

На правах рукописи



Фролова Марианна Геннадьевна

**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ,
АРМИРОВАННАЯ ВОЛОКНАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории №33 физико-химического анализа керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель:

Каргин Юрий Федорович

доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты:

Пантелеев Игорь Борисович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет)

Юрков Андрей Львович

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник АО «Институт новых углеродных материалов и технологий» при МГУ им. М.В. Ломоносова (АО «ИНУМИТ»)

Ведущая организация:

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор»

Защита диссертации состоится 23 сентября 2021 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д.002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, ГСП-1, Москва, пр-т Ленинский, 49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук. Автореферат см. на сайте www.imet.ac.ru.

Автореферат разослан « » 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д.002.060.04

Кандидат геолого-минералогических наук

e-mail: ivitcheva@mail.ru



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная техника нуждается в материалах, обладающих высоким уровнем свойств, к которым относится стойкость к агрессивным средам и повышенным истирающим воздействиям, а также, широкий интервал рабочих температур.

Карбид кремния выделяется среди других керамических материалов температурной стабильностью, высоким уровнем физико-химических и механических характеристик, такими как высокая прочность при изгибе и твердость по Виккерсу, теплопроводность, низкие плотность и коэффициент линейного термического расширения, а также устойчивость к воздействию расплавов солей и кислот. Благодаря комплексу физико-химических свойств, карбид кремния находит применение в химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях, в машиностроении, авиации, а также в качестве режущего инструмента, абразивов, нагревателей и высокотемпературных тиглей.

Исследования, описывающие процессы, происходящие в ходе спекания и упрочнения керамики, проводили многие ученые – В.Л. Балкевич, Г.В. Самсонов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Ю.М. Мосин, С.С. Орданьян, С.Н. Перевислов, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский, Y. Katoh, Y.-W. Kim и другие.

Керамика на основе карбида кремния, как и другие виды керамики, обладает склонностью к хрупкому разрушению и низкой стойкостью к ударным нагрузкам.

Присутствие в керамике армирующего компонента в виде волокон, тканей и нитевидных кристаллов позволяет перейти к новому виду материала – керамические композиционные материалы (ККМ). Огромным преимуществом ККМ, обусловившим растущий интерес к ним и их широкое применение, является отличающийся от монолитных материалов механизм разрушения при воздействии нагрузок. Включение армирующих компонентов в матрицу реализуют с целью увеличения прочностных свойств материала и уменьшению хрупкости керамики.

Тема армирования исследуется многими российскими и зарубежными учеными уже много лет. В настоящее время ведутся разработки по созданию композитов на основе карбида кремния, армированных различными волокнами. Наиболее часто используют углеродные волокна, волокна карбида кремния и карбида бора. Однако углеродные волокна имеют ограничение рабочей температуры (до 500°C) и нуждаются в дополнительной обработке поверхности, которая существенно усложняет технологию и повышает ее стоимость. Волокна карбида бора обладают высокими механическими характеристиками, а также, очень высокой стоимостью. В начале 70-х годов, с целью удешевления производства, начались разработки нового перспективного армирующего волокна – волокна карбида кремния.

Волокна карбида кремния обладают высоким уровнем свойств, который позволяет использовать их для создания изделий, способных работать в условиях агрессивных сред. Производство волокон карбида кремния является сложным, многостадийным и ресурсозатратным процессом. На территории РФ в промышленных масштабах производство волокон карбида кремния отсутствует.

Диссертационная работа посвящена получению композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами SiC_f , полученными силицированием углеродной ткани парами SiO .

Цель работы: разработка керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f , полученных силицированием углеродной ткани парами SiO , с использованием метода горячего прессования и исследование их механических и физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели в работе было необходимо решить следующие **задачи:**

– исследовать состав и свойства волокон SiC_f , полученных силицированием углеродной ткани парами SiO (фазовый анализ, содержание кислорода, микротвердость, прочность при растяжении, модуль упругости);

– изучить взаимодействие спекающих добавок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) и смеси оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) с карбидом кремния и фазовый состав продуктов взаимодействия;

– определить влияние морфологии частиц и дисперсности исходных порошков карбида кремния на микроструктуру и свойства (механические и физико-химические) неармированных образцов керамики на основе карбида кремния, полученных методом горячего прессования, с разным содержанием спекающих добавок (YAG, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5));

– исследовать влияние содержания армирующего компонента в виде волокон SiC_f , полученных силицированием углеродной ткани парами SiO , на микроструктуру, физико-химические и механические свойства карбидокремниевых композитов в системах $\text{SiC-SiC}_f\text{-Д}$ (YAG, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5)), полученных методом горячего прессования.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

✓ Предложен и экспериментально реализован способ получения композита $\text{SiC-SiC}_f\text{-Д}$ (YAG, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5)), с использованием в качестве армирующего компонента волокон SiC_f , полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO . Установлена зависимость прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) керамических образцов от содержания армирующего компонента: с увеличением содержания волокон SiC_f до 10 мас.% $\sigma_{\text{изг}}$ линейно возрастает. Наиболее высокие значения наблюдаются у композитов, полученных из СВС порошка карбида кремния со спекающей добавкой YAG (10 мас.%) – прочность при изгибе возрастает с 390 ± 22 МПа до 633 ± 33 МПа;

✓ Изучены механические и физико-химические характеристики волокон SiC_f , полученных силицированием углеродной ткани парами SiO . Установлено, что полученные волокна SiC_f обладают прочностью при растяжении 1500 ± 120 МПа, модулем упругости 110 ± 10 ГПа, микротвердостью $10,7\pm 0,4$ ГПа, содержанием кислорода не более 2 мас.%. Показано, что прочностные характеристики волокон SiC_f , полученных силицированием углеродной ткани парами SiO , в 1,5-2 раза ниже уровня прочностных характеристик зарубежных волокон (Nicalon) в виду принципиально разных способов получения волокон и, по-видимому, уровнем свойств углеродного волокна исходной ткани (микроструктура, наличие микротрещин) Toho Tenax HTS40-E13-3K (Япония). Тем не менее, использование полученных волокон SiC_f позволяет существенно повысить механические характеристики армированных композитов SiC/SiC_f ;

✓ Установлено, что взаимодействие SiC со спекающими добавками YAG и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) в температурном интервале $1680\text{-}1850^\circ\text{C}$ характеризуется, вследствие окислительно-восстановительных реакций, образованием жидкой фазы сложного состава. Показано, что в результате взаимодействия SiC с добавкой $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ образуются вторичные фазы SiO_2 , Y_2O_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, а с добавкой $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) – вторичные фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, Y_2C_3 ;

✓ Установлены зависимости физико-химических и механических свойств неармированных образцов SiC керамики от дисперсности и морфологии частиц порошков исходного карбида кремния, полученного разными методами (Saint Gobain, СВС, М5 ВА3) и содержания спекающих добавок (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)). Показано, что для получения плотной карбидкремниевой керамики методом горячего прессования из разных порошков карбида кремния - СВС, с размером частиц 100-400 нм, М5 ВА3, с размером частиц 3-5 мкм, содержание спекающих добавок (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)) составляет 10 мас.%; сферическая форма и малый размер (100-400 нм) частиц СВС порошка карбида кремния способствуют получению керамики с высоким уровнем механических свойств (прочность при изгибе 390 ± 22 МПа).

Практическая значимость работы состоит в том, что:

1. Разработан оригинальный способ получения керамики на основе карбида кремния, армированной волокнами карбида кремния, полученными силицированием углеродной ткани парами SiO, методом горячего прессования в защитной атмосфере аргона при температуре $1850^\circ C$ с выдержкой 30 минут.
2. Установлено, что наиболее высокий уровень механических характеристик композиционной керамики получен методом горячего прессования из порошков карбида кремния, полученных методом СВС, с размером частиц 100-400 нм, при участии добавки YAG (10 мас.%), с содержанием армирующего компонента в виде волокон карбида кремния, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO, 10 мас.% (прочность при изгибе 633 ± 33 МПа, плотность $3,2 \pm 0,01$ г/см³), который позволяет рекомендовать полученную композиционную керамику для изготовления деталей, работающих в сложных эксплуатационных условиях (широкий интервал температур, агрессивная среда, механические и ударные нагрузки).
3. Установлены технологические параметры получения керамики на основе карбида кремния, армированной волокнами SiC, полученными с помощью метода силицирования углеродной ткани парами SiO. Получены патенты RU 2718682 C2 «Способ изготовления керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния» приоритет 12.09.2018, RU 2744543 «Способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния» приоритет 15.09.2020, подана заявка «Способ получения композиционного материала с керамической матрицей и послойной укладкой армирующего компонента в виде ткани карбида кремния» (регистрационный №2020134050).

На защиту выносятся:

- 1) Результаты исследования состава и свойств волокон SiC_f, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO (фазовый анализ, содержание кислорода, микротвердость, прочность при растяжении, модуль упругости);
- 2) Результаты исследования влияния дисперсности и морфологии исходных порошков карбида кремния (Saint Gobain, СВС (ИСМАН), М5 (ВА3)) на механические свойства (прочность при изгибе) керамики, полученной методом горячего прессования;
- 3) Результаты исследования взаимодействия между карбидом кремния и спекающими добавками (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5));
- 4) Результаты исследования микроструктуры, физико-химических и механических свойств керамических материалов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f

(0-10 мас.%), полученных силицированием углеродной ткани парами SiO, в системе SiC-SiC_f-D (YAG, Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)), с содержанием спекающей добавки 10 мас.%, полученных методом горячего прессования.

Личный вклад соискателя заключается в выборе направления исследований, постановке целей и задач, выборе экспериментальных подходов и методов исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных данных, оформлении их в виде научных публикаций. Работа была выполнена в составе научного коллектива под руководством д.х.н. Юрия Федоровича Каргина.

Апробация работы и публикации.

Материалы диссертационной работы доложены на конференциях: Второй междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Сочи, 2016 г.); Третий междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2017 г.); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2018 г.); 11-я Международная конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», (Москва, Троицк, 2018 г.); III Международная научная конференция «Наука будущего», (Сочи, 2019 г.); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Санкт-Петербург, 2019 г.); Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2019 г.); XVI Международная научная конференция “Молодежь в науке 2019”, (г. Минск, 2019 г.); VI Международная конференция по химии и химической технологии, (Ереван, 2019 г.), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», (г. Москва, 2020 г.), Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, (Москва, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020 гг.), Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2020).

Основное содержание работы представлено в 25 научных публикациях, 4 из которых находятся в списке журналов, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Учреждения Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, грантом РФФИ 18-08-01460, грантом УМНИК №14009ГУ/2019.

Структура и объем работы. Диссертационная работа представлена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 70 рисунками и 8 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 143 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования, обозначены цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме исследования, и состоит из девяти разделов, в которых описаны кристаллическая структура, методы синтеза порошков и способы получения керамики из карбида кремния. Приведен анализ влияния различных добавок, активирующих спекание, на свойства получаемой керамики на основе карбида кремния.

Описана возможность повышения механических свойств керамики карбида кремния посредством армирования. Приведены актуальные данные по используемым в промышленных масштабах армирующим компонентам. Сформулированы основные направления и задачи исследования.

Во второй главе охарактеризованы исходные вещества, рассмотрены методики синтеза исходных порошков карбида кремния и спекающих добавок, исследованы физико-химические и механические свойства волокон, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO. При осуществлении поставленных задач использовали следующие методики: определение размера частиц методом лазерной дифракции (анализатора частиц Analysette 22 NanoTec, Fritsch, Германия), дифференциально-термический анализ (ДТА) (термоанализатор STA 409 Luxx, Netzsch, Германия). Исследование линейного термического расширения образцов проводили на dilatометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия); рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000, Япония; измерения прочности керамических образцов при изгибе и прочности при растяжении волокон SiC_f проводили на разрывной машине Instron 5581 (Великобритания); исследование морфологии частиц исходных порошков и микроструктуры полученных образцов керамики осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega III SBU (фирма Tescan, Чехия); смешение исходных компонентов производили в планетарной мельнице Pulverisette 5 фирмы Fritsch GmbH (Германия); плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания; измерение микротвёрдость образцов определяли на цифровом микротвердомере Durascan-70 Struers (Дания). Получение карбидкремневой керамики осуществляли в печи горячего прессования Thermal Technology Inc. high temperature experts, модель HP20-3560-20 (США). Резку образцов осуществляли с помощью отрезного станка Struers Accutom-5 (Швейцария), шлифовку и полировку образцов - с помощью шлифовально-полировального станка Struers TegraPol-31 (Австрия). Микротвёрдость SiC волокон измеряли с помощью установки НаноСкан-3D.

В качестве исходных компонентов в работе использовали порошки карбида кремния различного размера зерна и морфологии частиц. Порошок карбида кремния (производитель Saint Gobain) – коммерческая гранулированная шихта, содержащая спекающую добавку в виде смеси оксидов Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) 9 мас.%. Порошок представлен гранулами размером 1 мкм (Рис. 1а). Согласно РФА, порошок фирмы Saint Gobain состоит из модификации α-SiC (политип 6H-SiC), а также фаз оксида алюминия и оксида иттрия.

Карбид кремния (АО Волжский абразивный завод, г. Волжский) марки М5 является промышленным порошком, имеет осколочную форму частиц с размером 3-5 мкм. По данным РФА, порошок является однофазным α-SiC (политип 4H-SiC, карточка PDF 49-1428). В виду того, что порошок марки М5 получен методом Ачесона при температуре свыше 2000°C, β-фаза отсутствует (рис. 1б). Согласно ГОСТ 26327-84, порошок М5 содержит в своем составе не менее 81-91% SiC, основные примеси – 2,0% Fe₂O₃, 0,5% Al₂O₃, 2,5% С.

СВС порошок карбида кремния получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в ИСМАН, г. Черноголовка. Порошок SiC состоит из смеси β- и α- политипов 3С-SiC и 6H-SiC. Порошок имеет сферическую форму частиц, размер частиц 100-400 нм (рис. 1в).

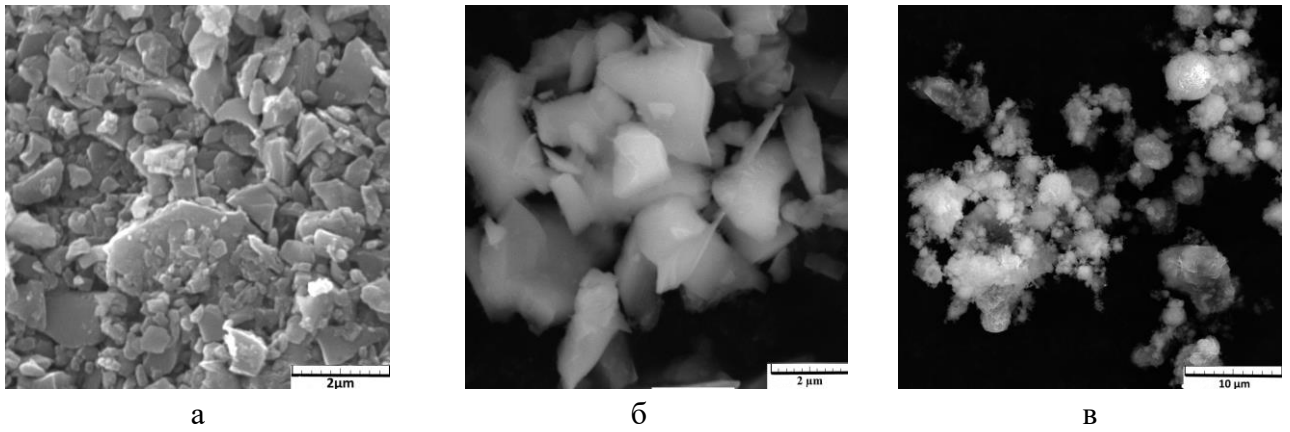


Рисунок 1 – СЭМ порошка карбида кремния: а – Saint Gobain, б – М5, ВАЗ, в – SVC, ИСМАН

Для возможности сравнения полученных результатов с литературными данными использовали наиболее часто применяемые при получении карбидкремниевой керамики спекающие добавки иттрий-алюминиевого граната (YAG) и смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5).

Добавку YAG получали методом совместного осаждения солей $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Добавку смеси $Y_2O_3-Al_2O_3$ (в соотношении 3:5) получали гомогенизацией компонентов в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта.

Армирующий компонент в виде волокон карбида кремния (SiC_f) получали методом силицирования углеродной ткани Toho Tenax HTS40-E13-3K (Toho Tenax, Япония) с поверхностной плотностью 200 г/м^2 , диаметром единичного волокна 5-7 мкм, состоящего из 3000 нитей в пучке, парами SiO согласно методике [1]. Полученную ткань SiC механически измельчали до размера 2-3 мм и использовали в качестве армирующей фазы. Диаметр волокон карбида кремния 5-7 мкм (рис. 2).

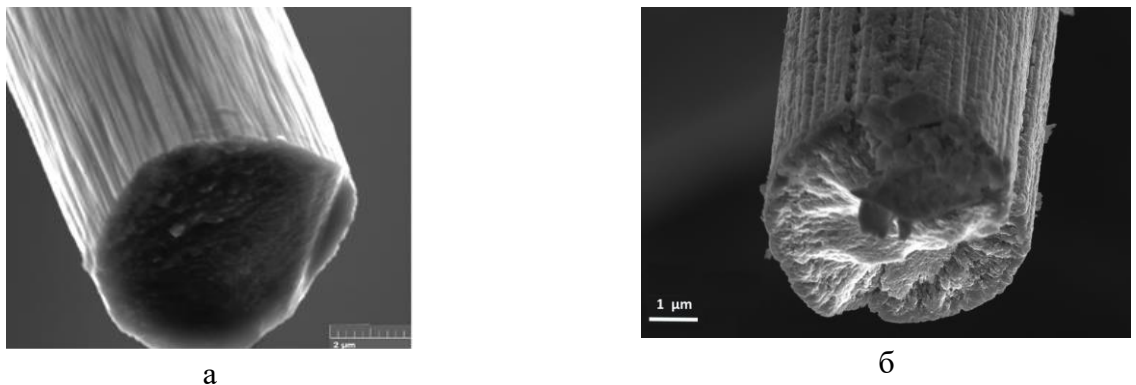


Рисунок 2 – СЭМ поперечного сечения волокон: а – исходное углеродное волокно, б – волокно карбида кремния

Из полученной ткани SiC готовили образцы для изучения механических и физико-химических свойств волокон: фазового состава, содержания кислорода, прочности при растяжении, микротвердости, модуля упругости.

Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью данных баз COD-2014 и ICDD-2011. По данным РФА (рис. 3а), волокна исходной углеродной ткани состоят из углерода

модификации 2H (карточка PDF 41-1487, практически 100%, другие фазы не регистрируются). Волокна полученной карбидокремниевой ткани являются двухфазными и состоят из кубической β -SiC (3C-SiC) и гексагональной α -SiC (6H-SiC) модификаций с характерным уширением дифракционных пиков, указывающим на образование в ходе силицирования наноразмерных частиц. На рис. 3б отмечены основные дифракционные максимумы (за исключением слабоинтенсивных), относящиеся к политу типу 6H-SiC (COD карточка 96-901-1662), и рефлексы кубической 3C-SiC фазы (COD карточка 96-101-0996), совпадающие (перекрывающиеся) с отражениями α -SiC. Методом Ритвельда рассчитано соотношение фаз 3C-SiC : 6H-SiC = 68,4% : 31,6%. Оценка по формуле Шеррера-Селякова размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в частицах карбида кремния, образующих волокно, даёт значение ≈ 10 нм. На микрофотографии излома отдельного волокна (рис.3б), полученной карбидокремниевой ткани, видны сросшиеся зёрна (кристаллиты) SiC, размер которых (по визуальной оценке) изменяется в широком интервале - от нескольких десятков до сотен нанометров.

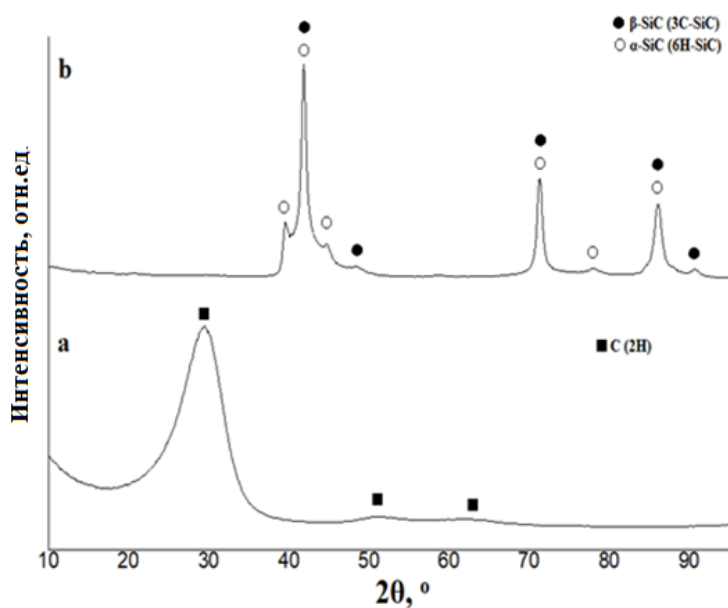


Рисунок 3 – Дифрактограмма волокон (излучение $\text{Co K}\alpha$, $\lambda=1,78897$): а - углеродных, б - карбида кремния, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO

помощью оптического микроскопа выбирали участок отшлифованного образца с лежащими горизонтально волокнами, предварительно залитыми в смолу. На выбранном участке проводили серии испытаний с помощью индентирования. Определение твёрдости и модуля упругости выполнено методом инструментального индентирования (ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577-1:2002) трехгранной пирамидой типа Берковича. Установлено, что значение микротвёрдости волокон SiC_f составляет $10,7 \pm 0,4$ ГПа, модуля упругости 110 ± 10 ГПа. Прочность при растяжении SiC_f волокон (измерения вели по ГОСТ Р 57407-2017) составила 1500 ± 120 МПа.

Третья глава посвящена исследованию взаимодействия керамики SiC со спекающими добавками (YAG, и смеси оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(3:5)$). Для исследования использовали образцы, приготовленные из двух различных порошков SiC: 1) – из карбида кремния СВС (ИСМАН) и 2) – из карбида кремния М5 (ВАЗ), содержащих по 10 мас.% спекающей добавки YAG. Характер взаимодействия оценивали с помощью dilatометрических исследований. Изменение

линейных размеров образцов при нагревании регистрировали от комнатной температуры до 1850°C при постоянной скорости нагревания 10°C/мин (рис.4).

Практически одинаковый ход кривых dL/L_0 образцов из обоих порошков до 1400°C обусловлен собственным расширением SiC (4,08% для СВС и 4,15% для порошка М5). Начало линейной усадки заготовок из СВС порошка SiC регистрируется при температуре 1623°C, максимальная скорость усадки, определенная по первой производной, при 1680°C (относительная усадка 1,1%) и при температуре ~ 1820°C кривая выходит на плато. Начало линейной усадки заготовок из порошка М5 наблюдается при 1543°C, в интервале 1568-1780°C происходит уплотнение с двумя максимумами скорости уплотнения при 1590 и 1730°C (линейная усадка образца – 1,02%) и при температуре ~1800°C кривая выходит на плато. Столь существенное различие в характере усадки, по-видимому, обусловлено тем, что частицы порошка, полученного методом СВС, имеют меньший размер и сферическую форму, в сравнении с частицами порошка М5, имеющим осколочную форму. Кроме того, порошок М5 отличается заметным содержанием примесей (согласно ГОСТ 26327-84, содержание основного вещества в М5 может составлять 81-91% SiC), способные образовывать легкоплавкие композиции. Известно [4], что частицы порошка, имеющие сферическую форму, лучше уплотняются – это подтверждается в ходе проведенного исследования.

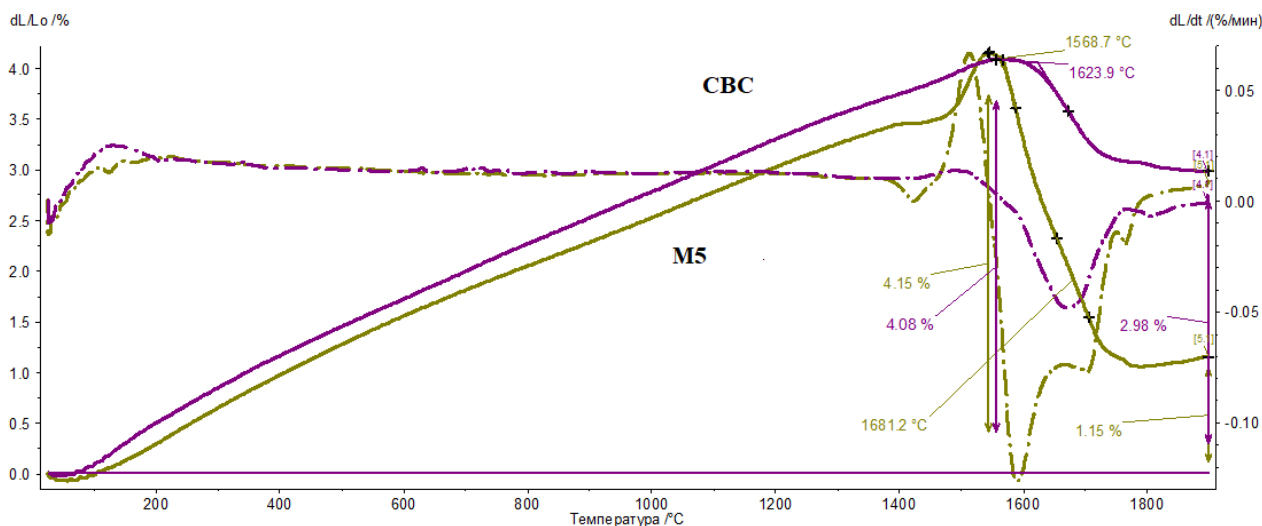


Рисунок 4 – Кривые относительного удлинения заготовок из порошка карбида кремния СВС (ИСМАН) с добавкой YAG (10 мас.%) и порошка М5 (ВАЗ) с добавкой YAG (10 мас.%)

Специфику взаимодействия SiC со спекающими добавками YAG и смеси оксидов Y_2O_3 - Al_2O_3 (3:5) изучали в интервале от 1000 до 1800°C методом непосредственного контактного взаимодействия. Для проведения экспериментов использовали плоские полированные пластины керамики карбида кремния, полученной методом реакционного спекания. По данным РФА образцы такой керамики состоят из двух модификаций SiC (β -SiC и α -SiC), также присутствует остаточный кремний (рис.5).

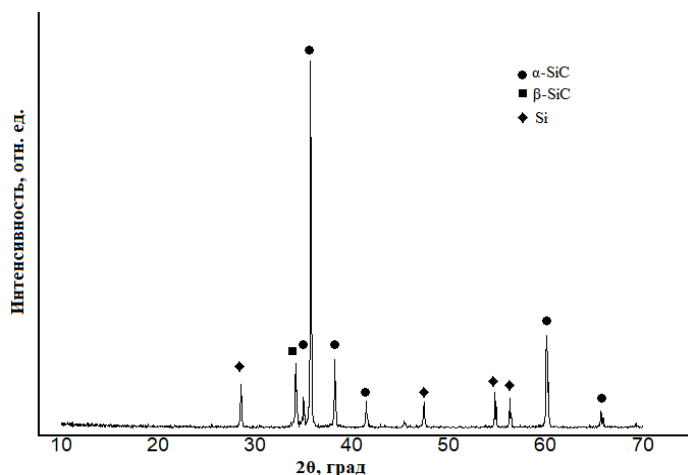


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца SiC

Добавку формировали сухим прессованием в форме цилиндра с размерами 1x1 мм, который помещали на поверхность керамического образца реакционно спеченного SiC (10x10 мм). Подложку SiC с размещенной на нем добавкой помещали в графитовую печь Thermal Technology Inc. high temperature experts, модель HP20-3560-20. Камеру печи вакуумировали и заполняли аргоном. Нагревание производили со скоростью 10 град/мин до температуры плавления спекающей добавки при

постоянной продувке камеры печи аргоном. Изменение геометрической формы и размеров образцов добавки регистрировали с помощью фотокамеры и компьютера, изменение температуры регистрировали пирометром Raytek.

В ходе наблюдений за протеканием эксперимента установлено, что размягчение добавки YAG, сопровождающееся изменением геометрической формы, происходит при температуре около 1700°C (рис.6), размягчение добавки $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) происходит при температуре около 1680°C (рис.7), и при дальнейшем росте температуры до 1800°C с образованием жидкой фазы добавки происходит ее растекание по поверхности карбида кремния и частичная пропитка области вокруг контакта с подложкой. Эти данные свидетельствуют о том, что взаимодействие SiC с добавками происходит ниже температуры плавления оксидной добавки YAG ($t_{пл.} = 1930^\circ C$), или эвтектики YAG + $\alpha-Al_2O_3$ ($t_{пл.} = 1820^\circ C$).

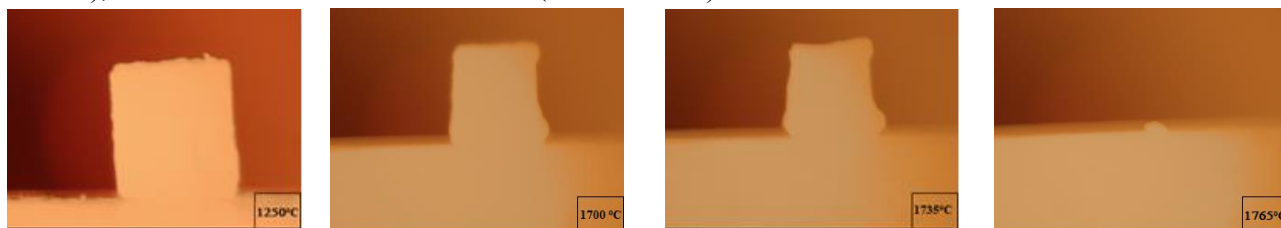


Рисунок 6 – Взаимодействие добавки YAG с SiC

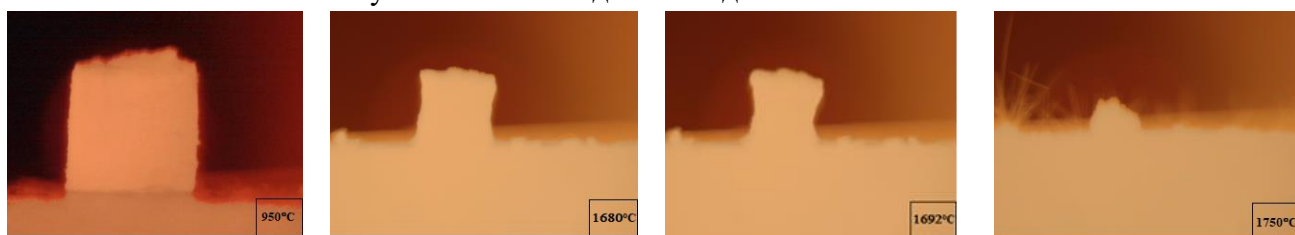
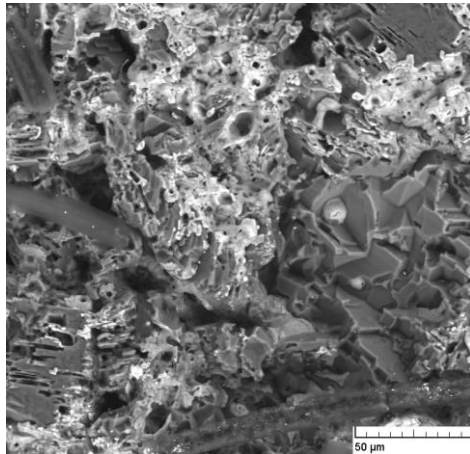
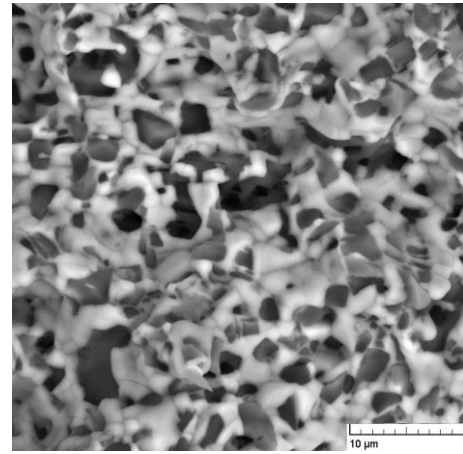


Рисунок 7 – Взаимодействие добавки $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) с SiC

После взаимодействия реакционно спеченного SiC с добавками (YAG, смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)) поверхность керамических подложек исследовали с помощью РФА и СЭМ. На рисунке 8 представлены СЭМ участков поверхности образцов керамики в области контакта добавок с подложкой, на которых видно, что после взаимодействия поверхность является неоднородной – зёрна (частицы) SiC (тёмные участки) окружены продуктами кристаллизации жидкой фазы (светлые области).



а



б

Рисунок 8 – СЭМ поверхности реакционно спеченного SiC после взаимодействия с добавками: а - YAG, б - $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)

Фазовый состав образовавшихся после взаимодействия с добавками продуктов определяли без дополнительной подготовки поверхности образцов. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью данных базы COD-2014. На рисунках 9 и 10 видно, что на дифрактограммах, кроме дифракционных максимумов основных исходных компонентов SiC (00-031-1232) и $Y_3Al_5O_{12}$ (01-079-1892), или Y_2O_3 (01-074-0553) для добавки $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5), присутствуют рефлексы, относящиеся к различным сочетаниям образовавшихся фаз - SiO_2 (01-085-0335), $Y_4Al_2O_9$ (01-014-0475), Y_2O_3 (01-074-0553) и $Y_3Al_5O_{12}$ (01-079-1892), $Y_4Al_2O_9$ (01-014-0475), Y_2C_3 (00-088-2162) соответственно.

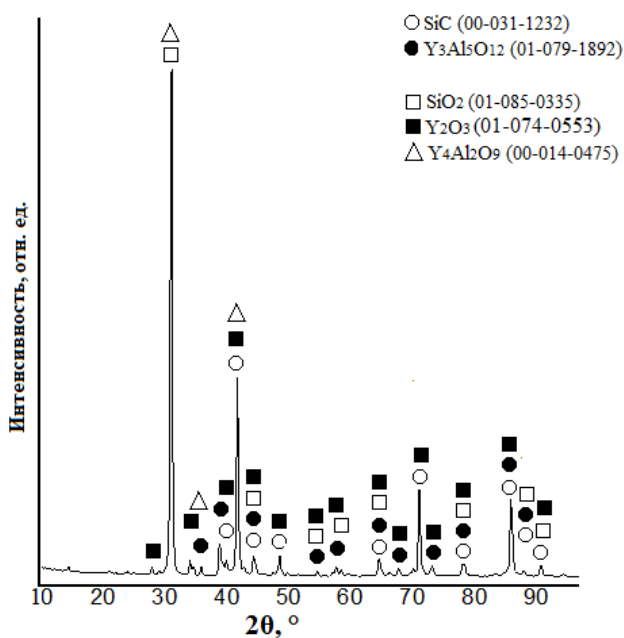


Рисунок 9 – Дифрактограмма керамики SiC после взаимодействия с добавкой YAG

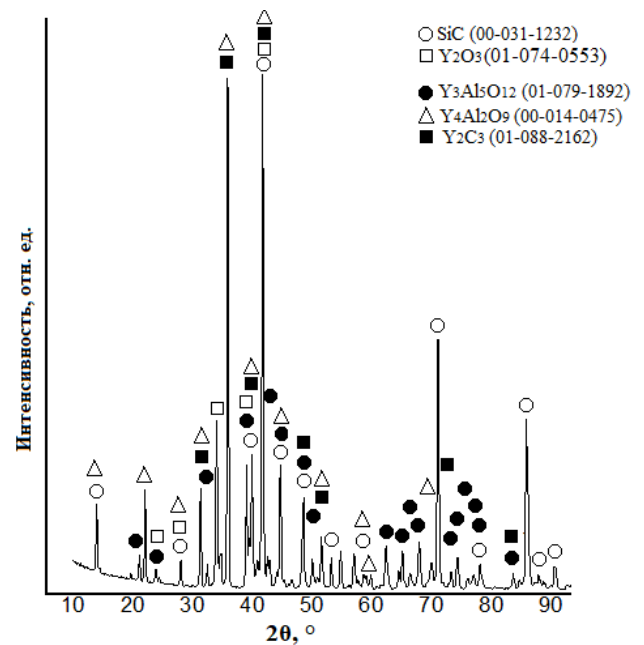


Рисунок 10 – Дифрактограмма керамики SiC после взаимодействия с добавкой $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)

Очевидно, что сложный фазовый состав продуктов кристаллизации расплава, образующегося при взаимодействии SiC с оксидными добавками, обусловлен непрерывным изменением его состава в процессе нагревания образцов в области 1700-1800°C.

Четвертая глава посвящена получению методом горячего прессования керамики SiC без добавления армирующих волокон со спекающими добавками YAG или смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) с последующим измерением прочностных характеристик полученных керамических образцов. Для приготовления шихты использовали порошки с различной дисперсностью и морфологией частиц: SiC (Saint Gobain), SiC M5 (BA3), SiC SVC (ИСМАН), содержание спекающих добавок составляло 5-15 мас.%. Порошки SiC (ИСМАН) и M5 (BA3), в сочетании с добавками YAG или смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5), смешивали в планетарной мельнице. В готовую шихту, в качестве временной технологической связки, добавляли 10%-й водный раствор поливинилпирролидона. Предварительное полусухое прессование осуществляли методом одностороннего одноосного прессования в металлической пресс-форме с применением давления 100 МПа. Обжиг заготовок вели методом горячего прессования на установке «Thermal Technology Inc. HP20-3560-20» в графитовой пресс-форме при температурах от 1700 до 1900°C в течение 30 минут с максимальным удельным давлением 30 МПа в среде аргона. Далее проводили пробоподготовку образцов, которая заключалась в шлифовке поверхности на автоматическом шлифовально-полировальном станке и резку керамического образца на испытываемые балочки с помощью отрезного станка с размерами 5x5x25 мм.

Установлено, что при содержании спекающих добавок более 10 мас.% происходит выдавливание при горячем прессовании избытка образующейся жидкой фазы, что приводит к порче пресс-формы, проблематичной выпрессовке образца из формы, и, как следствие, разрушению образца. Согласно [6], при взаимодействии с SiC избытком спекающей добавки, также могут образовываться газообразные соединения, снижающие механические свойства вследствие образования пор.

На рисунке 11 представлена зависимость прочностных характеристик обожженных керамических образцов керамики из разных порошков SiC (1-SVC (ИСМАН), 2-Saint Gobain, 3-M5 (BA3)) от температуры спекания. Экспериментальные данные позволяют заключить, что оптимальная температура получения SiC керамики методом горячего прессования составляет 1850°C. Горячее прессование при температурах 1850°C и 1900°C позволяет получать плотные керамические образцы с достаточно высокими значениями прочностных параметров, которые зависят от характеристик исходных порошков. Проводить горячее прессование при температурах выше 1850°C нецелесообразно, так как вследствие интенсификации рекристаллизации, прочностные характеристики керамики снижаются. Прочностные свойства исследуемых образцов при обжиге в интервале температур 1700°C- 1750°C также ниже в виду незавершенного процесса уплотнения керамики. Таким образом, из результатов эксперимента следует (рис.11), что получение керамических образцов на основе карбида кремния методом горячего прессования с низкой пористостью (не более 2%), высокими значениями прочности при изгибе (до 390 МПа) возможно при температуре 1850°C.

Керамика, полученная из разных порошков карбида кремния, характеризуется различным уровнем свойств. Наиболее высоким уровнем механических свойств обладают образцы, полученные из порошка карбида кремния SVC (ИСМАН) (390±22 МПа). Это связано с тем, что исходные SVC порошки имеют сферическую форму частиц и малый размер частиц (100-400 нм), что ведет к более высокому уплотнению керамики.

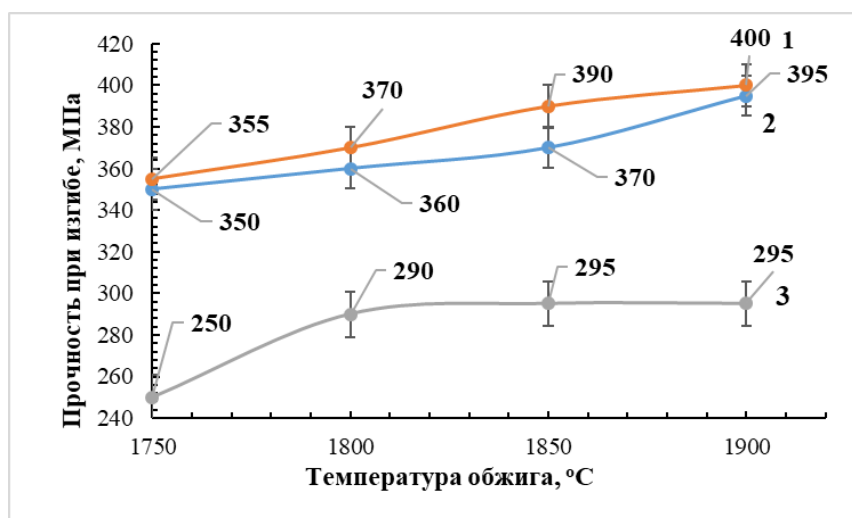


Рисунок 11 – Влияние температуры спекания на значение прочности при изгибе керамики из порошка SiC: 1-СВС (ИСМАН), 2- Saint Gobain, 3-M5 (ВАЗ)

Спеченные образцы керамики из порошков карбида кремния Saint Gobain обладают соизмеримым уровнем свойств (прочность при изгибе 370 ± 20 МПа). Образцы, полученные из порошков карбида кремния М5 (ВАЗ) обладают невысоким уровнем прочности при изгибе. Низкий уровень свойств образцов М5 (прочность при изгибе 295 ± 15 МПа) обуславливается крупным размером исходных порошков (3-5 мкм) и осколочной формой частиц, которые сложнее уплотнить, а также наличием в нем относительно высокого содержания примесей.

Пятая глава посвящена получению керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f , полученными силицированием углеродной ткани парами SiO , изучению их механических свойств (прочность при изгибе, критический коэффициент интенсивности напряжений) и микроструктуры. Получение композитов осуществляли из тех же исходных порошков карбида кремния - Saint Gobain, СВС (ИСМАН), М5 (ВАЗ), и спекающих добавок (YAG или смеси оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5), содержание 10 мас.%) при тех же технологических параметрах горячего прессования, что и для получения керамики на основе карбида кремния без волокон. Армирование волокнами карбида кремния осуществляли в интервале 0-10 мас.% SiC_f , поскольку, при большем содержании не удаётся добиться равномерного распределения волокон в композите. В работе использовали вариант армирования с хаотичным расположением волокон. Исходные компоненты смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта, сушили, гранулировали, формовали методом одноосного одностороннего прессования в металлической пресс-форме при давлении прессования 100 МПа. Обжиг заготовок проводили методом горячего прессования при температуре 1850°C в защитной среде аргона с выдержкой 30 минут при давлении 30 МПа.

На рисунках 12, 13 и 14 представлены зависимости прочности при изгибе композитов SiC/SiC_f от содержания армирующего компонента.

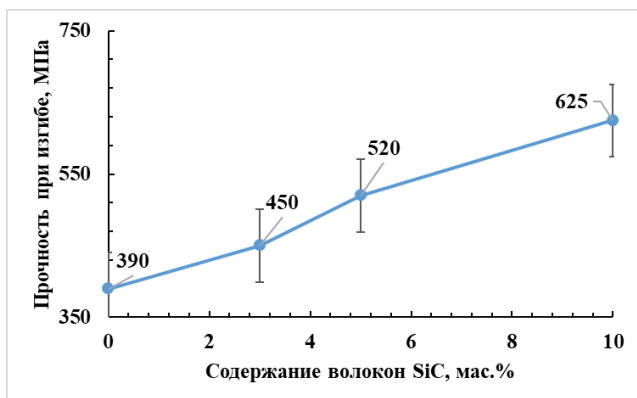


Рисунок 12 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе композита на основе порошка SiC (CBC) и добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃-Al₂O₃ (10 мас.%)

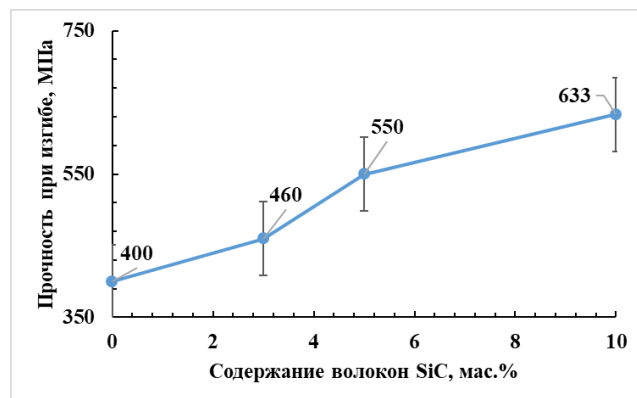


Рисунок 13 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе карбидкремниевого композита на основе порошка SiC (CBC) и добавки YAG (10 мас.%)

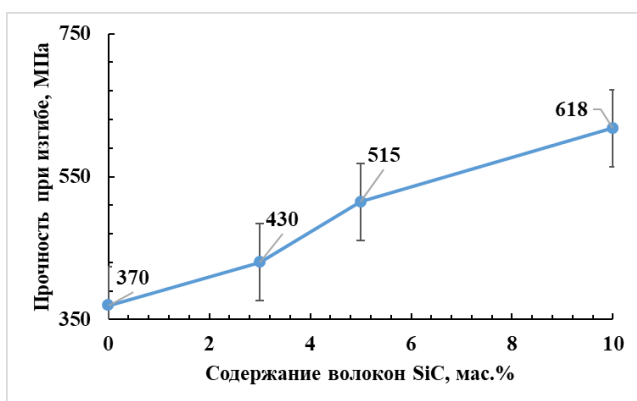


Рисунок 14 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе карбидкремниевого композита на основе шихты SiC (Saint Gobain)

СВС (ИСМАН), с добавкой YAG, при содержании волокон SiC_f 10 мас.%. Композиты, полученные из порошков карбида кремния СВС (ИСМАН), с добавкой смеси оксидов Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5), с содержанием волокон SiC_f 10 мас.%, имеют близкие значения прочности при изгибе (625± МПа).

Керамические композиты, полученные из промышленной шихты Saint Gobain, с содержанием волокон SiC_f, 10 мас.%, также обладают достаточно высокой прочностью при изгибе 618±25 МПа.

Композиты, полученные на основе порошков карбида кремния М5 (ВА3) с 10% добавки YAG имеют низкие прочностные характеристики ($\sigma_{изг}=295\pm15$ МПа), при этом армирование волокнами SiC_f практически не повышает прочность образцов ($\sigma_{изг}=320\pm18$ МПа при 10% SiC_f). Это связано с достаточно большим размером (3-5 мкм) и осколочной формой зерен порошка карбида кремния, что препятствует уплотнению композита, а также высокому содержанию примесей (углерода, железа, оксидов и др.) увеличивающих общий объём межзёрренных фаз, снижающих прочность керамики.

Видно, что значение прочности при изгибе композитов с увеличением содержания волокон карбида кремния повышается пропорционально объёмной доле волокон (характер зависимости прочности близок к линейному). При этом изменение содержания волокон не оказывает существенного влияния на плотность композитов, которая составляет 3,20-3,22±0,01 г/см³ для образцов, полученных из различных исходных порошков SiC.

Наиболее высокими значениями прочности при изгибе (633±33 МПа) характеризуются керамические композиты, полученные из порошков карбида кремния

На рисунках 15, 17 представлены СЭМ образцов неармированной керамики на основе карбида кремния и на рис. 16, 18 СЭМ композитов SiC/SiC_f.

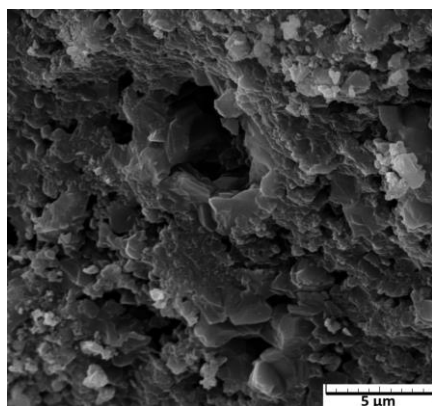


Рисунок 15 – Микрофотография (СЭМ) керамики на основе СВС порошка SiC с 10 мас.% добавки Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)

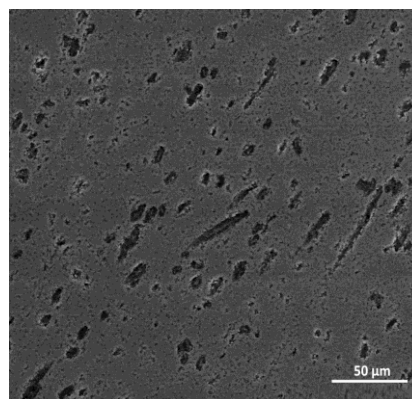


Рисунок 16 – Микрофотография (СЭМ) композита SiC/SiC_f на основе СВС порошка SiC с 10 мас.% добавки Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) и с содержанием SiC_f 10 мас.%

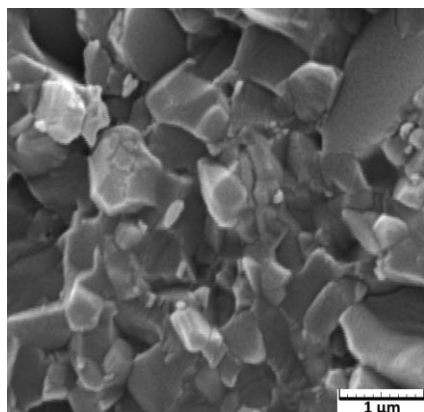


Рисунок 17 – СЭМ керамики на основе карбида кремния на основе порошка SiC (Saint Gobain)

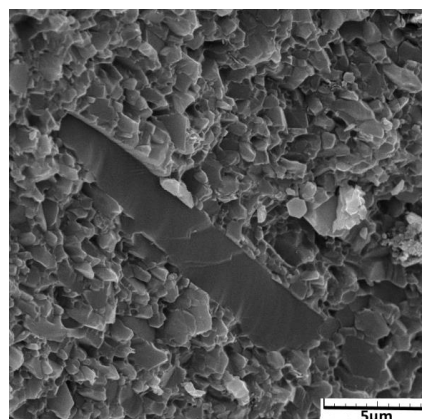


Рисунок 18 – СЭМ композита SiC/SiC_f на основе порошка SiC (Saint Gobain) с содержанием SiC_f 10 мас.%

Изучение микроструктуры образцов композитов подтверждает хаотичный характер расположения волокон SiC_f в объеме карбидкремниевой матрицы. На рисунках 16 и 18 приведены микрофотографии сколов образцов композитов на основе карбида кремния, армированных 10 мас.% волокон SiC_f. Видно, что армирующие волокна распределены в объеме композита достаточно равномерно (скоплений частиц мононитей SiC_f не наблюдается), волокна SiC_f сохраняют свою целостность – это свидетельствует о незначительном взаимодействии спекающей оксидной добавки (при заданных параметрах обжига), распределяющейся по межзёренным границам, с частицами SiC матрицы и армирующего компонента (волокон SiC_f).

Низкий термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), в сочетании с низкой плотностью, делают карбид кремния незаменимым материалом для использования в условиях высоких температур, где от деталей требуется стабильность геометрических размеров и форм. На рисунках 19 и 20 представлены кривые относительного удлинения керамических образцов

компози́тов SiC/SiC_f, полученных из шихты карбида кремния (Saint Gobain) и CBC (Черноголовка) с разным содержанием волокон: 1 – без волокон; 2 – 5 мас.% SiC_f; 3 – 10 мас.% SiC_f.

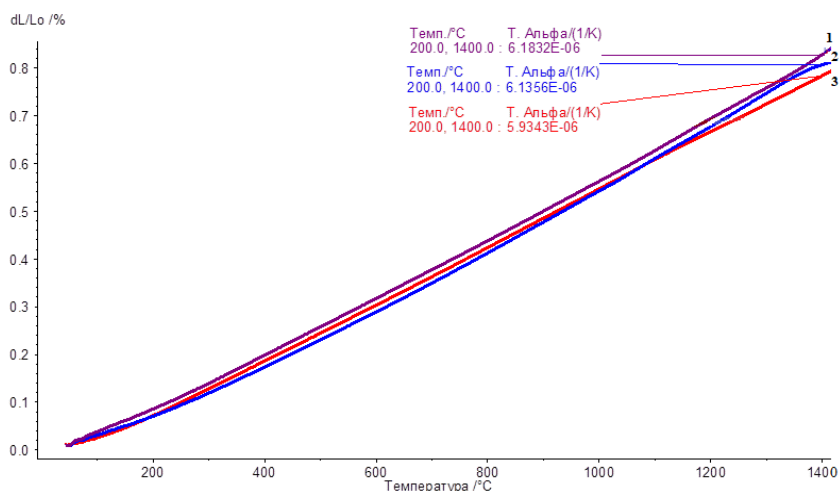


Рисунок 19 – Кривые относительного удлинения керамических образцов SiC/ SiC_f, полученных из шихты карбида кремния (Saint Gobain), с содержанием добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃–Al₂O₃ 9 мас.%, с разным содержанием волокон: 1 – без волокон; 2 – 5 мас.% SiC_f; 3 – 10 мас.% SiC_f

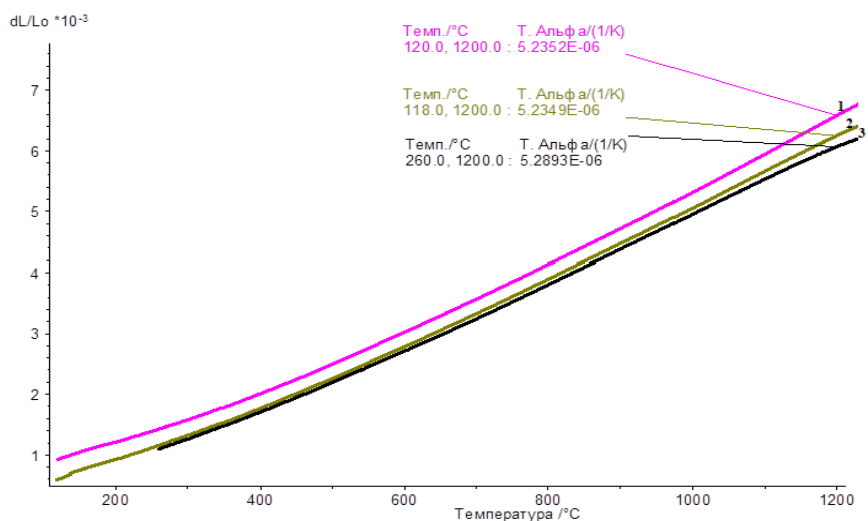


Рисунок 20 – Кривые относительного удлинения керамических образцов SiC/ SiC_f, полученных из порошков карбида кремния CBC (Черноголовка), с содержанием добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃–Al₂O₃ (3:5) 10 мас.%, с разным содержанием волокон: 1 – без волокон; 2 – 5 мас.% SiC_f; 3 – 10 мас.% SiC_f

По величине удлинения Δl определены средние значения ТКЛР образцов в температурном интервале 200-1400°C. С увеличением содержания армирующего компонента до 10 мас.% численное значение ТКЛР изменяется незначительно и составляет $5,235 - 5,289 \cdot 10^{-6}$

1/К для образцов из СВС порошков и $5,934 - 6,182 \cdot 10^{-6}$ 1/К для образцов из порошков Saint Gobain.

Благодаря близкому фазовому составу матрицы и наполнителя, изменение содержания волокон SiC_f в матрице карбида кремния не приводит к изменению численного значения ТКЛР.

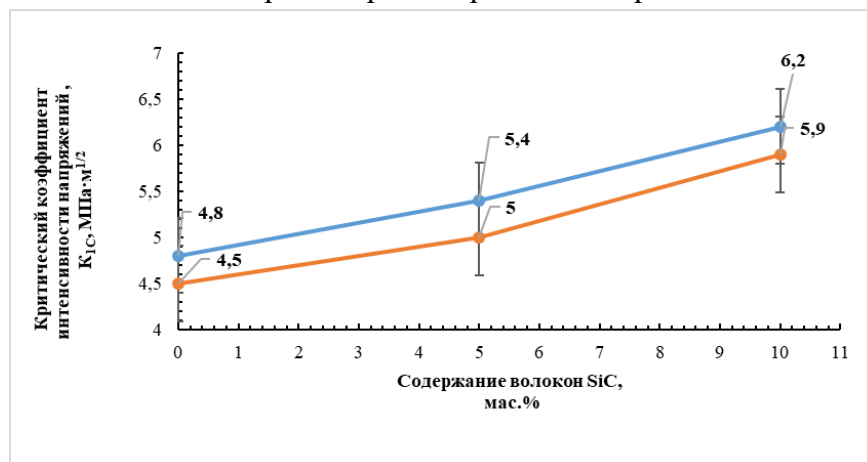


Рисунок 21 – Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от содержания волокон SiC_f

Результаты измерений критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{1C}) у образцов, полученных методом горячего прессования из порошков Saint Gobain и порошков карбида кремния СВС, с содержанием спекающей добавки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (3:5) (10 мас.%) без волокон и с 5 и 10 мас.% армирующих волокон SiC_f приведены на рис. 21. С увеличением армирующего

компонента (до 10 мас.%) значение критического коэффициента интенсивности напряжений возрастает не менее, чем на 25-30%. Численные значения критического коэффициента интенсивности напряжений у образцов из карбида кремния Saint Gobain без волокон составляет $4,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}, с содержанием волокон 10 мас.% критический коэффициент интенсивности напряжений возрастает до $5,9 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}. Для образцов из карбида кремния СВС значения критического коэффициента интенсивности напряжений без волокон составляет $4,8 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}, с содержанием волокон 10 мас.% критический коэффициент интенсивности напряжений возрастает до $6,2 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен, разработан и экспериментально реализован способ получения композита $\text{SiC-SiC}_f\text{-Д}$ (YAG , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (3:5)) методом горячего прессования с использованием в качестве армирующего компонента волокон SiC_f , полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO . Определены технологические параметры (содержание спекающей добавки, содержание волокон SiC_f , параметры обжига), варьирование которых обеспечивает достижение высоких значений механических свойств керамических композиционных материалов в системах $\text{SiC-SiC}_f\text{-Д}$ (YAG , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (3:5)). Экспериментально установлено, что прочностные характеристики композитов SiC/SiC_f возрастают пропорционально содержанию армирующих волокон до 10 мас.%, при этом наиболее высокий уровень свойств (прочность при изгибе 633 ± 33 МПа, K_{1C} $6,2 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}, плотность $3,22 \pm 0,01$ г/см³) реализован у композитов, полученных из СВС порошков карбида кремния с 10 мас.% спекающей добавки YAG .

2. Определены фазовый состав и механические свойства волокон SiC_f , полученных силицированием углеродной ткани парами SiO . Показано, что волокна SiC_f сохраняют целостность и размеры исходных углеродных волокон (диаметр 5-7 мкм) и сформированы

наноразмерными частицами ($\text{OKP} = 10 \text{ нм}$) двух модификаций – кубической $\beta\text{-SiC}$ (3C-SiC) и гексагональной $\alpha\text{-SiC}$ (6H-SiC) в соотношении $3\text{C-SiC}:6\text{H-SiC} = 68,4 \text{ мас.}\%:31,6 \text{ мас.}\%$. Установлено, что волокна характеризуются прочностью при растяжении $1500\pm 120 \text{ МПа}$, модулем упругости $110\pm 10 \text{ ГПа}$, микротвердостью $10,7\pm 0,4 \text{ ГПа}$, содержание кислорода составляет не более $2 \text{ мас.}\%$.

3. Методом свободной поверхности (при контакте двух таблеток разного диаметра) исследовано взаимодействие между керамикой реакционно-связанного карбида кремния и спекающими добавками YAG и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5). Установлено, что взаимодействие SiC со спекающими добавками YAG и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) в температурном интервале $1680\text{-}1850^\circ\text{C}$ характеризуется образованием жидкой фазы сложного состава вследствие окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что в результате взаимодействия SiC с добавкой $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ образуются вторичные фазы SiO_2 , Y_2O_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, а с добавкой $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) – вторичные фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, Y_2C_3 .

4. Установлены зависимости физико-химических и механических свойств неармированных образцов SiC керамики от дисперсности и морфологии частиц исходных порошков карбида кремния, полученных разными методами (Saint Gobain , CBC , M5) и содержания спекающих добавок (YAG , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5)). Экспериментально определены технологические параметры горячего прессования (содержание спекающих добавок YAG , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) – $10 \text{ мас.}\%$, температура обжига 1850°C , время выдержки 30 минут) для получения плотной карбидкремниевой керамики. Снижение температуры обжига и содержания спекающих добавок не обеспечивает достижения необходимой плотности керамики, и приводит к снижению механических свойств образцов; увеличение температуры обжига нецелесообразно ввиду незначительных изменений свойств керамики. При концентрации спекающих добавок свыше $10 \text{ мас.}\%$ наблюдается выдавливание избытка образующейся жидкой фазы из образца, что приводит к затруднению выпрессовки образца, что может повлечь повреждение пресс-формы и образца. Показано, что сферическая форма и малый размер ($100\text{-}400 \text{ нм}$) частиц CBC порошка карбида кремния способствуют получению неармированной SiC керамики с относительно высоким уровнем механических свойств (прочность при изгибе $390\pm 15 \text{ МПа}$, $\rho = 3,22\pm 0,01 \text{ г/см}^3$); керамика из порошков карбида кремния Saint Gobain имеет прочность при изгибе $370\pm 20 \text{ МПа}$, $\rho = 3,20\pm 0,01 \text{ г/см}^3$, образцы керамики, полученные из порошков карбида кремния M5 (BA3) с размером частиц $3\text{-}5 \text{ мкм}$, имеющие осколочную форму, и относительно высокое содержание примесей, характеризуются невысоким уровнем свойств (прочность при изгибе $295\pm 15 \text{ МПа}$, $\rho = 3,02\pm 0,01 \text{ г/см}^3$).

5. Армирование карбидкремниевой матрицы волокнами SiC_f , полученными силицированием углеродной ткани парами SiO , приводит к модифицированию микроструктуры и существенному (более чем в $1,5$ раза) повышению механических свойств разработанных керамических композитов (увеличению прочности при изгибе и критического коэффициента интенсивности напряжений), что позволяет рекомендовать их для изготовления деталей, подверженных высоким истирающим воздействиям, работающих в широком диапазоне температур и в условиях агрессивных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 2018116055, РФ. Способ получения текстильных карбидокремниевых материалов. Заявка: 2018116055, 2018.04.27, Опубл.: 2019.07.11 / Истомина Е.И, Истомин П.В., Грасс В.Э., Надуткин А.В. – 16 с.
2. Ihle, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between Al_2O_3 and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // Journal of the European Ceramic Society. 2005. V. 25. №. 7. P. 987-995.
3. Перевислов, С.Н. Методы получения и свойства армированных конструкционных материалов / С.Н. Перевислов, М.В. Томкович, А.С. Лысенков, М.Г. Фролова // Новые огнеупоры. 2018. №. 10. С. 37-48.
4. Андрианов, Н.Т. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012. 496 с.
5. Gomez, E. (2004). Liquid phase sintering of SiC with additions of Y_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 / E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. Castro // Journal of the European Ceramic Society. 2004. V. 24. №. 9. P. 2895-2903.
6. Cutler, R.A. Third International Symposium on Ceramic Material and Components for Engines / R.A. Cutler, T.B. Jackson // American Ceramic Society. 1989. P. 309-318.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи.

1. **Фролова, М.Г.** Особенности формования изделий из карбида кремния методом горячего шликерного литья / **М.Г. Фролова**, А.В. Леонов, Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, Н.В. Петракова, С.Н. Перевислов, А.А. Коновалов, М.А. Севостьянов, И.С. Мельникова // *Материаловедение*. – 2017. – №. 12. – С. 32-36.

Frolova, M. G. Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / **M.G. Frolova**, A.V. Leonov, Y.F. Kargin, A.S. Lysenkov, D.D. Titov, N.V. Petrakova, S.N. Perevislov, A.A. Kononov, M.A. Sevostyanov, I.S. Melnikova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – V. 9. – №. 4. – P. 675-678.

2. Перевислов, С.Н. Получение керамических материалов на основе SiC с добавками легкоплавких оксидов / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович, К.А. Ким, **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин, И.С. Мельникова // *Стекло и керамика*. – 2018. – №. 10. – С. 30-37.

Perevislov, S.N. Production of ceramic materials based on sic with low-melting oxide additives / S.N. Perevislov, A.S. Lysenkov, D.D. Titov, M.V. Tomkovich, K.A. Kim, **M.G. Frolova**, Yu.F. Kargin, I.S. Melnikova // *Glass and Ceramics*. – 2019. – V. 75. – №. 9-10. – P. 400-407.

3. Перевислов, С.Н. Методы получения и свойства армированных конструкционных материалов / С.Н. Перевислов, М.В. Томкович, А.С. Лысенков, **М.Г. Фролова** // *Новые огнеупоры*. – 2018. – №. 10. – С. 37-48.

Perevislov, S.N. Preparation and Properties of Reinforced Engineering Materials / S.N. Perevislov, A.S. Lysenkov, M.V. Tomkovich, **M.G. Frolova** // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – V. 59. – №. 5. – P. 534-544.

4. Ким, К.А. Армирование керамики на основе карбида кремния / К.А. Ким, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, Д.О. Лемешев, **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – №. 2. – С. 89-90.
5. **Frolova, M.G.** Silicon carbide ceramics reinforced SiC fibers / **M.G. Frolova**, Y.F. Kargin, A.S. Lysenkov, S.N. Perevislov, D.D. Titov, K.A. Kim, A.V. Leonov, E.I. Istomina, P.V. Istomin, M.V. Tomkovich // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012085.
6. Kim, K.A. Composite ceramics based on silicon carbide with layered location of reinforcing SiC fibers / К.А. Ким, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, Y.F. Kargin, **M.G. Frolova**, A.V. Leonov, S.N. Perevislov, E.I. Istomina, D.O. Lemeshev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012082.
7. Istomina, E.I. Siliciding of carbon fabrics with gaseous SiO / E.I. Istomina, P.V. Istomin, A.V. Nadutkin, V.E. Grass, M.Y. Presniakov, A.S. Lysenkov, **M.G. Frolova** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – V. 525. – №. 1. – P. 012059.
8. **Frolova, M.G.** Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO vapours / **M.G. Frolova**, D.D. Titov, A.S. Lysenkov, K.A. Kim, Yu.F. Kargin, K.S. Kravchuk, E.I. Istomina, P.V. Istomin // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – №. 11. – P. 18101-18105.
9. **Фролова М.Г.** Керамический композит на основе карбида кремния, армированный волокнами SiC / **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, С.Н. Перевислов, Д.Д. Титов, К.А. Ким, Е.И. Истомина, А.В. Алпатов, К.А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – №. 9. – С. 1039-1044.
- Frolova, M.G.** SiC-Fiber Reinforced Silicon Carbide-Based Ceramic Composite / **M.G. Frolova**, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, S.N. Perevislov, D.D. Titov, K.A. Kim, E.I. Istomina, A.V. Alpatov, K.A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56. – №. 9. – P. 987-992.

Тезисы докладов

10. **Фролова М.Г.** Определение количества термопластической связки для получения заготовок из карбида кремния методом горячего шликерного литья / **М.Г. Фролова**, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.А. Севостьянов, А.В. Леонов, С.Н. Перевислов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2016. – С. 401-401.
11. **Фролова, М.Г.** Особенности формования изделий из SiC методом горячего шликерного литья / **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин, А.В. Леонов, А.С. Лысенков, С.Н. Перевислов, Д.Д. Титов, И.С. Мельникова // Новые материалы. – 2016. – С. 27-28.
12. **Фролова, М.Г.** Обжиг изделий из SiC, полученных методом горячего шликерного литья / **М.Г. Фролова** // Физико-химия и технология неорганических материалов. – 2016. – С. 129-130.
13. Леонов, А.В. Методы формования заготовок для изделий из композиционного материала на основе карбида кремния / А.В. Леонов, **М.Г. Фролова**, А.С. Лысенков, М.А. Севостьянов // Новые материалы. – 2016. – С. 122-123.
14. **Фролова, М.Г.** Композиты SiC/SiCf, полученные горячим прессованием СВС порошка карбида кремния / **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, К.А. Ким, Е.И. Истомина, С.Н. Перевислов, С.В. Федоров // VI Международная конференция по

химии и химической технологии: сборник материалов. – Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА (ИОНХ НАН РА), 2019. – С. 131-133.

15. Перевислов, С.Н. Армированные керамические материалы с повышенным уровнем механических характеристик / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, **М.Г. Фролова** // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы". – 2017. – С. 431-435.

16. **Фролова, М.Г.** Свойства керамики на основе карбида кремния, армированными волокнами SiC / **М.Г. Фролова** // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов" Физико-химия и технология неорганических материалов"(с международным участием). – 2017. – С. 396-397.

17. **Фролова, М.Г.** Карбидкремниевая керамика, армированная волокнами SiC / **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, С.Н. Перевислов, Д.Д. Титов, К.А. Ким, А.В. Леонов // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". – 2018. – С. 332-334.

18. Перевислов, С.Н. Армированные композиционные материалы на основе карбида и нитрида кремния / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, **М.Г. Фролова**, М.В. Томкович // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "новые материалы и перспективные технологии". – 2018. – С. 272-276.

19. Ким, К.А. Композитная керамика на основе карбида кремния с послойным расположением армирующих волокон SiC / К.А. Ким, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, Ю.Ф. Каргин, **М.Г. Фролова**, А.В. Леонов, С.Н. Перевислов, Е.И. Истомина // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". – 2018. – С. 143-144.

20. **Фролова, М.Г.** Влияние содержания волокон SiC на прочностные свойства керамики на основе карбида кремния / **М.Г. Фролова**, Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Перевислов С.Н., Титов Д.Д. // Одиннадцатая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – 2018. – С.495-496.

21. **Фролова, М.Г.** Свойства композитов SiC/SiC_f, полученных горячим прессованием СВС порошка карбида кремния / **М.Г. Фролова**, Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, К.А. Ким, Е.И. Истомина, С.Н. Перевислов, В.В. Загоржевский // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – 2019. – С. 793-794.

22. **Фролова, М.Г.** Керамический композит SiC/SiC_f / **М.Г. Фролова** // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов" Физико-химия и технология неорганических материалов"(с международным участием). – 2020. – С.112-113.

23. **Фролова, М.Г.** Керамоматричный композит SiC/SiC_f / **М.Г. Фролова**, А.С. Лысенков, Е.И. Истомина, Д.Д. Титов, К.А. Ким, Ю.Ф. Каргин // Сборник тезисов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – 2020. – С. 120-121.

24. Истомина, Е.И. Синтез композитных волокон C/SiC в газовой атмосфере SiO в квазизамкнутом объеме / Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс, А.С. Лысенков, **М.Г. Фролова** // Сборник тезисов VIII Международной конференции с элементами

научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – 2020. – С.170-171.

25. **Фролова, М.Г.** Керамический композит SiC/SiC_f / М.Г. Фролова // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов" Физико-химия и технология неорганических материалов"(с международным участием). – 2020. – С. 112-113.

Патенты

1. Способ изготовления керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния. Номер патента 2718682. **Фролова, М.Г.**, Лысенков, А.С., Каргин, Ю.Ф., Титов, Д.Д., Ким, К.А., Перевислов, С.Н., Истомина, Е.И. Заявка: 2018132426, 12.09.2018; Дата начала отсчета срока действия патента: 12.09.2018. Дата подачи заявки: 12.09.2018. Опубликовано: 13.04.2020.

2. Способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния. Номер патента 2744543. Фролова М.Г., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Ким. К.А., Титов Д.Д., Истомина Е.И., Закоржевский В. В. Заявка 2020130338, 15.09.2020; Дата начала отсчета срока действия патента: 11.03.2021 Дата подачи заявки: 15.09.2020. Опубликовано: 11.03.2021.

3. Заявка «Способ получения композиционного материала с керамической матрицей и послойной укладкой армирующего компонента в виде ткани карбида кремния» (регистрационный №2020134050). Дата подачи заявки: 16.10.2020.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. г.н.с. Каргину Юрию Федоровичу.

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН №33, и лично к.т.н. Лысенкову Антону Сергеевичу, к.т.н. Титову Дмитрию Дмитриевичу, а также д.т.н. Перевислову Сергею Николаевичу (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург), к.х.н. Истоминой Елене Иннокентьевне (Институт химии Коми РАН, г. Сыктывкар), к.т.н. Закоржевскому Владимиру Вячеславовичу (ИСМАН, г. Черноголовка) и сотрудникам ИМЕТ РАН лабораторий №4, №5, №10, №20, №31, помогавшим в проведении исследований.