летучих веществ. Сборка вставлялась в графито-



Рис.5. Поверхность разрушения образца SiC, спеченного из порошка без связки (1000)
Failure surface of a SiC- specimen obtained by sintering powder without a binder (1000)

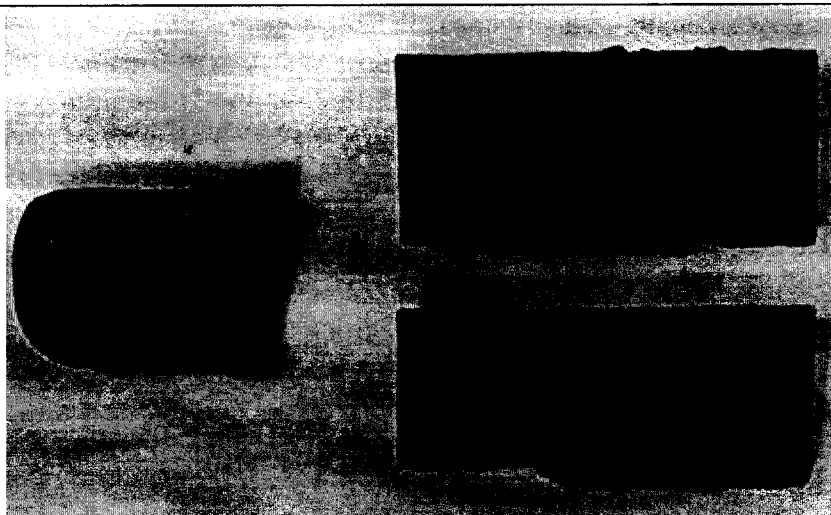


Рис. 6. Разрезы спеченного SiC-нагревателя в зоне окремнения
Sections of a SiC-heater showing the silicification zones

вую трубу с наружным диаметром 98мм, внутренним диаметром 86мм и длиной 1000мм, которая зажималась между графитовыми токоподводами, окружалась силицирующей засыпкой и нагревалась прямым пропусканием электрического тока в течение 3,5 ч.

После выгрузки трубчатой печи и осмотра ячеек было установлено, что оказались пустыми крайние ячейки, заполненные опилками, и средняя ячейка, загруженная кремнием. Средняя ячейка, заполненная карбидом кремния, содержала сплошной монолитный материал, имевший по длине ячейки переменную высоту. Полученный материал в изломе имел темно-серый цвет, весьма близкий к цвету излома нагревателя «Globar-SG», и характеризовался достаточно высокой прочностью при ударе.

Плотность материала, определенная путем стандартных измерений, оказалась равной $2,88 \text{ г/см}^3$, то есть его абсолютная пористость составила величину 10,3%. Это означает, что полученный SiC-материал превосходит по этим характеристикам SiC-материал нагревателя «Globar-SG», плотность и абсолютная пористость которого равны, соответственно, $2,80 \text{ г/см}^3$ и 12,8%.

Расчетным путем, а также химическим анализом был определен состав полученного композиционного материала, содержание компонентов в котором оказалось равным (мас.%): SiC-64,3, Si-35,7.

Измерение удельного электросопротивления на стержне длиной 40мм и сечением $4,0 \times 4,45 \text{ мм}^2$ при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ показало его аномально низкое значение, $0,0166 \text{ ом см}$, что также очень близко к величине удельного электросопротивления нагревателя «Globar-SG», равной $0,0160 \text{ ом см}$ при температуре $1071 \text{ }^\circ\text{C}$. Это означает, что эксплуатационные параметры композиционного SiC-материала, содержащего 35,7% кремния, и ККЭН «Globar-SG» с содержанием кремния 1-2% практически совпадают.

Испытание полученного материала на жаростойкость путем нагрева пластины толщиной 3мм в пламени кислородно-ацетиленовой горелки показало, что кремний из него не вытекал (при содержании 35,7%!) даже при нагреве в течение нескольких минут.

Повидимому, наличие всех перечисленных свойств у спеченного карбидкремниевого материала, не имевшего при своем изготовлении стадий прессования, формования и шихтования, требует объяснения, обычно в такого рода материалах достаточно обоснованно стараются избегать связок на основе кремния. Жаростойкость при содержании 35,7% кремния и другие свойства спеченного

материала могли быть обусловлены только какимто специфическим отличием процесса, каковым может быть спекание карбида кремния со значительным избытком свободного кремния и в проведенное в водородной атмосфере.

Для интерпретации полученных результатов обратимся к той области диаграммы состояния кремний-углерод (Рис. 7), которая располагается между эвтектической и перитектической точками, температурами 1404 и 2545 °С и стехометрическим SiC.

В этой области диаграммы состояния существует целая серия составов, представляющих собой растворы карбида кремния в кремнии, то есть связанные материалы с широким диапазоном температур плавления - от 1405 °С до 2545 °С и очень специфическими физико-химическими характеристиками. В этой области существует и рассматривается выше материал с его необычными свойствами.

Поскольку пятый вариант появления кремния в SiC-материале (пропитка кремнием спеченной SiC-заготовки) реализован в промышленном масштабе, то материал на основе карбида кремния и кремния может быть представлен тремя основными композициями, имеющими принципиальные отличия и в способах получения, и в физических свойствах. В первом случае связкой является свободный кремний, которым уже спеченная SiC-заготовка пропитывается при температуре несколько выше точки плавления кремния. Такой материал наследует каркас спеченной заготовки и имеет жаростойкость не выше температуры плавления кремния.

Во втором случае в качестве связки используется раствор карбида кремния в кремнии, для чего спеченная SiC-заготовка пропитывается расплавом и парами кремния при температурах выше

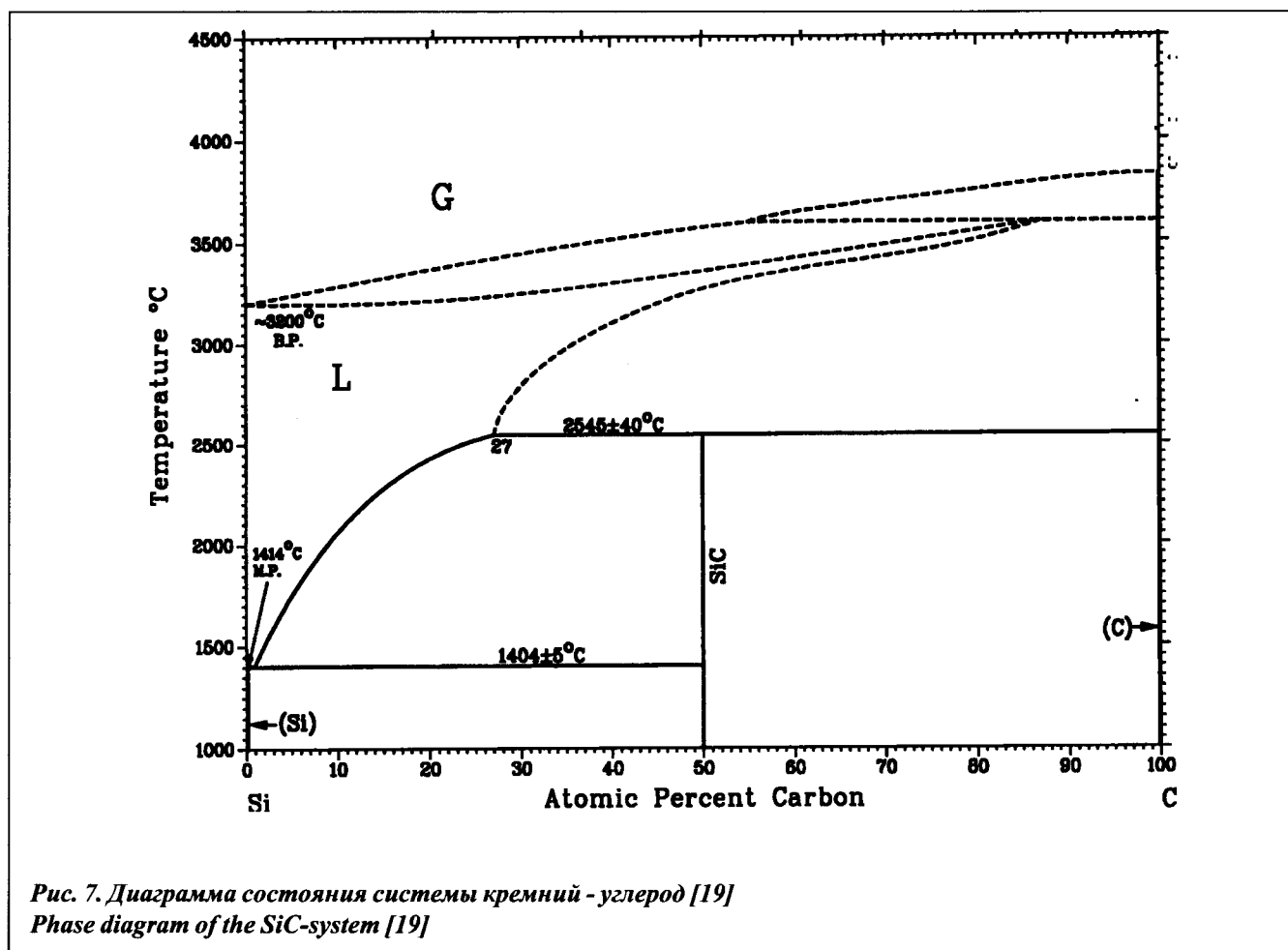


Рис. 7. Диаграмма состояния системы кремний - углерод [19]
Phase diagram of the SiC-system [19]

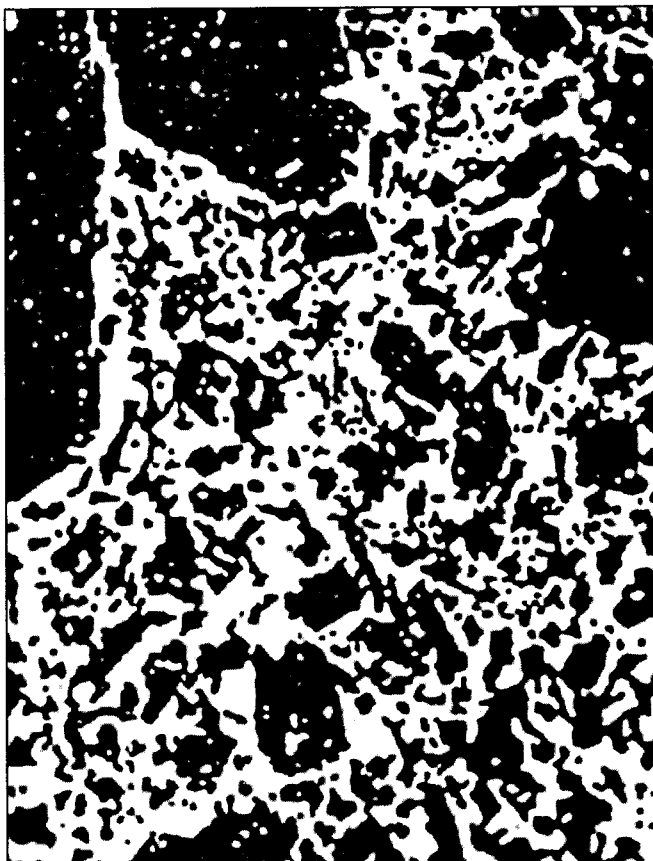
2000 °С, в течение 2-3 ч, при этом происходит частичное растворение в кремнии самосвязанного карбида кремния и насыщение заготовки (SiC+Si)-связкой. Технологам хорошо это известно, поэтому промышленную пропитку кремнием токоподводов ККЭН всегда осуществляют при температурах 2000-2200 °С, то есть в условиях, когда первичный карбид кремния заготовки растворяется в кремнии. Более того, ими установлено, что эффективность пропитки токоподводов существенно повышается, если в расплавленный кремний перед обработкой заготовки добавлять около 20% мелких фракций SiC крупностью 80-100 мкм. Такой материал, хотя и наследует спеченный каркас SiC-заготовки, но его жаростойкость будет несколько выше температуры плавления кремния, а величина удельного электросопротивления будет достаточно низкой.

В третьем случае в качестве связки используется также раствор карбида кремния в кремнии, однако исходный материал представлен не спеченной заготовкой с готовым каркасом, а порошком карбида кремния (40-50 мкм), который равномерно насыщается и растворяется парами кремния, а затем уплотняется его летучими соединениями. Для получения такого материала исходную шихту необходимо не только нагреть до температуры 2200-2300 °С, но и выдержать ее в течение 2-3 ч. В этих условиях спекание частиц SiC в водородной атмосфере, насыщение кремния карбидом кремния до образования (SiC+Si)-связки и пропитка этой связкой формирующейся заготовки протекают одновременно, что приводит к исключительно равномерному распределению спеченных частиц SiC в связке [20, 21].

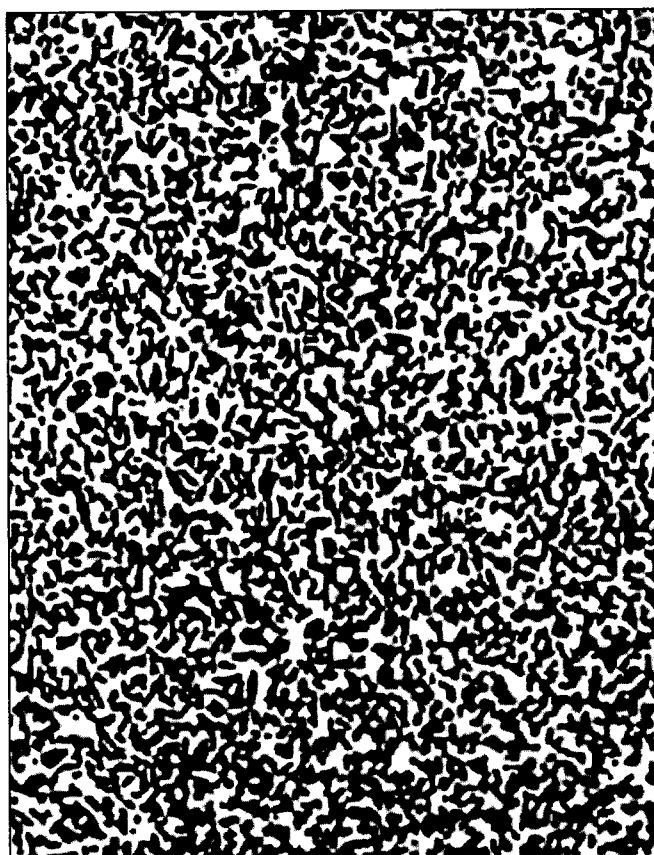
На рис. 8 и 9 приведены микрофотографии спеченных SiC-материалов, в которых черный цвет соответствует карбиду кремния, а белый - раствору карбида кремния в кремнии. На рис. 8 показана неоднородная структура токоподвода ККЭН, пропитанного расплавом (SiC+Si) при температуре около 2000 °С. На рис. 9 показана однородная структура материала, полученного в результате одновременно протекающих процессов спекания, образования (SiC+Si)-связки и пропитки этой связкой формирующейся заготовки. При этом на заключительном этапе образовавшийся в газовой фазе вторичный карбид кремния осаждается в твердом виде, частично растворяясь в кремнии, и происходит объемное газофазное уплотнение и окончательное формирование структуры SiC-материала.

В предельном случае - при сочетании очень высокой температуры спекания карбида кремния (выше 2300-2500 °С) со значительным избытком свободного кремния - может произойти полное растворение всего спекаемого SiC-порошка в жидком кремнии с образованием гомогенного расплава. Несмотря на то, что кремний никогда не рассматривался как эффективный связующий материал - он не пластичен и не жаростоек, но в данном случае при охлаждении системы растворенный в кремнии при высокой температуре карбид кремния вновь кристаллизуется, при этом спеченный каркас из первичного SiC отсутствует, а образующиеся частицы вторичного карбида кремния уже не спекаются между собой - так возникает принципиально новый композиционный SiC/ Si -материал. На рис. 10 приведена структура такого материала, в котором связкой служит раствор карбида кремния в кремнии (белый цвет), а наполнителем - не связанные между собой частицы вторичного карбида кремния (черный цвет).

Этот вторичный карбид кремния, будучи весьма мелкокристаллическим (возможно аморфным), существенно упрочняет кремниевую связку композиционного материала, что делает необычными все его физические характеристики, в частности, высокую стойкость при резких теплосменах. Многократное повторение процесса растворение - кристаллизация, например, в цикле работы карбидкремниевого нагревателя, насыщает структуру связки разноразмерными SiC-частицами разных генераций, что приводит к парадоксальному явлению - ККЭН в процессе эксплуатации лишь увеличивает механическую прочность и стабилизирует свое электросопротивление.



*Рис. 8. Микроструктура ККЭН, пропитанного кремнием (x60)
The microstructure of a SiC-based heater obtained by infiltration of a blank with silicon (x60)*



*Рис. 9. Микроструктура нового спеченного SiC-материала.
The microstructure of a novel sintered SiC-based material (x60)*

На рис. 11 изображена микроструктура нагревателя «Global-SG». В этой микроструктуре обращает внимание, прежде всего, малочисленность кристаллов первичного карбида кремния - не более 20% обозреваемой поверхности шлифа и, кроме того, оплавленность кристаллов первичного карбида кремния. Это свидетельствует о многократном растворении исходного карбида кремния в избытке кремния при нагреве ККЭН и последующем образовании мелкокристаллического вторичного карбида кремния при охлаждении ККЭН.

Таким образом, обладают высокой жаростойкостью только материалы, спеченные при температурах выше 2300 °С; материалы, спеченные при более низких температурах, высокой жаростойкостью не обладают. Можно допустить, что зависимость жаростойкости материала от температуры его получения связана с пределом растворимости SiC в Si, который низок при температуре плавления кремния и значительно повышается с ростом температуры. При этом увеличивается содержание SiC в расплавленном кремнии, но и весь свободный кремний переходит в (SiC+Si)-связку.

Оценим по приведенной на рис. 8 фазовой диаграмме, возможный состав при высокой температуре полученного материала (SiC-64,3%, Si-36,7%), допустив, что в кремнии растворилось 20% карбида кремния. В кремнии растворилось карбида кремния $64,3 \cdot 0,2 = 12,86\%$. В кремнии растворилось углерода в виде карбида кремния $12,86 \cdot 12/40 = 3,86\%$. В растворе содержится углерода 3,86



Рис. 10. Микроструктура нового SiC-материала (x70)
The microstructure of a novel SiC-based material (x70)

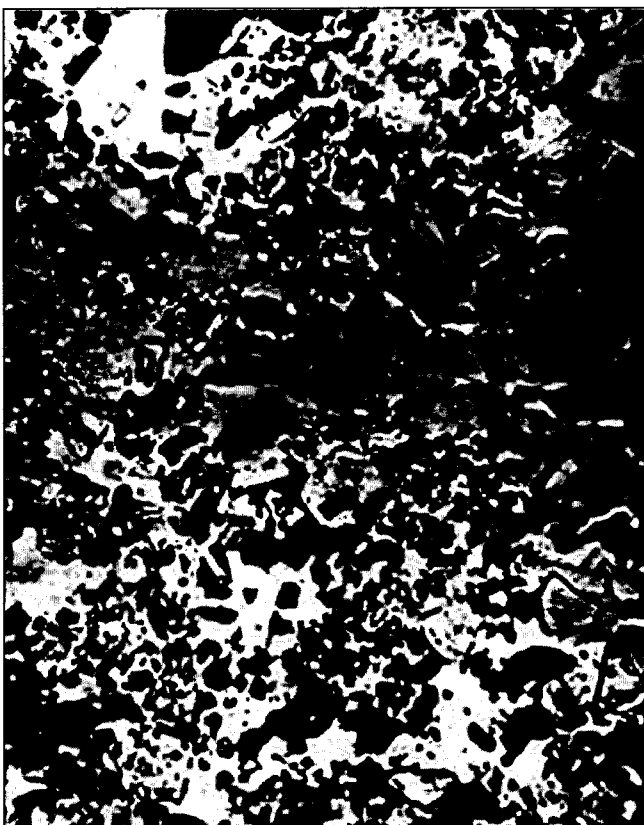


Рис. 11. Микроструктура нагревателя «Globar-SG» (x70) [22]
The microstructure of «Globar-SG» - heater (x70) [22]

$100/(35,7+12,86) = 7,95\%$. В растворе содержится кремния в виде карбида кремния $100-7,95 = 92,05\%$. Атомный фактор по углероду $7,95/12 = 0,66$. Атомный фактор по кремнию $92,05/28 = 3,29$. В этом случае содержание углерода в растворе $0,66 \cdot 100/(0,66+3,29) = 16,71$ ат.%

Этому содержанию углерода в атомных процентах по диаграмме состояния соответствует связующий материал с температурой плавления $2300\text{ }^\circ\text{C}$ (точка затвердевания раствора SiC в Si на линии ликвидуса). Это означает, во-первых, что материал с таким содержанием карбида кремния в связке может быть получен только при температуре не ниже $2300\text{ }^\circ\text{C}$ (состав SiC-материала соответствует температуре его получения, или каждый материал определенного состава имеет предел жаростойкости, равный температуре его получения). Во-вторых, это означает, что для получения материала с максимальной жаростойкостью (до $2500\text{ }^\circ\text{C}$) исходный SiC-порошок необходимо нагреть до температуры не ниже $2500\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержать при этой температуре в течение 2-3 ч до полного насыщения кремния карбидом кремния.

Весьма низкое удельное электросопротивление полученного композиционного материала, равное $0,0166$ ом см, нуждается в объяснении. Факт уменьшения электросопротивления карбида кремния при увеличении содержания свободного кремния хорошо известен, (токоподводящие концы карбидкремниевых нагревателей пропитывают кремнием как раз для снижения их электросопротивления по сравнению с центральной рабочей частью).

Не исключено, что этот факт объясняется примесной электропроводностью кремния, обусловленной растворением в нем при высоких температурах карбида кремния.

Отметим в заключение, что новый композиционный материал хорошо поддается механической обработке, что видно на рис. Рис. 12, где изображена фильера, изготовленная из этого материала.



Рис.12. Фильера из нового композиционного SiC/Si материала
A draw-plate made of a novel SiC/Si composite material

4. Заключение

Комплекс свойств нового SiC/S-материала определяет области его применения, значительно выходящие за рамки нагревательных элементов: тигельные материалы, контактирующие с расплавленными металлами; сопловые вкладыши высокотемпературных газоструйных аппаратов; сопловые лопатки, работающие при высоких температурах и окислительных средах; малоистираемые антифрикционные элементы вращающихся при высоких температурах деталей машин; малоистираемые электрошетки электрических машин; различные клапаны, испытывающие периодические ударные нагрузки.

Можно считать, что разработанная технология производства высокоплотных жаростойких нагревательных элементов позволяет получать композиционный SiC/S-материал по своим физико-химическим и эксплуатационным свойствам не уступающий материалу нагревателей семейства «Globar».

Библиографический список

1. Нехорошев А.В., Цителаури Г.И. и др. Газотранспортные процессы в технологии керамики, силикатов и бетонов. В кн. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. - М.: Стройиздат, 1991, с. 298-314.
2. Дигонский В.В., Дигонский С.В. и др. Механизм твердофазного спекания порошкообразных веществ и упрочения керамических изделий при обжиге. В кн. Металлургия будущего. - Н.: Наука, 1993, с. 58-91.
3. Дигонский С.В., Тен Вяч.В. Роль водорода в спекании порошков, коксовании углей и упрочении керамики при обжиге. В кн. Неизвестный водород. - С-Пб.: Наука, 2006, с. 134-191.
4. Зарецкая Г.М., Сохор М.И., Филоненко Н.Е. Исследование кристаллизации карбида кремния в промышленных печах сопротивления. - Труды ВНИИАШ, Л., Машиностроение. - 1965, № 1, с. 5.
5. Дигонский С.В. Теоретические основы и технология восстановительной плавки металлов из неокискованного сырья. - Санкт-Петербург, Наука, 2007.

6. Дигонский С.В., Тен Вит.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом, *Альтернативная энергетика и экология*, 2009, № 11, 45-55.
7. Марковский Л.Я., Оршанский Д.Л., Прянишников В.П. *Химическая электротермия*. - М.-Л.: Госхимиздат, 1952, 408 с.
8. Поляк Б.И., Балкевич В.Л., Полубояринов Д.Н. Исследование особенностей структуры и свойств электронагревателей из зернистого карбида кремния. - *Материалы конференции по нагревателям*, Л., 19-21 октября 1971.
9. Шефер Г. *Химические транспортные реакции. Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение*. - М.: Мир, 1964.
10. Руфф О. *Химия высоких температур*, *Успехи химии*, 1936, 5(11), 1552.
11. Последнее улучшение нагревательных элементов «Global». - *Industrial Heating*, 1980, № 9, 5.
12. Красюков А.Ф. *Нефтяной кокс*, М., *Химия*, 1966.
13. Головина Е.С. (Ред.) *Реакции углерода с газами*. - М., ИЛ, 1963.
14. Чалых Е.Ф. *Технология углеграфитовых материалов*. - М.: *Металлургиздат*, 1963.
15. Сохор М.И. *Результаты рентгеновских исследований кристаллических структур карбидкремниевых нагревателей. Отчет ВНИИАШ*, 1966.
16. Гнесин Г.Г. *Карбидкремниевые материалы*. - М.: *Металлургия*, 1977.
17. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Богатенков Ф.Д. *Высокотемпературный материал на основе пирографита в сочетании с карбидом кремния*. - А.С. СССР № 29386 от 05.06.64.
18. Дигонский В.В., Богатенков Ф.Д. *Получение и некоторые свойства кристаллоориентированного карбида кремния в сочетании с пирографитом*, *Труды ГИПХ*, 1966, № 14
19. *Binary Alloys Phase Diagrams, 2nd Edition, CD-Version, ASM International*, 1996.
20. Дигонский В.В., Дигонский С.В. и др. *Способ получения огнеупорного материала на основе карбида кремния и кремния*. - Патент РФ № 2095332 от 10.11.97. Заявл. 09.10.95.
21. Дигонский С.В. *Огнеупорный конструкционный материал на основе карбида кремния и кремния*, *Технология металлов*, 2002, № 12, 17.
22. Захаренков В.К., Хрычева Д.Д. *Совершенствование спиральных нагревателей для повышенных температур*, *Отчет ВИО*, 1979.

Сведения об авторах:

Дигонский Сергей Викторович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотр. УГРК «Уранцветмет». digonsky@rambler.ru

Тен Виталий Вячеславович, заместитель генерального директора УГРК «Уранцветмет». tenvit@gmail.com