

На правах рукописи



ПЕРЕВИСЛОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ С ОКСИДНЫМИ
АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ КОНСТРУКЦИОННОГО
НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант –
доктор технических наук,
профессор И.Б. Пантелеев

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена в Санкт-Петербургском Государственном Технологическом институте
(Техническом университете)

Научный консультант

Пантелеев Игорь Борисович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет)»

Официальные оппоненты:

Левашов Евгений Александрович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Баньковская Инна Борисовна

доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений и материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»

Макаров Николай Александрович

доктор технических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Ведущая организация: Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск.

Защита диссертации состоится 17 мая 2018 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 49.

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

Автореферат разослан « » февраля 2018 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д.002.060.04

Кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Современная техника для своего дальнейшего развития и совершенствования требует создания материалов и деталей, обладающих одновременно высоким уровнем механических свойств, эрозионной и коррозионной стойкостью, хорошими трибологическими характеристиками, высокой жаропрочностью и жаростойкостью. Карбид и нитрид кремния – перспективные материалы, обладающие уникальным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, таких как высокая твердость и теплопроводность, низкая плотность и ТКЛР, стойкость к расплавам и растворам многих кислот и солей, возможность работы в воздушной атмосфере до температур 1500–1600 °С без заметного разрушения. Перечисленные свойства позволяют использовать материалы на основе SiC и Si₃N₄ при работе в экстремальных условиях эксплуатации.

В России керамические броневые элементы, узлы трения и другие конструкционные материалы изготавливают из спеченного оксида алюминия (ОАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск; АО «Завод «Ильич» и ООО «Алокс», г. Санкт-Петербург; ЗАО «Завод технической керамики», г. Апрелевка и др.). Общий объем выпускаемой ими продукции приближается к 500 т/год. Возросший в середине 90-х гг. XX в. интерес к керамике на основе карбида кремния сделал ее основным конкурентом более тяжелых корундовых материалов.

Изделия из реакционно-спеченного карбид кремния выпускаются на предприятиях АО «ЦНИИМ» и ООО «Вириал» общим объемом 30–35 т/год. Получаемые материалы характеризуются хрупкостью и низкими уровнями механических и высокотемпературных свойств. Жидкофазное спекание материалов на основе SiC и Si₃N₄ с оксидными активирующими спекающими добавками повышает уровень механических свойств и жаропрочность изделий. За рубежом стандартные жидкофазно-спеченные материалы на основе SiC и Si₃N₄ содержат 10–15 % мас. алюмоиттриевого граната и спекаются при температурах 1950 °С и 1800 °С, что сопровождается большой потерей массы за счет испарения оксидов, значительной пористостью (3–5 % об.) и приводит к снижению уровня механических свойств.

Выполненные научные исследования в рамках полученных в диссертации новых данных, включающих в себя методы модифицирования структуры и консолидации керамики, регулирования гранулометрического состава, условий формования и спекания материалов на основе карбида и нитрида кремния, позволяют решить востребованную практическую задачу – получить динамически стойкие (керамические материалы, используемые в дальнейшем в качестве футеровочных материалов), высокотемпературостойкие, износ- и коррозионностойкие изделия (детали пресс-оснастки для горячего прессования и узлы трения) с комплексом механических и эксплуатационных свойств, приближающимся к показателям горячепрессованных материалов. Разработанные технологии спекания SiC и Si₃N₄ с трехкомпонентной оксидной добавкой в системе MgO-Y₂O₃-Al₂O₃ позволяют снизить на 80–150 °С температуру спекания материалов, а методы

растворного смешивания и объемного формования – получить изделия, обладающие повышенным уровнем механических свойств, в том числе при высоких температурах.

Степень разработанности

К настоящему времени в России исследования в области получения материалов на основе SiC с оксидными активирующими добавками малочисленны. Несмотря на имеющиеся за рубежом публикации по получению материалов на основе карбида и нитрида кремния с оксидными добавками как жидкофазным спеканием, так и горячим прессованием остаются не до конца изученными возможности и преимущества от использования наноразмерных порошков оксидов и основной фазы (SiC и Si₃N₄). В научно-технической литературе описываются исследования по получению материалов на основе SiC с оксидами, соответствующими эвтектическому составу, однако, не уделено внимание способу растворного смешивания SiC или Si₃N₄ с солями, образующими оксиды, что улучшает гомогенизацию шихты и, в дальнейшем, способствует снижению температуры спекания материалов.

Также в литературе недостаточно сведений о получении материалов на основе SiC и Si₃N₄ с оксидными активирующими добавками методом искрового плазменного спекания (SPS), недостаточно сведений о связи между механическими свойствами керамических материалов и эксплуатационными характеристиками (высокотемпературной прочностью, трибологическими свойствами и коррозионной стойкостью) изделий. Следовательно, задача выявления корреляционной зависимости между механическими и эксплуатационными свойствами композиционных материалов на основе SiC и Si₃N₄, несомненно, будет иметь как фундаментальное, так и прикладное значение.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов: НИР № ОВ/07/546/НТБ/К от 19.09.2007 г. «Технологическое опробование перспективных методов получения керамических материалов для различных видов техники», УДК 621.793:666.31 по теме: «Разработка высокотемпературных (1300÷1600 °С) керамических композиционных материалов для деталей и элементов теплонагруженных конструкций» (шифр «Керамика»); НИР № 2259/933-2007 от 31.08.2007 г. в рамках Государственного контракта № ОВ/07/456/НТБ/К «Технология получения аморфных микропорошков методами высокоскоростной закалки расплавов, соосаждения из раствора солей и плазменного переплавления. Свойства покрытий на их основе», УДК 621.793:666.32 по теме: «Разработка высокоскоростной дезинтеграторной технологии получения аморфных порошковых материалов с регулируемой дисперсностью и свойствами» (шифр «Дисперсность»); НИР № 10.2525.2014/К в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности по теме «Создание жаропрочных и жаростойких композиционных керамических материалов на основе дисилицидов переходных металлов и сложных оксидов», в рамках грантов РФФИ № 13-08-00553 А «Разрушение контактных поверхностей керамических трибосистем», № 14-03-00501 А «Физико-химические основы совместного синтеза ковалентных карбидов SiC и B₄C и их реакционного спекания с применением наноразмерных добавок» и № 17-03-00863 А «Гетерогенные системы на основе боридов лёгких металлов и ковалентных карбидов: фазовые равновесия, совместный синтез, спекание, свойства».

Цели и задачи

Целью работы является разработка физико-химических принципов проектирования свойств композиционных материалов на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими спекание добавками, а также поиск и реализация методов модифицирования структуры и консолидации керамики, позволяющих получать материалы с повышенным уровнем механических и эксплуатационных характеристик для изделий широкого спектра применения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Отработка технологии спекания материалов на основе SiC и Si₃N₄ с двухкомпонентными спекающими добавками Y₂O₃ и Al₂O₃, образующими на стадии спекания алюмоиттриевый гранат (3Y₂O₃·5Al₂O₃) и MgO и Al₂O₃, образующими магнезиальную шпинель (MgO·Al₂O₃).

2. Изучение стадий жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидами, а также процесса смачивания оксидным расплавом карбидокремниевого материала.

3. Изучение процессов спекания материалов на основе SiC и Si₃N₄ с трехкомпонентной спекающей добавкой оксидов алюминия, иттрия и магния в соотношении, соответствующем составу на линии бинарного разреза гранат – шпинель трехкомпонентной диаграммы состояния MgO–Al₂O₃–Y₂O₃.

4. Анализ свойств жидкофазно-спеченных SiC-материалов с добавками оксидов, полученных разными способами (совместным механическим перемешиванием исходных компонентов, предварительным синтезом многокомпонентных оксидов, плазменным переплавлением, высокотемпературной закалкой расплава).

5. Изучение свойств материалов на основе SiC с наноразмерными оксидными активирующими добавками и на основе наноразмерных нитридокремниевых материалов.

6. Получение и анализ свойств материалов на основе SiC и Si₃N₄ с оксидами, введенными в состав основного порошка растворным перемешиванием компонентов – методом химического осаждения (соосаждения) из раствора солей.

7. Исследование свойств материалов системы SiC(Si₃N₄)–MeO, полученных методами горячего прессования, искрового плазменного спекания, а также спеканием в камере высокого давления.

8. Изучение способов повышения «живучести» керамики методами самоармирования (введение порошка β-SiC в состав материала на основе α-SiC) и армирования волокнами SiC_f, C_f и нитевидными кристаллами SiC_w, Si₃N_{4w} реакционно-спеченных и жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов, а также горячепрессованных материалов на основе карбида и нитрида кремния.

Научная новизна

1. Проведено термодинамическое исследование вероятности прохождения химических реакций между SiC и оксидами, доказавшее стабильность карбида кремния в контакте с MgO, Y₂O₃, Al₂O₃, YAG и MYA до температур 2123, 2873, 2273, 2373 и 2323 К, соответственно, что выше температуры спекания «стандартных» жидкофазно-спеченных материа-

лов с добавкой алюмоиттриевого граната (YAG) – 1930 ± 10 °C.

2. Изучен процесс смачивания карбидокремниевого материала оксидным расплавом в системе $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ (MYA) при температуре 1860 °C, установлено, что угол смачивания составляет $\Theta=5-7^\circ$, причем расплав MYA практически полностью пропитывает подложку. Показано, что при жидкофазном спекании материалов на основе SiC небольшого количества оксидов (10 % мас.) достаточно для заполнения всего объема пор. Уплотнение проходит в соответствии со следующими стадиями: перераспределение жидкости под действием капиллярных сил и перестройка твердых частиц в соответствии с механизмом скольжения по границам зерен друг относительно друга; уплотнение материала по механизму растворение – перекристаллизация; Оствальдовское укрупнение зерен (при насыщении расплава, до предела растворимости, фаза SiC осаждается на поверхности исходных частиц («ядер») в виде кольцеобразного граничного слоя).

3. Впервые получены композиционные керамические материалы на основе микронных, субмикронных и наноразмерных порошков карбида и нитрида кремния с добавками субмикронных и наноразмерных оксидов, что приводит к улучшению гомогенизации порошковой шихты $SiC(Si_3N_4)-MeO$, снижению общего содержания вводимых оксидов (до 5 % мас.) и температуры спекания керамики (на 30–40 °C) при достижении высокого уровня физико-механических свойств: $\rho_{отн} = 99,1 \pm 0,1$ %; $\sigma_{изг} = 700 \pm 15$ МПа; $K_{IC} = 5,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 80 % мас. SiC + 20 % мас. MYA) и $\rho_{отн} = 99,2 \pm 0,1$ %; $\sigma_{изг} = 600 \pm 15$ МПа; $K_{IC} = 5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 85 % мас. SiC + 15 % мас. MYA).

4. Разработаны принципы получения и проведен анализ свойств материалов на основе SiC и Si_3N_4 с оксидами, введенными в состав раствором перемешиванием компонентов, методом соосаждения из раствора солей. Показано, что данная гомогенизация позволяет снизить содержание вводимых оксидов до 5 % мас. MYA и температуру жидкофазного спекания SiC-материалов до 1800 °C при условии сохранения высокого уровня механических свойств: $\sigma_{изг} = 740 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 5,3 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 80 % мас. SiC + 20 % мас. MYA); $\sigma_{изг} = 515 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 4,6 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 95 % мас. SiC + 5 % мас. MYA).

5. Установлено что снижение в составе исходной шихты количества оксидов (до 5 % мас.) приводит к повышению уровня высокотемпературных свойств материалов ($\sigma_{изг}^{1400^\circ C} = (0,7-0,8) \cdot \sigma_{изг}^{20^\circ C}$) и обеспечению длительного времени работы изделий при высоких температурах (≈ 1400 °C).

6. Показаны закономерности и изучены свойства материалов на основе SiC и Si_3N_4 , полученных методами искрового плазменного спекания, горячего прессования и спекания в камерах высокого давления. Наивысший уровень механических свойств достигнут на горячепрессованных материалах: $\sigma_{изг} = 650 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 6,8 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 25,6 \pm 0,2$ ГПа (для материала 95 % мас. SiC + 5 % мас. YAG) и $\sigma_{изг} = 800 \pm 20$ МПа; $K_{IC} = 6,6 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 17,9 \pm 0,2$ ГПа (для материала 90 % мас. Si_3N_4 + 10 % мас. YAG).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Изучены закономерности взаимодействия карбида кремния с оксидами в системах $Y_2O_3-Al_2O_3$ и $MgO-Al_2O_3$, образующими на стадии спекания стабильные в контакте с SiC соединения – алюмоиттриевый гранат и магнезиальную шпинель. Исследован материал, включающий в качестве активирующей спекание добавки оксиды, соответствующие эвтектическому составу на линии гранат–шпинель системы $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ с температурой плавления 1775 °С, что позволяет снизить температуру спекания SiC-материалов и значительно повысить уровень механических свойств: $\sigma_{изг}=600$ МПа, $K_{IC}=5,5$ МПа·м^{1/2} и $HV=21,3$ ГПа. По результатам исследований разработаны: технологическая инструкция ТИ 8415–022–07529945–2007 «Изготовление заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния»; технологические регламенты № 14–726/29–2009 «Технологический регламент изготовления заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния» и ТР 020956790.210–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков алюмоиттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ методом высокоскоростной закалки расплава; технические условия № ТУ АДИ 577–2009 «Керамические изделия из спеченного карбида кремния». Разработанная технология защищена патентом РФ № 2402507 «Керамический материал и способ его изготовления». Отработанная технология опытно-промышленного производства керамических изделий из жидкофазно-спеченного карбида кремния успешно внедрена на предприятии ООО «Бифорс».

2. Отработан метод получения гомогенного шихтового материала путем соосаждения из раствора солей гидроксидов на частицы SiC и Si_3N_4 с последующим переводом их в оксиды. Спроектирована установка для получения опытных партий керамических шихтовых порошковых композиций $SiC(Si_3N_4)-MeO$ методом соосаждения из раствора солей, производительностью 2 кг/ч шихтового порошка. По результатам исследований разработаны: технологический регламент № ТР 020956790.209–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков карбида кремния с добавками алюмоиттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ методом химического соосаждения» и технические условия № ТУ АДИ 578–2009 «Аморфизированные оксидные микропорошки».

3. Изучено влияние оксидных добавок (до 5 % мас.), технологических засыпок (включающих компоненты $BN:Si:Al_2O_3$) и дополнительной высокотемпературной термообработки (при 1800 °С, 30 мин.) на физико-механические свойства реакционно-спеченных (азотированных) композиционных материалов на основе нитрида-карбида кремния ($\rho = 3,0$ г/см³, $P = 5-6$ %, $\sigma_{изг}=255\pm 10$ МПа). Минимизация содержания оксидов и кремния в спеченном материале вероятнее всего будет способствовать повышению температуры его эксплуатации до 1500–1550 °С.

4. Разработаны горячепрессованные материалы в системе SiC–MeO с низким содержанием оксидов (до 5 % мас. YAG), что позволяет увеличить уровень механических и высокотемпературных свойств керамики: $\sigma_{изг}^{20^\circ C}=650\pm 10$ МПа; $K_{IC}=6,8\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=25,6\pm 0,2$ ГПа; $\sigma_{изг}^{1400^\circ C}=540\pm 30$ МПа. Проведен комплекс исследований по анализу

структуры и физико-механических свойств материалов SiC(Si₃N₄)–YAG, полученных методом искрового плазменного спекания (SPS). Достигнут высокий уровень механических свойств при температуре на 100–150 °С ниже температуры горячего прессования: $\sigma_{\text{изг}}=450$ МПа; $K_{IC}=5,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=20,8$ ГПа (для материала SiC+10 % мас. YAG) и $\sigma_{\text{изг}}=850$ МПа; $K_{IC}=6,5$ МПа·м^{1/2}; $HV=14,8$ ГПа (для материала Si₃N₄+10 % мас. YAG).

5. Разработан композиционный материал на основе реакционно-спеченного карбида кремния, включающего до 16 % об. армирующих структуру волокон карбида кремния (SiC_f). При введении до 8 % об. SiC_f в 1,5 раза повышается значение коэффициента трещиностойкости. Получены жидкофазно-спеченные и горячепрессованные материалы на основе карбида и нитрида кремния в состав которых вводили нитевидные кристаллы SiC_w и Si₃N_{4w} и волокна C_f. Полученные горячепрессованные Si₃N₄-материалы достигли высоких значений прочности ($\sigma_{\text{изг}} = 1100$ МПа) и коэффициента трещиностойкости ($K_{IC} = 9,0$ МПа·м^{1/2}).

6. Определены эксплуатационные свойства LPSSiC-керамики, используемой для различных областей применения: КЛТР ($\alpha = 5,79 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 1871 °С) и теплопроводность ($\lambda^{25^\circ\text{C}} = 79\text{--}92$ Вт/(м·К) и $\lambda^{1400^\circ\text{C}} = 36\text{--}38$ Вт/(м·К) для материалов, содержащих 5–10 % мас. MUA) – огнеупорная керамика; жаропрочность ($\sigma_{\text{изг}}^{1400^\circ\text{C}}=520\pm 25$ МПа, отмечено уменьшение уровня σ^{\ddagger} на 40–50 % при повышении температуры до 1500 °С) – высокотемпературная керамика; стойкость в растворах солей и кислот (в 1,3 и 7 раз более стойкий чем HPSN к воздействию Na₂SO₄(конц.) и H₂SO₄(конц.)) – коррозионностойкая керамика, коэффициент трения ($f_{cp} = 0,3$ при контакте с материалом ХВГ, износ керамики $I = 2,614$ мкм) – износостойкая керамика.

7. На основе жидкофазно-спеченного SiC и Si₃N₄ получены изделия: пуансоны для горячего прессования ферритов, работающие при температуре 1250–1380 °С и давлении до 50 МПа; детали подшипникового узла центробежного насоса, работающие в условиях повышенных температур (до 465 °С) и агрессивных сред (расплав свинца) и футеровочные элементы для защиты барабанов планетарной мельницы, работающие без видимого износа и разрушения при центробежных перегрузках мельницы 30g.

Состав керамических плиток и конструкции панелей на их основе защищены патентами РФ: № 80935 «Бронепанель»; № 97508 «Бронепанель»; № 107339 «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)»; № 110831 «Защитная панель».

Методология и методы исследования

Размер частиц исходных порошков определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Malvern Mastersizer 2000. Рентгенофазовый анализ исходных порошков и спечённых композиционных материалов осуществляли методом порошка на дифрактометрах ДРОН-3М и Rigaku Smartlab 3 с использованием CuK α -излучения и Ni-фильтра. Исследования микроструктуры поверхности и фрактограмм образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Quanta 200, оснащённым рентгеновским микроанализатором EDAX. Металлографические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе MEJI-7200. Анализ размера зерен проводили при помощи программы Thixomet. Плотность и

пористость спечённых керамических материалов определяли методом гидростатического взвешивания. Модуль упругости определяли резонансным методом на установке «Звук-230». Предел прочности при трехточечном изгибе и сжатии определяли на установке, сконструированной НИИ ГИРИКОНД, и разрывной машине «Shimadzu AG-300kNX». Определение твердости по Виккерсу и коэффициента трещиностойкости проводили по методу индентирования пирамидой Виккерса на твердомере ТП-7р-1 и микротвердомерах ПМТ-3 и Shimadzu HNV-G. Величину угла смачивания оксидом подложки из карбида кремния определяли методом «лежащей капли». Анализ теплофизических свойств и исследование линейной усадки при спекании проводили на высокотемпературном дилатометре DIL 402 C.

Свободное жидкофазное и реакционное спекание экспериментальных образцов осуществляли в высокотемпературных печах СШВЭ 1,25/25 и ЭСКВГ-16/22 ГМ 7. Горячепрессованные образцы получали на установке Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20. Искровое плазменное спекание осуществляли на установке SPS «model SPS-625».

Положения, выносимые на защиту

1) Научно обоснованные параметры технологии высокоплотных ($\rho_{\text{отн}} \geq 99,0 \%$) материалов на основе SiC и Si₃N₄, включающее выбор дисперсности исходных компонентов (размер частиц ≤ 1 мкм), оксидной добавки, соответствующей эвтектическому составу на линии гранат – шпинель системы MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ с высокой смачиваемостью подложки из карбида и нитрида кремния ($\Theta = 5-7^\circ$), регулирование количества оксидной добавки (менее 15–20 % мас.), жидкофазное спекание при температуре, выше (на 80–90 °C) температуры эвтектического плавления оксидной добавки ($T_{\text{пл}} = 1775$ °C);

2) Обоснование выбора соотношения компонентов и дисперсности исходных порошков на основе модели полифракционной упаковки частиц при формировании микронных и субмикронных фракций порошка SiC и наноразмерной фракции спекающей оксидной добавки, что позволило снизить количество вводимых оксидов до 3–5 % мас., получая при этом материалы с высоким уровнем механических характеристик (в 1,5–2,0 раза выше свойств известных материалов на основе систем SiC(Si₃N₄)–YAG);

3) Технология высокоплотных керамических материалов, включающая нанесение на поверхность частиц SiC и Si₃N₄ методом соосаждения из раствора солей оксидной спекающей добавки в количестве не более 3–5 % мас. и жидкофазное спекание, позволяющая увеличить в 2 раза прочностные свойства (по сравнению с материалами, включающими наноразмерные порошки);

4) Метод самоармирования удлинёнными кристаллами, образующимися в процессе спекания керамики на основе порошков SiC и Si₃N₄ разных модификаций, что позволяет при соотношении компонентов 10 % мас. α -SiC, 80 % мас. β -SiC и 10 % мас. YAG в 1,6 раза увеличить коэффициент трещиностойкости K_{IC} ;

5) Керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния с комплексом высокотемпературных (сохранение значительного уровня прочности до температуры

1400 °С) и трибологических свойств (коэффициент трения $f = 0,095$, армированного волокнами SiC_f материала при трении в условиях торможения), позволяющие рекомендовать их для широких областей применения.

б) Методика определения динамической стойкости керамических материалов на основе SiC и Si_3N_4 , основанная на определении значения показателя безразмерного времени проникновения пули в керамику, результаты которой хорошо согласуются с результатами по ГОСТ Р 50744-95.

Степень достоверности результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментов, использованием методов математической обработки полученных результатов измерений, обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в соответствующих журналах.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) – 2008, 2010, 2011; Научно-технической конференции «Применение дисперсных и ультра- (нано-) дисперсных порошковых систем в промышленных технологиях» (г. Санкт-Петербург) – 2008; Московской Международной конференции «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (г. Москва) – 2009; Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (г. Минск) – 2009, 2012; Научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты» (г. Хотьково) – 2010, 2012; Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (г. Минск) – 2010; Международной научно-практической конференции и специализированной выставке «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб–2011)» (г. Новосибирск) – 2011; Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы» (г. Донецк) – 2011, 2013; Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физика-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва) – 2011, 2014, 2015; XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (г. Ставрополь) – 2012; III Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» (г. Киев) – 2012; IX Всероссийской конференции по проблемам новых технологий (г. Миасс) – 2012; VII Международной научно-практической конференции «Броня–2012» (г. Омск) – 2012; Международной научно-практической конференция «КерамСиб–2012» (г. Москва) – 2012; Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» (г. Москва) – 2013, 2015; Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар) – 2013, 2016; XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и техно-

логии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск) – 2013; Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности» (г. Санкт-Петербург) – 2014, 2016; Научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (г. Москва) – 2014; V Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль) – 2014; Proceedings of the 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology (Minsk) – 2015; VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва) – 2015; Международном семинаре-симпозиуме «Нанозифика и наноматериалы» (г. Санкт-Петербург) – 2015; Научно-практической конференции «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники» (г. Москва) – 2015; Научно-техническом форуме «Материалы нового поколения для авиационно-космической техники» (г. Сочи) – 2016; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Уральское отделение РАН (г. Екатеринбург) – 2016; Научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета) (г. Санкт-Петербург) – 2016; VII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых («Неделя науки–2017») (г. Санкт-Петербург) – 2017; третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» (г. Москва) – 2017; Молодежной конференции СПбГТИ(ТУ) «Традиции и инновации» (г. Санкт-Петербург) – 2017.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 87 научных работ, из них – 29 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 9 статей в сборниках, 5 патентов РФ. Результаты работы доложены на 44 Международных и Российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, а также приложений на 17 страницах. Список цитированной литературы состоит из 617 наименований. Объем диссертации составляет 346 страниц. Диссертация содержит 84 таблицы и 197 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе, представляющей собой аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования, рассмотрены кристаллическая структура и термодинамические свойства карбида и нитрида кремния. Отражены физические и механические свойства основных видов керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния, полученных рекристаллизационным, реакционным, жидкофазным и газофазным спеканием, горячим прессованием, искровым плазменным спеканием и спеканием при высоком давлении. Рассмотрены закономерности и особенности свободного жидкофазного спекания.

Показана взаимосвязь основных механических свойств от микроструктуры керамических материалов. Рассмотрены области применения материалов на основе SiC и Si₃N₄ в качестве изделий конструкционного назначения.

Во второй главе приведено описание оборудования и порошковых материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа дисперсности, исследования фазового состава, микроструктуры, испытаний механических и термомеханических характеристик керамических образцов.

В третьей главе методом жидкофазного спекания получены материалы на основе SiC с 5–20 % мас. добавок Al₂O₃ и Y₂O₃, образующих на стадии спекания алюмоиттриевый гранат (YAG) и MgO и Al₂O₃, образующих магнезиальную шпинель (МА).

Оптимальной для материала SiC+YAG является температура спекания 1930±10 °С, для SiC+МА – 2050±10 °С. При увеличении температуры спекания и концентрации оксидных добавок возрастает объемная доля жидкой фазы и уменьшается вязкость жидкой фазы, что приводит к полному смачиванию SiC-частиц жидкостью и значительно повышает плотность спеченного материала. Высоких значений плотности можно достичь на образцах, содержащих 10 % мас. YAG – $\rho_{\text{отн}}=97,9\pm 0,1$ % и 10 % мас. МА – $\rho_{\text{отн}}=97,1\pm 0,1$ %. При меньшей температуре спекания высокая вязкость оксидного расплава не позволяет максимально консолидировать SiC-керамику. При более высокой температуре образование газообразных продуктов (SiO, Al₂O, YO, CO и др.) приводит к появлению пор и снижению плотности керамики. Испарение жидкой фазы в процессе спекания при температуре 1930 °С приводит к потере массы материала с 3,8 до 6,2 % при увеличении содержания YAG от 5 до 20 % мас.

Высокий уровень механических свойств достигнут на материале 90 % мас. SiC+10 % мас. YAG, спеченном при 1930 °С: $\sigma_{\text{изг}}=480 \pm 10$ МПа; $K_{IC}=4,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=23,0 \pm 0,3$ ГПа.

Низкий уровень свойств SiC-материалов с добавкой шпинели связан с повышенной пористостью (большой потерей массы материала) и ростом зерен SiC при высокой (2050 °С) температуре спекания.

Уровень механических свойств полученных материалов ($\sigma_{\text{изг}}$, K_{IC}) в 1,3 и 1,8 раз выше свойств твердофазно-спеченных SiC-материалов (SSiC), легированных бором и углеродом, на 30 % выше реакционно-спеченных материалов (SiSiC) и не уступает уровню свойств жидкофазно-спеченного карбида кремния (LPSSiC), полученного из «стандартного», промышленно-производимого за рубежом, шихтового порошка марки «SIKA-DENSITEC-L».

Дальнейшее увеличение уровня механических свойств керамических материалов возможно при использовании высокодисперсных исходных порошков. В данной работе для получения порошков карбида кремния микронных и субмикронных фракций использовали исходные порошки SiC марок «M5» и «M40» (АО «Волжский абразивный завод, Россия), которые измельчали до необходимой дисперсности в установке струйного измельчения. Минимальный размер фракции SiC-порошка, измельченного в струйной мельнице – $d_{0,5}=0,85$ мкм, при ее производительности 1,5 кг/ч. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием данного порошка.

Спеченные материалы не уступают, а по некоторым показателям превышают уровень физико-механических характеристик LPSSiC на основе порошка SiC марки «FCP-15NLC»: $\rho=3,18\pm0,02$ г/см³; $\Pi=3,7\pm0,1$ %; $\sigma_{\text{изг}}=420\pm15$ МПа; $K_{IC}=3,8\pm0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=21,1\pm0,3$ ГПа (для материала 90 % мас. SiC+10 % мас. YAG) и $\rho=3,26\pm0,02$ г/см³; $\Pi=1,8\pm0,1$ %; $\sigma_{\text{изг}}=490\pm15$ МПа; $K_{IC}=4,7\pm0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=19,6\pm0,3$ ГПа (для материала 80 % мас. SiC+20 % мас. YAG).

Возможность получения качественного LPSSiC-материала зависит, прежде всего, от выбора оксидной спекающей добавки, которая должна обладать следующими характеристиками: не взаимодействовать с SiC с образованием новых, сложных соединений; хорошо смачивать поверхность частиц SiC. Была отработана технология спекания карбидокремниевых материалов с оксидной добавкой в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃, имеющей следующий состав: MgO – 21 % мол., Y₂O₃ – 21 % мол., Al₂O₃ – 58 % мол. (MYA), соответствующий эвтектической точке на линии гранат–шпинель с температурой плавления 1775 °С. Для получения LPSSiC-материалов с трехкомпонентной оксидной добавкой рассмотрены условия фазообразования и термическая диссоциация компонентов, а также оценены возможности прохождения химических реакций в системах SiC–MgO, SiC–Y₂O₃, SiC–Al₂O₃, SiC–YAG, SiC–MYA изучены стадии спекания SiC с оксидами и смачивание YAG и MYA карбидокремниевых материалов.

Проведенные термодинамические исследования систем SiC–MeO показывают, что система SiC–Al₂O₃ устойчива до температуры 2273 К, при превышении которой начинается взаимодействие между SiC и Al₂O₃, приводящее к частичному окислению карбида кремния до монооксида кремния и частичному восстановлению оксида алюминия до газообразных оксидов Al₂O₂, Al₂O и AlO. Возможность прохождения реакций между карбидом кремния и оксидами Y₂O₃ и MgO вероятна при температурах выше 2873 и 2123 К, соответственно. Показана устойчивость SiC в контакте с YAG и MYA до температур 2373 и 2323 К.

Количественный элементный рентгенофазовый анализ LPSSiC-материалов выявил наличие трех областей: 1) центр карбидокремниевых зерен (ядро) – 70,3 % мас. Si и 29,7 % мас. С, соответствует составу чистого SiC; 2) край зерна (граничный слой) – присутствует небольшое количество (до 1,5 % мас.) Y, Al, Mg, O; 3) пространство между карбидокремниевыми зернами (межзеренная фаза) – соответствует составу практически чистой оксидной фазы. Небольшое содержание Si и С в составе межзеренной фазы является, вероятнее всего, результатом незначительного растворения карбида кремния в оксиде, с образованием оксидного силиката, содержание которого не превышает предела растворимости.

Важным обстоятельством является то, что при полном смачивании зерен SiC оксидным расплавом граничный слой растет на поверхности первичных зерен равномерно во всех направлениях. При контакте двух частиц без доступа оксидной фазы формирование граничного слоя в местах контакта не происходит. При жидкофазном спекании карбида кремния количество оксидов (10 % мас.), вводимых в состав исходного материала, достаточно для заполнения всего объема пор.

Для исследования смачиваемости по методу «лежащей капли» использовали образцы оксидов YAG и MYA. В качестве подложки – образцы твердофазно-спеченного при температуре

2150 °С карбида кремния с добавками бора (0,5 % мас.) и углерода (0,5 % мас.). Угол смачивания образцов, термообработанных при температуре 1860 °С (для материала с МҮА) составляет $\Theta=5-7^\circ$, причем оксидные расплавы практически полностью пропитывали SiC-подложку, для образцов с YAG, термообработанных при температуре 1930 °С угол смачивания $\Theta=10-12^\circ$

Микроструктура LPSSiC-материалов представлена на рисунке 1. Темные зерна – карбид кремния, светло серая фаза – оксиды. Структура материалов, содержащих 15–20 % мас. МҮА, характеризуется наличием более крупных зерен SiC, что подтверждает предположение об их интенсивном росте при увеличении содержания оксидной добавки.

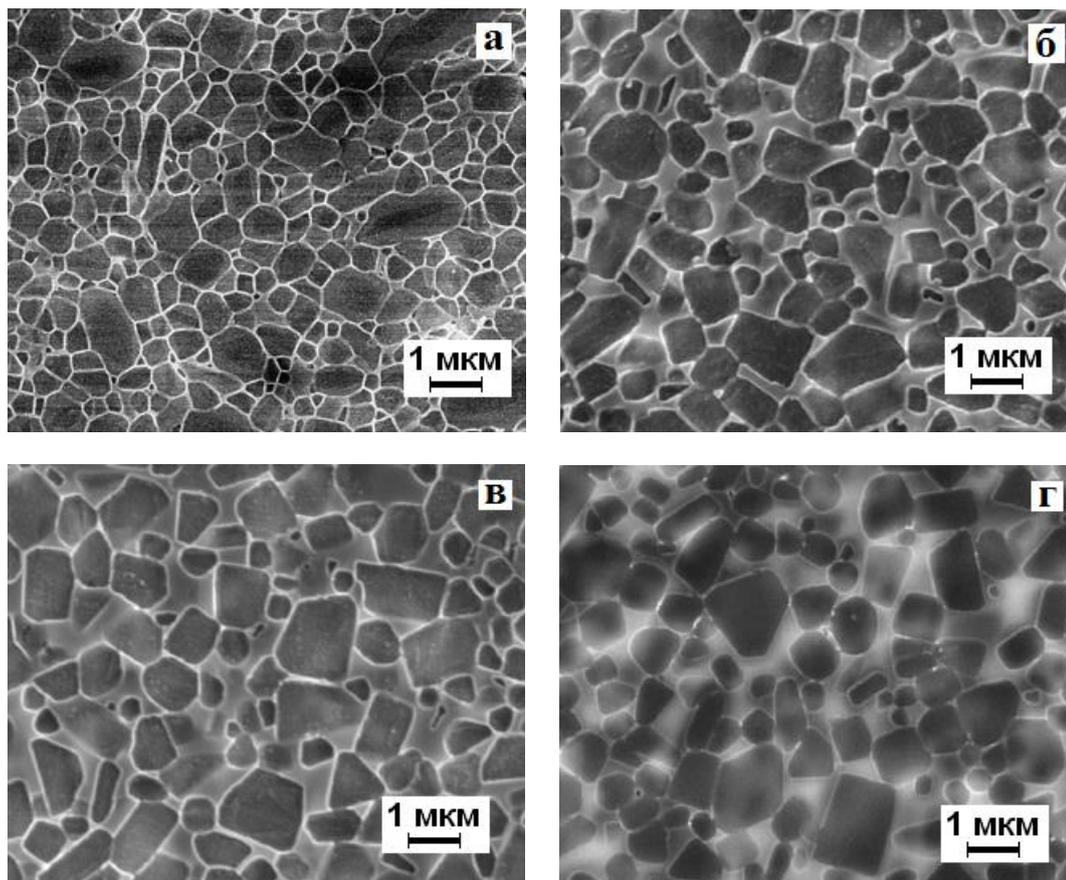


Рисунок 1 – Микроструктура жидкофазно-спеченных материалов SiC–МҮА: а) 5 % мас. МҮА; б) 10 % мас. МҮА; в) 15 % мас. МҮА; г) 20 % мас. МҮА

Результаты дилатометрического анализа выявили оптимальную температуру спекания материалов системы SiC–МҮА – 1860 ± 10 °С, при которой усадка достигает 18,9 % и при дальнейшем повышении температуры практически не увеличивается. Анализ кривых усадки в процессе спекания свидетельствует о том, что до температуры 1300 °С усадки керамики практически не происходит и плотность ее не меняется. В интервале температур 1300–1500 °С происходит незначительное уплотнение (усадка материала – 1–2 %), связанное в основном с процессами контактного спекания частиц. Вторая стадия спекания в интервале температур 1500–1700 °С сопровождается более интенсивной усадкой (до 5–6 %), связанной с синтезом МҮА. Наибольшая уплотняемость материала наблюдается на заключительной стадии спекания, начиная с темпера-

туры 1700–1750 °С, за счет интенсивного плавления оксидной добавки. Выдержка проводится при температуре 1860±10 °С, при которой вязкость расплава и его испарение минимальны.

Максимальная плотность после спекания (99,1±0,2 %) получена на образцах с содержанием оксидной добавки 20 % мас., при меньшем содержании МҮА (10 % мас.) материалы менее плотные ($\rho_{отн}=98,4\pm0,2$ %). Пористость материалов приближается к минимальному значению $\Pi_{10\% \text{ YAG}}=1,4\pm0,1$ % и $\Pi_{20\% \text{ YAG}}=1,0\pm0,1$ % (таблица 1).

При спекании материала SiC–YAG достигнута прочность на изгиб 420–490 МПа. Спекание таких материалов осуществляется при более высокой температуре (1930 °С), при которой происходит значительное испарение оксидов, из-за чего образцы SiC–YAG характеризуются большой пористостью и низким уровнем механических свойств (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-механические свойства жидкофазно-спекенных SiC-материалов

Концентрация компонентов, % мас.			Относит. плотность $\rho_{отн}\pm0,2$, %	Пористость $\Pi\pm0,1$, %	Прочность $\sigma_{изг}\pm15$, МПа	Коэф-т трещ-ти $K_{IC}\pm0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV\pm0,3$, ГПа
SiC	YAG	MYA					
90	10	–	97,1	3,7	420	3,8	21,1
85	15	–	97,6	2,1	480	4,5	20,4
80	20	–	98,0	1,8	490	4,7	19,6
90	–	10	98,4	1,4	575	4,8	22,2
85	–	15	98,8	1,0	590	5,4	21,3
80	–	20	99,1	1,0	660	4,8	18,6

Высокие значения прочности при изгибе у материалов SiC–MYA ($\sigma_{изг}=660\pm15$ МПа) объясняются, вероятнее всего, большей стабильностью композиции MYA при температуре спекания 1860 °С, по сравнению со спеканием материалов SiC–YAG при температуре 1930 °С. Вязкость оксидного расплава при этой температуре достаточно низкая, а его испарение незначительное, что позволяет получать материалы с низкой пористостью и высоким уровнем физико-механических свойств (таблица 1).

Высокий уровень прочностных свойств определяет и повышенные значения коэффициента трещиностойкости материалов SiC–MYA. Трещины в материале распространяются преимущественно по интеркристаллитному механизму, т.е. по оксидной связке, огибая SiC-зерна.

Исключением являются материалы с небольшим содержанием оксидных добавок (≤ 5 % мас.), где осуществляется как жидкофазное спекание, так и контактное взаимодействие частиц SiC – в данном случае наблюдается транскристаллитное разрушение. При значительном количестве оксидной добавки (> 15 % мас.), находящейся частично в стеклообразном состоянии, путь трещины уменьшается, из-за малого препятствия ее движению, следовательно, снижается значение K_{IC} .

Твердость LPSSiC-материала зависит от количества оксидов в составе материала. При

увеличении МҮА до 20 % мас. значение твердости по Виккерсу падает до $HV=18,6\pm 0,3$ ГПа. Дальнейшее увеличение содержания оксидов приводит к резкому снижению твердости, которая определяется при $MYA > 20$ % мас., в большей степени, твердостью оксидных компонентов. Для материалов с низким содержанием оксидов (≤ 5 % мас. МҮА) важным фактором является упругая деформация частиц SiC, что определяет высокую твердость LPSSiC. Аналогичная закономерность проявляется у SSiC-материалов с добавками бора и углерода.

На разработанный материал жидкофазно-спеченного карбида кремния с активирующей добавкой МҮА получен патент РФ № 2402507.

Высокая плотность достигается при использовании оксидных порошков с размером на порядок меньшим размера частиц карбида кремния, что при смешивании может позволить максимально равномерно распределить их между частиц SiC и обеспечить максимальную плотность заготовки. Применяемые в работе порошки оксидов (фирма «Плазматерм», Россия) имели следующие значения удельной поверхности: $Al_2O_3 - S_{уд}=15-38$ м²/г; $Y_2O_3 - S_{уд}=15-38$ м²/г; $MgO - S_{уд}=25-45$ м²/г. Образцы SiC+YAG спекали в интервале температур 1850–1950 °С, SiC+МҮА – 1800–1880 °С с изотермической выдержкой 1 ч. в атмосфере Ar.

Максимальный уровень свойств достигнут при спекании SiC с добавлением МҮА при температуре 1840 °С: $\rho_{отн}=98,9\pm 0,1$ %; $\Pi=1,2\pm 0,1$ %; $\sigma_{изт}=610\pm 15$ МПа; $K_{IC}=5,8\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=20,4\pm 0,1$ ГПа (для материала с 15 % мас. МҮА) и $\rho_{отн}=99,1\pm 0,1$ %; $\Pi=1,0\pm 0,1$ %; $\sigma_{изт}=700\pm 15$ МПа; $K_{IC}=5,5\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=18,6\pm 0,1$ ГПа (для материала с 20 % мас. МҮА). Уровень механических свойств материалов SiC+YAG при оптимальной температуре 1900 °С на 20 % ниже.

Эффективность спекающих добавок определяется равномерностью распределения их между зёрнами основной фазы. Для более равномерного распределения оксидов между зёрнами карбида кремния рационально применять предварительный синтез сложных оксидных композиций, с последующим введением их в состав шихты на стадии перемешивания компонентов SiC и MeO. Реализация данного плана опиралась на выбор трех методов подготовки оксидных композиций, выступающих в качестве спекающих добавок для LPSSiC: 1) синтез сложных оксидов в высокотемпературной печи (ВС); 2) синтез сложных оксидов методом высокоскоростной закалки расплава (ВЗР); 3) синтез сложных оксидов методом плазменного переплавления (ПП).

1) Образцы YAG и МҮА синтезировали в интервале температур 1300–1700 °С. После синтеза образцы прокаливали в муфельной печи при температуре 900 °С с последующей закалкой до комнатной температуры. Термоциклирование включало 3–5 теплосмен. Образцы покрывались сетью трещин и легко дробились в КИД-60, до размера частиц ~200–300 мкм. Затем материал измельчали в планетарной мельнице до размера частиц $d_{0,5}=1$ мкм.

2) Образцы оксидов спекали при температуре 1000 °С для придания им механической прочности и плавил в камере установки высокоскоростной закалки расплава. Каплю оксидного расплава подвергали многократному удару и дроблению бил дисмембратора установки ВЗР. Полученные гранулы, максимальный диаметр которых не превышает 250 мкм, охлаждали водой. Скорость охлаждения расплава оказывает боль-

шое влияние на микроструктуру и свойства получаемого материала. Быстрое охлаждение (закалка) замедляет процессы распределительной диффузии и, следовательно, рост кристаллических фаз, вплоть до образования аморфных структур. Такой способ позволяет получить гранулированный порошок с размером кристаллитов в пределах 1–10 нм.

3) Переплавленные на плазмотроне порошки YAG и MYA представляли собой гранулы округлой формы. Перед использованием в керамической технологии гранулы измельчали в планетарной мельнице в течение 2 ч. до размера частиц $d=1,0-1,5$ мкм.

Синтезированные оксиды BC, ВЗР и ПП добавляли в SiC порошок, из шихты формовали образцы, которые спекали при температуре 1930 °С (материалы системы SiC–YAG) и при 1860 °С (материалы системы SiC–MYA).

Относительная плотность SiC-материалов с предварительно синтезированным YAG достигает значений 98,9 % при 20 % мас. BC и ПП. При малой концентрации оксидов (≤ 5 % мас.) образовавшейся жидкой фазы недостаточно для полного уплотнения SiC-материала. Предварительно синтезированный YAG более термодинамически устойчивый в реакции SiC+YAG при температурах > 1800 °С, что снижает потерю массы материала и повышает его плотность.

Аналогичная ситуация прослеживается при спекании SiC-материалов с MYA, для которых максимальная плотность ($\rho_{\text{отн}}=99,3$ %) достигается при 20 % мас. MYA (BC).

С увеличением содержания оксидов снижается пористость материала, а, следовательно, повышается уровень прочности при изгибе. Самые низкие показатели прочности при изгибе зафиксированы у LPSSiC с добавкой ВЗР, поскольку в оксидах присутствует значительное количество примесей Fe. LPSSiC с добавкой ПП также не показал высоких результатов, поскольку в синтезированных гранулированных порошках присутствует значительное количество непрореагировавших исходных оксидов MgO, Y₂O₃ и Al₂O₃. Максимальный уровень свойств достигнут на LPSSiC с добавкой BC ($\sigma_{\text{изг}}=483\pm 10$ МПа для YAG и $\sigma_{\text{изг}}=670\pm 10$ МПа для MYA). Коэффициент трещиностойкости LPSSiC – $K_{IC}=4,8\pm 0,1$ МПа·м^{1/2} (для LPSSiC с добавкой 15 % мас. YAG) и $K_{IC}=5,5\pm 0,1$ МПа·м^{1/2} (для LPSSiC с добавкой 15 % мас. MYA). При увеличении содержания оксидов до 20 % мас. K_{IC} падает. Твердость уменьшается с 22,0 до 18,9±0,2 ГПа для LPSSiC при увеличении содержания YAG (BC) с 5 до 20 % мас. и с 22,5 до 19,0±0,2 ГПа для материалов при увеличении содержания оксидов с 5 до 20 % мас. MYA (BC).

Для гомогенного перемешивания SiC с оксидами предпочтительнее использовать растворные методы, например, метод химического осаждения (соосаждения) из растворов солей (CPC). Для получения шихтового материала методом CPC в работе использовали порошок α -SiC с размером частиц $d_{0,5}=0,85$ мкм, водные растворы нитратов Al(NO₃)₃·9H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O и Mg(NO₃)₂·6H₂O. В качестве осадителей использовали NaOH для Mg(NO₃)₂ и NH₄OH для Al(NO₃)₃ и Y(NO₃)₃. Задача получения гомогенных смесей составов SiC–MgO–Al₂O₃, SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ и SiC–MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ решена путем осаждения на одну часть SiC нитрата магния, с использованием в качестве осадителя раствора NaOH; осаждения на вторую часть порошка SiC нитратов алюминия и иттрия, с использованием в качестве осадите-

ля раствора NH_4OH . Полученную суспензию фильтровали, сушили и термообрабатывали в вакуумной печи при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 2). Для получения пресс-порошка SiC-MeO спёк дробили в установке КИД-60 и измельчали в струйной мельнице. Полученный порошок обладал высокой однородностью распределения оксидов. В рамках данной работы, для полупромышленного производства композиций SiC-MeO методом СРС, спроектирована установка для получения опытных объемов керамических шихтовых порошковых композиций.

Образцы SiC+YAG спекали при температуре $1860\text{ }^\circ\text{C}$, при которой уплотнение материалов полностью завершается. Процессы массопереноса при меньшей температуре замедленны, что определяет меньший размер зерен карбида кремния у материалов SiC+YAG , спеченных при $1860\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. С увеличением содержания оксидов в составе материалов понижается их пористость. Минимальная пористость ($\text{P}=0,5\pm 0,1\text{ }%$) и максимальная плотность ($\rho_{\text{отн}}=99,3\pm 0,2\text{ }%$) зафиксированы у LPSSiC при $20\text{ }%$ мас. YAG .

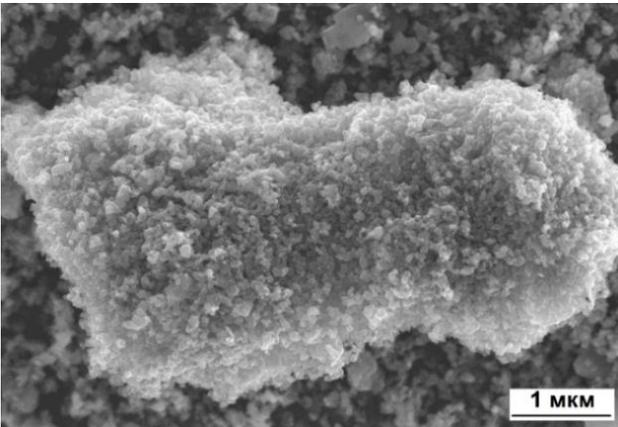


Рисунок 2 – Микрофотография SiC с нанесенным методом СРС покрытием из оксидных порошков

Для керамики SiC+MYA , спеченной при температуре $1860\text{ }^\circ\text{C}$, максимальный уровень свойств зафиксирован у материала с $20\text{ }%$ мас. MYA : $\rho_{\text{отн}}=99,5\pm 0,2\text{ }%$; $\text{P}=0,3\pm 0,1\text{ }%$.

Механические свойства LPSSiC с оксидами, введенными методом СРС, представлены в таблице 2, фрактограмма материала SiC+MYA показана на рисунке 3; отмечается, что LPSSiC -материал характеризуется наличием достаточно малых зерен SiC ($1,0\text{--}1,5\text{ }\mu\text{m}$). Не большие потери массы материала SiC+MYA , высокая плотность и низкая пористость определяют высокий уровень его механических свойств (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-механические свойства жидкофазно-спеченных SiC -материалов

Концентрация компонентов, % мас.			Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Прочность $\sigma_{\text{изг}}\pm 10$, МПа	Коеф-т трещ-ти $K_{IC}\pm 0,2$, МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$	Твердость по Виккерсу $\text{HV}\pm 0,2$, ГПа
SiC	YAG	MYA				
95	5	–	1860	430	3,8	22,0
90	10	–		445	4,0	21,5
85	15	–		490	4,8	20,8
80	20	–		575	4,6	20,0
95	–	5	1800	510	4,6	23,0
90	–	10		585	5,0	22,5
85	–	15		680	6,0	21,5
80	–	20		740	5,3	20,3

Проведенные исследования по спеканию LPSSiC-материалов из порошка SiC+MeO, полученного методом СРС, показали следующие результаты:

1) материалы обладают высоким уровнем механических свойств ($\sigma_{изг}=740\pm 10$ МПа; $K_{IC}=5,3\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=20,3\pm 0,2$ ГПа), превышающим некоторые показатели свойств «стандартных» LPSSiC-материалов на 30–40 % при одновременном снижении температуры спекания на 60–70 °С;

2) показана возможность снижения количества оксидной активирующей добавки до 5 % мас. при сохранении достаточно высокого уровня механических свойств: $\sigma_{изг}=510\pm 10$ МПа; $K_{IC}=4,6\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=23,0\pm 0,2$ ГПа.

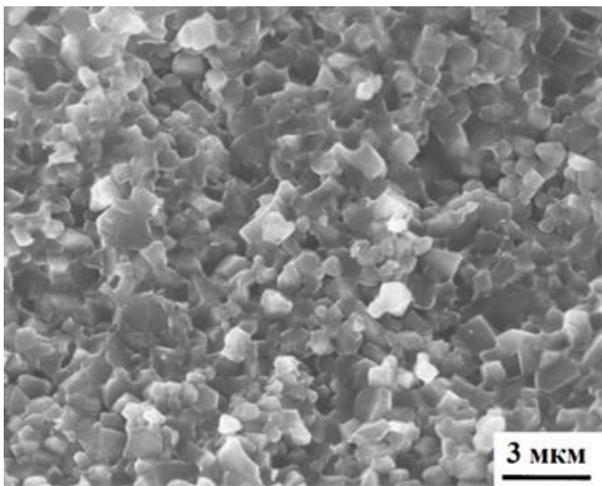


Рисунок 3 – Фрактограмма LPSSiC (10 % мас. YAG ($T_{сп} = 1800^\circ\text{C}$))

Реализованы технологические приемы получения плотных керамических материалов SiC+YAG методами искрового плазменного спекания (SPS SiC) и горячего прессования (HPSiC). Спекание SiC-материалов SPS методом осуществляли на установке «Model SPS-625» (ННГУ им. Лобачевского, г. Нижний Новгород) при температуре 1730–1830 °С, горячее прессование на установке «Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20» (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва) в температурном интервале 1800–1900 °С в атмосфере Ar в течение 10 мин. при давлении прессования

$P=50$ МПа. Физико-механические свойства представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические свойства SiC-материалов, полученных жидкофазным спеканием, SPS и горячим прессованием

Материал	Количество оксидов, % мас.	Темп-ра спекания, °С	Относит. Плотность $\rho_{отн}\pm 0,2$, %	Пористость $P\pm 0,2$, %	Прочность $\sigma_{изг}\pm 10$, МПа	Коэф-т трещ-ти $K_{IC}\pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV\pm 0,2$, ГПа
SPS SiC	–	1830	88,3	11,5	180	–	–
SPS SiC	5 % YAG	1790	97,5	2,3	360	3,7	21,5
SPS SiC	10 % YAG	1730	98,2	1,9	450	5,2	20,8
HPSiC	3 % YAG	1900	98,4	1,5	640	6,4	26,0
HPSiC	5 % YAG	1900	98,9	1,2	650	6,8	25,6
LPSSiC	15 % MYA СРС	1800	99,1	0,8	680	6,0	21,5

Структура материала, спеченного методом SPS, характеризуется наличием малых зерен SiC четкой огранки, формы близкой к сферической (рисунок 4), что объясняется высо-

кой скоростью спекания, при которой минимизируются процессы массопереноса материала. Без введения спекающих добавок невозможно получить плотные керамические материалы на основе карбида кремния, вероятнее всего, до температуры 2000 °С. Для получения плотных SiC-материалов методом SPS необходимо применять спекающие добавки в количестве более 5 % мас. и использовать температуру >1850 °С для заполнения жидкой фазой всего порового пространства между частицами SiC.

Полученные методом горячего прессования SiC-материалы обладают следующими физико-механическими свойствами: $\rho=3,22\pm 0,01$ г/см³; $\Pi=1,2\pm 0,1$ %; $\sigma_{изг}=650\pm 10$ МПа; $K_{IC}=6,8\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=25,6\pm 0,2$ ГПа (для материала SiC+5 % YAG, $T_{сп}=1900$ °С).

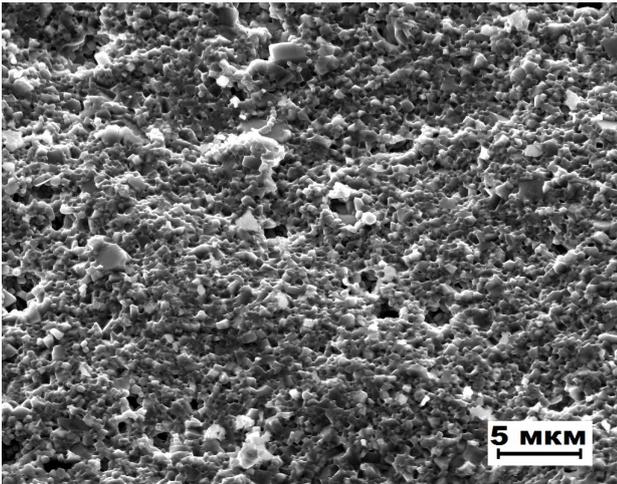


Рисунок 4 – Фрактограмма материала 90 % мас. SiC+10 % мас. YAG, спеченного методом SPS

Таким образом, применяя метод СРС можно получить плотные материалы с уровнем свойств, соизмеримым со свойствами горячепрессованных материалов (таблица 3).

Эффективным способом повышения коэффициента трещиностойкости композиционной керамики является армирование её высокопрочными волокнистыми материалами, схожими по структуре и типу химической связи, а также обладающими значительными механическими свойствами. Существует несколько способов повышения уровня коэффициента трещиностойкости керамических материалов на основе SiC:

1) самоармирование структуры. Микроструктуру и механические свойства, в частности коэффициент трещиностойкости, жидкофазно-спеченного SiC с добавлением или на основе порошка β -SiC можно изменять с помощью $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода, при регулировании времени высокотемпературной выдержки, в результате чего формируется структура включающая удлиненные α -SiC зерна (рисунок 5).

Порошки смешивали в следующем соотношении: 90 % мас. α -SiC+5,7 % мас. Al₂O₃+4,3 % мас. Y₂O₃ (состав А) и 90 % мас. β -SiC+5,7 % мас. Al₂O₃+4,3 % мас. Y₂O₃ (состав Б). Из них формовали образцы и спекали при температуре 1930±10 °С в атмосфере Ar с высокотемпературными выдержками 1, 2, 4 и 8 ч., для увеличения размера зерен.

Наивысшая плотность зафиксирована у материалов на основе α -SiC при небольшой высокотемпературной выдержке (1 ч.). С увеличением времени выдержки наблюдается рост зерен карбида кремния, приводящий к образованию пор в местах контакта SiC-частиц, что снижает общую плотность материала.

Микроструктура образцов состава А представлена однородными SiC-зернами правильной огранки, преимущественно 6H-SiC политапа (состав А1, рисунок 5,а). С возрастанием времени выдержки (8 ч.) наблюдается рост зерен в 15–20 раз (состав А8, рисунок 5,б) по сравнению с исходными частицами SiC.

Спекание материалов, состоящих из порошка β -SiC (состав Б), приводит при температуре > 1600 °С к активации роста вытянутых зерен α -SiC (состав Б8, рисунок 5,г), за счет $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода карбида кремния. При минимальной выдержке (1 ч.) процесс $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода практически не осуществляется (состав Б1, рисунок 5,в), в спеченном материале присутствуют зерна SiC политаипа 3С. С возрастанием времени выдержки до 4–8 ч. (рисунок 5,г) весь карбид кремния 3С-политаипа переходит в 6Н-SiC политаип гексагональный модификации. Длина зерен SiC после 8 ч. выдержки достигает 80 мкм (состав Б8, рисунок 5,г).

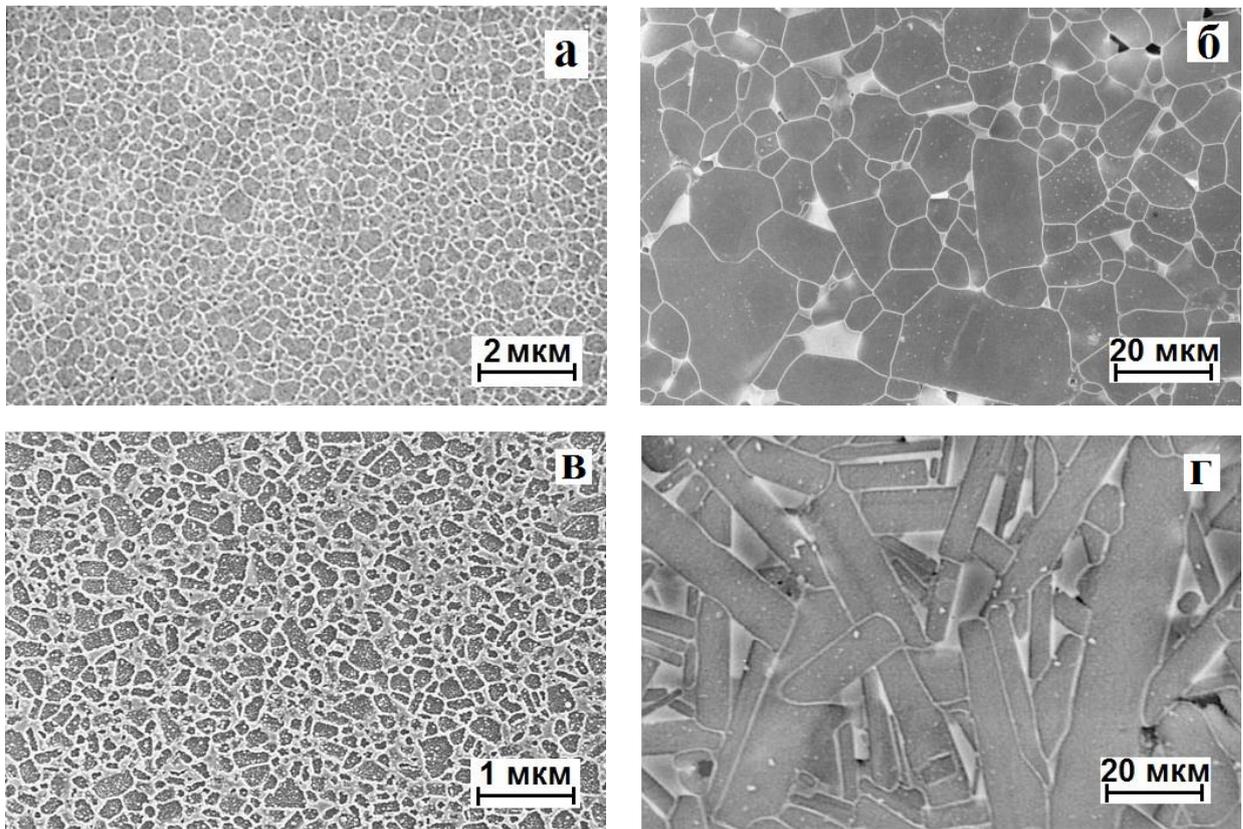


Рисунок 5 – Микроструктуры спеченных SiC-материалов: состав А – а) 1 ч.; б) 8 ч.; состав Б – в) 1 ч.; г) 8 ч.

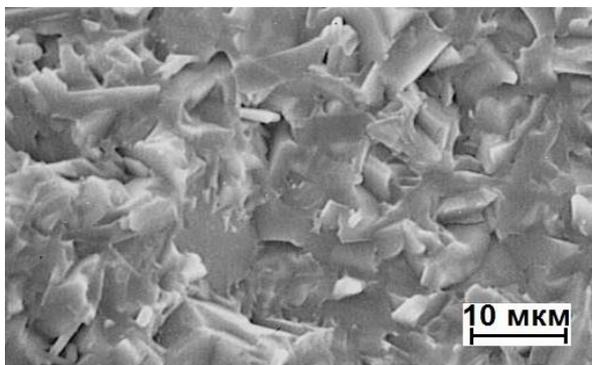


Рисунок 6 – Фрактограмма SiC-материала. Состав Б, выдержка 4ч.

Таблица 4 – Механические свойства LPSSiC

Состав	Прочность $\sigma_{изг}$, МПа	Коэф-т трещ-ти K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
А1	480±20	4,0±0,2
А8	405±20	5,0±0,3
Б1	515±20	4,8±0,2
Б8	365±30	6,4±0,3

Высокая прочность зафиксирована у материала с равноосными зёрнами преимущественно округлой формы при небольшой высокотемпературной выдержке. Минимальная прочность зафиксирована у материала, не содержащего исходных частиц

α -SiC (таблица 4). Несмотря на снижение прочности материала состава Б8 значения K_{IC} у него самые высокие (таблица 4). Структура материала состава Б характеризуется наличием вытянутых (пластинчатых) зерен (рисунок 6).

Характер разрушения такой керамики частично интеркристаллитный, частично транскристаллитный (рисунок 7,а), в отличие от «стандартных» LPSSiC, где разрушение идет по межзеренной фазе (рисунок 7,б).

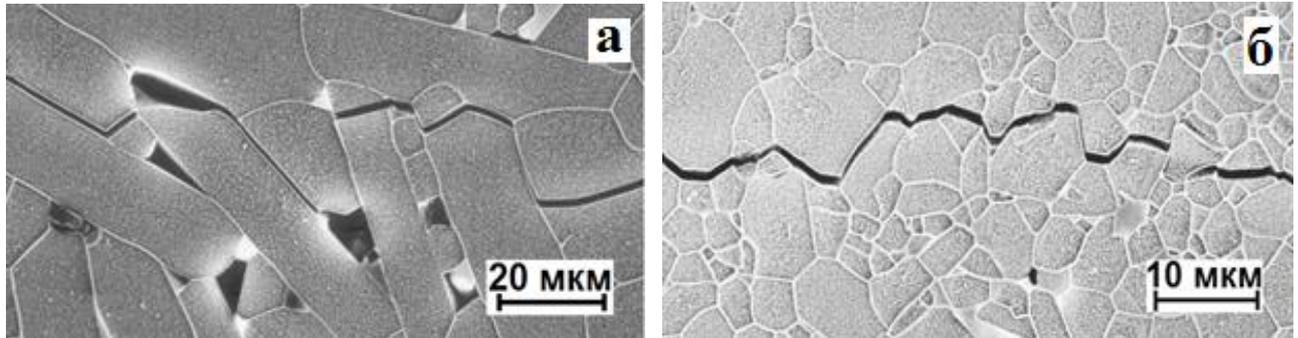


Рисунок 7 – Распространение трещины в спеченных SiC-материалах: а) состав Б, выдержка 8 ч.; б) состав А, выдержка 4 ч.

2) Одним из наиболее распространенных методов повышения коэффициента трещиностойкости композиционных материалов является армирование их волокнами SiC_f и нитевидными кристаллами SiC_w . Оптимальным количеством для SiSiC является 8–10 % об. SiC_f , для LPSSiC-материала – 1–3 % об. SiC_w , для HPSiC – 8–10 % об. SiC_w . В работе использовали SiC_w размером $d = 3–5$ мкм, $l = 20–30$ мкм и непрерывные волокна SiC_f размером $d = 140$ мкм, которые измельчали до размера $l = 1,0–1,5$ мм и вводили в состав SiSiC-материала. При введении SiC_w такие показатели керамики как ρ , $\sigma_{изг}$ и HV снижаются, в то время как K_{IC} растет до оптимального значения (HPSiC+8 % об. SiC_w), после чего определяющим фактором свойств является повышение пористости (таблица 5).

Таблица 5 – Физико-механические свойства армированных материалов

Материал	SiC_f , % об.	SiC_w , % об.	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,2$, %	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Прочность при сжатии $\sigma_{сж} \pm 20$, МПа	Коэфф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
LPSSiC	–	1%	3,22	1,8	460	–	4,7	20,2
	–	3 %	3,20	2,2	450	–	4,9	19,9
HPSiC	–	4 %	3,12	4,2	850	2200	7,0	24,0
	–	8 %	3,10	5,8	950	2300	8,0	22,0
	–	12 %	3,07	7,1	900	2200	7,5	20,5
SiSiC	4 %	–	3,01	3,7	400	1200	4,0	20,0
	8%	–	2,97	5,6	320	900	5,2	–
	12 %	–	2,92	8,7	280	750	5,1	–

Хаотичная упаковка волокон при формовании приводит, при возрастании их содержания до 12 % об. SiC_f в составе SiSiC -материала, к снижению плотности до значений $\rho=2,92\pm 0,02$ г/см³ (таблица 5), что связано с ростом пористости ($\Pi=8,7\pm 0,2$ %). Самое высокое значение коэффициента трещиностойкости зафиксировано у материала, содержащего 8 % об. SiC_f – $K_{IC}=5,2\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}.

В четвертой главе методами жидкофазного спекания (SSN), реакционного спекания (RBSN), горячего прессования (HPSN), SPS-спекания и спекания при высоком давлении газа получены плотные керамические материалы в системе Si_3N_4 – MeO . В качестве исходного порошка использовали нитрид кремния марки «LC-12» (Германия), полученный карботермическим восстановлением $d_{0,5}=1,2$ мкм и оксиды Y_2O_3 и Al_2O_3 , образующие на стадии спекания YAG. Образцы спекали при температуре 1750–1780 °С в атмосфере N_2 с выдержкой 1 ч.

Структура спеченного материал характеризуется наличием вытянутых β - Si_3N_4 зерен (рисунок 8), образовавшихся в результате $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 фазового перехода, армирующих материал и придающих ему высокий уровень свойств: $\rho_{\text{отн}}=98,1\pm 0,1$ %, $\sigma_{\text{изг}}=510\pm 15$ МПа; $K_{IC}=4,7\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=15,7\pm 0,2$ ГПа (таблица 6). Дополнительное обжигание в гидростатической камере при давлении до 1500 МПа приводит к получению более плотного материала ($\rho_{\text{отн}}=99,0\pm 0,1$ %) с наивысшим уровнем основных механических свойств: $\sigma_{\text{изг}}=460\pm 15$ МПа; $K_{IC}=4,5\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=18,9\pm 0,2$ ГПа (для материала содержащего 10 % мас. YAG).

В рамках данного исследования получены высокоплотные керамические материалы на основе Si_3N_4 методом жидкофазного спекания с использованием ультрадисперсного нитридокремниевых порошка (УДП), полученного плазмохимическим синтезом (фирма «Neomat Co», Латвия).

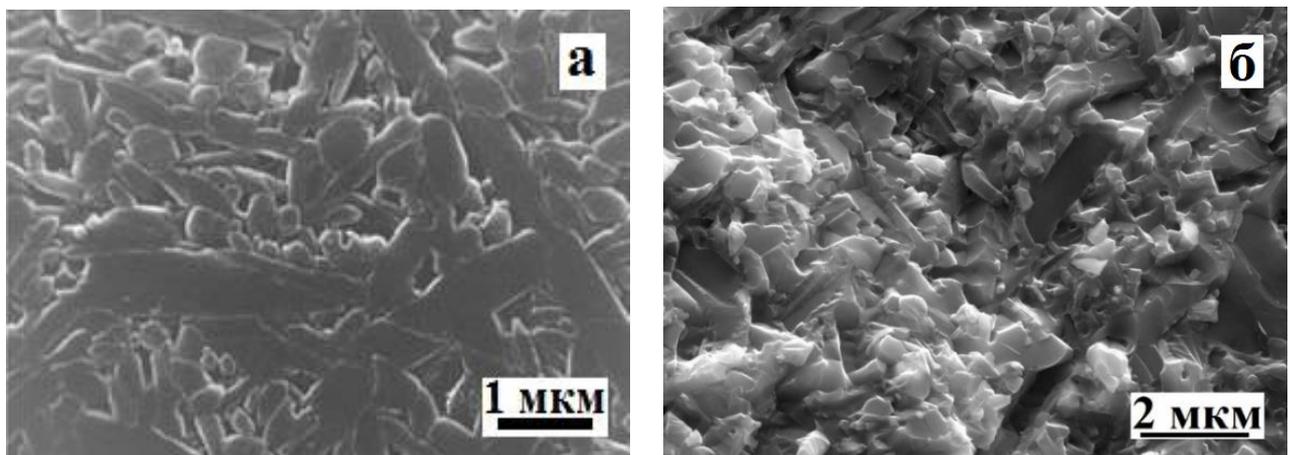


Рисунок 8 – Микроструктура (а) и фрактограмма (б) спеченных материалов на основе Si_3N_4

Наряду с высокой дисперсностью УДП характеризуется наличием примесей $\text{Si}_{\text{своб}}$ и кислорода. Образцы спекали при температуре 1780 °С в атмосфере N_2 с выдержкой 40 мин.

Материалы с высоким содержанием УДП Si_3N_4 достигают максимальной плотности при значительно меньших давлениях формования образцов. При высоком содержании УДП (85 % мас.) не удается спечь материалы до максимальной плотности. Наивысшая

плотность ($\rho_{\text{отн}}=99,0-99,2 \%$) достигается для материалов, содержащих полидисперсные фракции порошка (60–75 % мас. УДП + 10–25 % мас. Si_3N_4 «LC-12» + 15 % мас. YAG).

Таблица 6 – Физико-механические свойства керамических материалов в системе Si_3N_4 –YAG

Концентрация компонентов, % мас.		Давление формования, МПа	Прочность $\sigma_{\text{изг}} \pm 15$, МПа	Коэф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
Si_3N_4	YAG				
90	10	100	340	3,9	17,8
85	15	100	410	4,4	16,4
80	20	100	510	4,7	15,7
90	10	1000	390	4,3	18,4
90	10	1500	460	4,5	18,9

Наличие УДП интенсифицирует растворение нитрида кремния в оксидном расплаве и массоперенос материала с образованием твердых растворов замещения и внедрения в процессе жидкофазного спекания при замене части атомов Si на Al и N на O, что приводит к образованию фаз в системе Si–Al–O–N. Увеличение содержания УДП Si_3N_4 , приводит к большей консолидации материала, а, следовательно, и к повышению уровня механических свойств.

В работе получен высокоплотный материал ($\rho_{\text{отн}}=99,2 \%$) на основе УДП Si_3N_4 методом жидкофазного спекания, изучен процесс его структурообразования при спекании и определены основные механические свойства: $\sigma_{\text{изг}}=600 \pm 15$ МПа; $K_{IC}=5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV=15,2 \pm 0,2$ ГПа (для состава 85 % мас. УДП Si_3N_4 +15 % мас. YAG).

В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода формируется структура материала, включающая вытянутые «зерна Si_3N_4 » («ядра» Si_3N_4 с граничным слоем SiAlON, состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$). Рост вытянутых зерен происходит в направлении преимущественно перпендикулярном усилию формования заготовок. Толщина слоя SiAlON не зависит от количества оксидных компонентов в составе материала. Зерна Si_3N_4 , содержащие слой SiAlON, уже не растворяются в оксидном расплаве, насыщение которого нитридной фазой прекращается. Слой SiAlON занимает 15–25 % об. образовавшегося «зерна Si_3N_4 » (рисунок 8,а).

В работе получены материалы в системе Si_3N_4 –MYA, где в качестве исходного порошка использовали Si_3N_4 , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в ФГБУ ИСМАН РАН (г. Черноголовка), размером $d_{0,5}=2,1$ мкм. Порошок дополнительно измельчали до размера $d_{0,5}=1,0$ мкм. Образцы спекали при температуре 1780 °С с изотермической выдержкой 1 ч. в атмосфере N_2 .

Образцы с высоким содержанием оксидной добавки (15–20 % мас.) характеризуются значительной плотностью после спекания ($\rho_{\text{отн}}=98,6-98,9 \%$), пористость материалов снижается до 1,4–1,8 % (таблица 7). Результаты РФА показали, что в материалах после спекания содержатся фазы β - Si_3N_4 , $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. В материалах с малым содержанием оксидов присутствует небольшое количество α - Si_3N_4 , что подтверждает вывод о

влиянии количества жидкой фазы на $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход. С возрастанием содержания оксидной добавки увеличивается количество фазы SiAlON.

Трещины в SSN-материале распространяются преимущественно по интеркристаллитному механизму, огибая зерна нитрида кремния. При увеличении количества удлиненных зерен в материале путь трещины возрастает, повышая значение K_{IC} (таблица 7).

Таблица 7 – Свойства спеченных образцов на основе нитрида кремния

Концентрация компонентов, % мас.		Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,2$, %	Пористость $P \pm 0,3$, %	Прочность $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Коэф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
Si ₃ N ₄	МҮА					
95	5	95,3	5,7	340	3,5	17,4
90	10	97,2	3,1	470	3,8	16,8
85	15	98,6	1,8	520	4,2	16,3
80	20	98,9	1,4	490	5,0	15,7

При использовании отечественного порошка Si₃N₄ достигнут высокий уровень механических характеристик спеченной нитридокремниевой керамики ($\sigma_{изг} = (490-520) \pm 10$ МПа, $\sigma_{сж} = (730-805) \pm 15$ МПа, $K_{IC} = (4,2-5,0) \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}, при содержании спекающей добавки 15–20 % мас.), соизмеримый с уровнем свойств SSN на основе порошка марки «LC-12».

В работе получены порошковые композиции в системе Si₃N₄–MeO методом соосаждения из растворов солей на поверхность частиц нитрида кремния и дальнейшим переводом их в гидроксиды, а затем в оксиды. Полученные образцы спекали в атмосфере N₂ при температуре 1750±10 °С (материалы системы Si₃N₄–YAG–Al₂O₃), 1800±10 °С (материалы системы Si₃N₄–MA–Al₂O₃), 1700±10 °С (материалы системы Si₃N₄–MҮА) с выдержкой 1 ч.

Консолидация материалов происходит при температуре на 50–100 °С ниже температуры спекания SSN из микронных порошков. Высокая плотность связана с хорошей уплотняемостью при спекании, низкой степенью испарения оксидов и разложения Si₃N₄, а также равномерным распределением оксидов, вводимых в состав материала в небольшом количестве (3–5 % мас.). Материалы с добавкой 3–5 % мас. МҮА достигают плотности $\rho_{отн} = (98,4-99,0) \pm 0,2$ % («стандартный» SSN с добавкой 5 % МҮА имеет плотность $\rho_{отн} = 95,3 \pm 0,2$ %), что определяет их высокий уровень прочности при изгибе до $(690-730) \pm 10$ МПа и коэффициента трещиностойкости $K_{IC} = (6,9-7,4) \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}.

Тонкий слой фазы SiAlON, сформированный в процессе спекания, не оказывает существенного влияния на твердость ($HV = (22,2-23,0) \pm 0,2$ ГПа). Дополнительным преимуществом является также существенное снижение температуры спекания (1700 °С) по сравнению со спеканием «стандартных» SSN-материалов.

Одним из методов получения материалов из нитрида кремния является реакционное спекание (азотирование) (RBSN). С целью повышения уровня теплофизических и механи-

ческих свойств, а также термостойкости, в состав шихты добавляли карбид кремния и проводили азотирование материалов $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{Si}$.

Для получения опытных образцов использовали порошки состава: 35–40 % мас. Si_3N_4 , размером $d_{0,5}=12,4$ мкм; 40 % мас. SiC марки «M40»; 20–25 % мас. Si марки KP00, размером $d_{0,5}=1,5$ мкм. Для увеличения плотности спеченного материала в его состав вводят 1–5 % мас. оксидов, образующих на стадии спекания YAG, MA или MYA. Образцы спекали при температуре 1500–1700 °С, выдержка 1–4 ч., с использованием технологических засыпок $\text{BN}:\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3$, с последующим дополнительным спеканием при температуре 1800 °С, 30 мин.

На рисунке 9 представлена фрактограмма образца, содержащего 2 % мас. MYA. В процессе спекания путем кристаллизации из газовой фазы через жидкий кремний на зернах первичных карбида и нитрида кремния формируется и растет вторичный $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ в виде «нитевидных кристаллов», размером $d=0,5$ мкм и $h=2,0-2,5$ мкм.

Проведенные исследования по разработке технологии композиционных материалов $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiC}$ методом реакционного спекания (азотирования) и определение возможностей получения изделий сложной геометрической формы методом шликерного литья с последующим спеканием в атмосфере N_2 при температуре 1650 °С, 4 ч., позволили сделать следующие выводы:

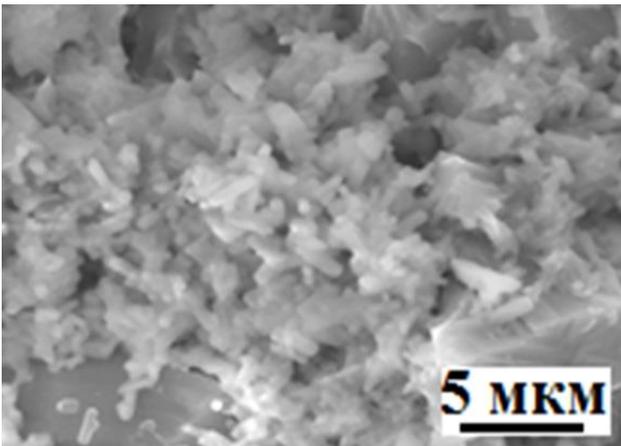


Рисунок 9 – Фрактограмма RBSN-материала

– получены материалы со следующим уровнем физико-механических свойств ($\rho=2,48\pm 0,02$ г/см³, $P=19,4\pm 0,5$ %, $\sigma_{\text{изг}}=180\pm 5$ МПа);

– применение технологических засыпок состава $\text{BN}:\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3$ повышает плотность при спекании и снижает общую пористость до $16,3\pm 0,3$ %;

– введение оксидов (5 % мас. MYA) и дополнительное спекание материалов при температуре 1800 °С позволяет консолидировать материал до значительной плотности – $\rho=3,0$ г/см³ при пористости 5–6 %, прочность полученных

материалов повышается до $\sigma_{\text{изг}}=255\pm 10$ МПа.

На основе проведенных исследований предложены научно-обоснованные параметры технологии спеченных материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{YAG}$ методом искрового плазменного спекания в установке SPS и определены их физико-механические свойства.

В качестве исходных компонентов использованы порошки Si_3N_4 «LC-12» и оксиды в соотношении YAG. Образцы спекали при температуре 1600–1620 °С (материал с добавкой 5 % мас. YAG) и 1560–1580 °С (материал с добавкой 10 % мас. YAG), что позволило достигнуть максимальных в данных условиях значений усадки и плотности спеченных материалов.

Рост вытянутых $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ зерен (рисунок 10) в результате $\alpha\rightarrow\beta$ фазового перехода способствует повышению механических свойств материала ($\sigma_{\text{изг}}=850\pm 15$ МПа при 10 % YAG). Высокий уровень свойств достигнут на материале, спеченном на 200 °С ниже температуры

спекания «стандартных» SSN-материалов. Однако, спекание в установке SPS не приводит к полному завершению $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода, что связано с высокой скоростью процесса спекания и делает целесообразным использование порошковых смесей, подготовленных методом соосаждения из растворов солей.

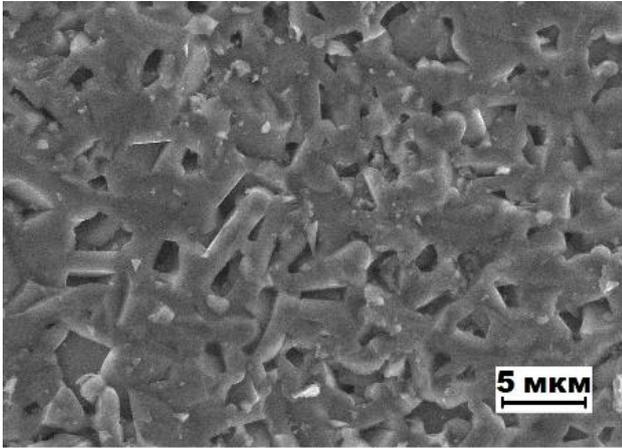


Рисунок 10 – Фрактограмма материала 90 % мас. Si_3N_4 + 5 % мас. YAG, спеченного SPS методом

Для изучения процесса горячего прессования ($T_{\text{сп}}=1700$ °С; $P=30$ МПа; $\tau=10$ мин.) в качестве спекающих добавок выбраны YAG и MYA. Для подготовки шихтовых композиций использовали следующие исходные порошки Si_3N_4 :

1) Ультрадисперсный порошок ($S_{\text{уд}}=60 \pm 10$ м²/г) фирмы «NEOMAT Co» – «УДП»;

2) Микронный порошок Si_3N_4 марки «LC-12» – «МКП»;

3) Смесевой состав – 47,5 % мас. «УДП» + 47,5 % мас. «МКП» + 5 % мас. YAG и 45 % мас. «УДП» + 45 % мас. «МКП» + 10 % мас. YAG – «УДП+МКП»;

4) Микронный порошок Si_3N_4 , полученный методом СВС – «СВС».

Максимальный уровень механических свойств ($\sigma_{\text{изг}}=950 \pm 20$ МПа и $K_{IC}=7,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}) достигнут на материале «УДП» с 10 % мас. YAG (таблица 8), однако, оптимальным с экономической и технологической точки зрения является материал «УДП+МКП» (при добавлении 10 % мас. YAG).

Низкий уровень свойств материала «СВС» (таблица 8) можно объяснить высоким содержанием в исходном составе низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (80 % об.), которая за короткое время выдержки при спекании не успевает полностью перейти в высокотемпературную $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ фазу.

Таблица 8 – Физико-механические свойства горячепрессованных материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MeO}$

	Материал Si_3N_4 с 5 % мас. MeO				Материал Si_3N_4 с 10 % мас. MeO			
	УДП	УДП+МКП	МКП	СВС	УДП	УДП+МКП	МКП	СВС
Относительная плотность $\rho_{\text{отн}} \pm 0,1$, г/см ³	99,6	99,5	99,3	99,1	99,7	99,7	99,5	99,3
Пористость $P \pm 0,1$, %	0,3	0,4	0,5	0,8	0,2	0,2	0,4	0,6
Коэффиц-т трещиностности $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	7,2	7,0	6,3	6,0	7,5	7,5	6,6	6,4
Прочность $\sigma_{\text{изг}} \pm 20$, МПа	870	860	730	710	950	920	800	750
Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа	19,6	19,8	20,0	20,4	17,5	18,0	17,9	18,3

Также изучены параметры уплотнения и свойства материалов на основе Si_3N_4 с активирующей добавкой YAG, полученных спеканием в камерах высокого давления газа (УНР). В качестве исходных взяты шихтовые порошки состава «УДП+МКП» с

10–15 % мас. YAG. УНР-спекание композитов проводили при давлении 4 ГПа и температуре 1500–1800 °С. Установлено, что оптимальной температурой является $T_{\text{сп}}=1600$ °С. Наилучшие характеристики ($\rho=3,19$ г/см³ и $HV=33,7$ ГПа) получены на образцах с высоким (15 % мас.) содержанием YAG.

Материалы, полученные методами SPS и УНР, спекаются при низких температурах (1600 °С) с высокой скоростью, что позволяет добиться незначительного роста зерен в процессе спекания и получить керамику с практически исходным (субмикронным) размером зерен.

С целью повышения показателя коэффициента трещиностойкости в состав Si₃N₄-материалов, получаемых горячим прессованием, вводили нитевидные кристаллы Si₃N_{4w}. В качестве исходной использовали шихтовую композицию на основе нитрида кремния – «МКП» с 10 % мас. YAG. Параметры горячего прессования: $T_{\text{сп}}=1700$ °С; $P=30$ МПа; $\tau=30$ мин. С увеличением содержания Si₃N_{4w} возрастают механические свойства материалов, несмотря на небольшое снижение плотности. При введении нитевидных кристаллов более 10 % об. увеличивается пористость материалов, что приводит к снижению уровня механических свойств (таблица 9). Наивысшие механические свойства композиционного HPSN ($T_{\text{сп}}=1750$ °С; $P=50$ МПа; $\tau=10$ мин.), достигнуты при армировании материала 20 % об. C_f (таблица 9).

Таблица 9 – Физико-механические свойства армированной керамики на основе Si₃N₄

Армирующие компоненты	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Прочность $\sigma_{\text{изг}} \pm 10$, МПа	Коэф-т трещин-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
4 % об. Si ₃ N _{4w}	3,20	1000	8,5	19,0
8 % об. Si ₃ N _{4w}	3,15	1100	9,0	18,0
16% об. Si ₃ N _{4w}	3,05	970	8,2	–
10 % об. C _f	3,14	830	7,5	–
20 % об. C _f	3,00	980	8,6	–

В пятой главе определены теплофизические, термомеханические, трибологические свойства, коррозионная и динамическая стойкость керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния. Проведены эксплуатационные испытания конструкционных керамических изделий на основе SiC и Si₃N₄.

Карбид кремния обладает наивысшей теплопроводностью среди ковалентных соединений, поэтому представляет интерес изучение коэффициента теплопроводности жидкофазно-спеченных SiC-материалов.

Уровень коэффициента теплопроводности LPSSiC-материалов значительно ниже, чем у SiSiC из-за их высокой пористости (до 5–7 %). Низкий уровень коэффициента теплопроводности оксидов, даже при незначительной их концентрации в составе карбидокремниевых материалов, также существенно уменьшает значения коэффициента теплопроводности.

сти. При введении 10 % мас. YAG коэффициент теплопроводности LPSSiC снижается до 85–90 Вт/(м·К) (при плотности материала $\rho=3,15$ г/см³ и пористости $\Pi=7,0$ %).

Более плотные материалы SiC–MYA с малой пористостью, полученные методом СРС, характеризуются повышенными значениями коэффициентов теплопроводности по сравнению со «стандартными» материалами системы SiC–YAG. При повышенной температуре коэффициент теплопроводности снижается до $\lambda^{1400^\circ\text{C}}=36$ Вт/(м·К) для материалов состава 95 % мас. SiC+5 % мас. MYA и $\lambda^{1400^\circ\text{C}}=27$ Вт/(м·К) для материалов состава 80 % мас. SiC+20 % мас. MYA.

Определение коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) керамических материалов на основе карбида кремния проводили в интервале температур 25–2000 °С. При комнатной температуре он составляет $4,35 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, при повышении температуры до 1871 °С значение КЛТР увеличивается до $5,79 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Значения высокотемпературной прочности керамики приведены в таблице 10. До 1000–1100 °С прочность практически не меняется, выше 1400 °С наблюдается резкое падение прочности при изгибе, что связано с разупрочнением оксидной фазы. Следует отметить, что при максимальной температуре эксплуатации (1500 °С) прочность при изгибе уменьшается на 40–45 %.

Спеченный Si₃N₄-материал, аналогично LPSSiC, проявляет значительную прочность до температуры 1400 °С, после чего ее уровень резко падает. Наивысший уровень прочности при изгибе LPSSiC-материалов до 1400 °С доказывает их более высокую жаропрочность по сравнению с SSN (таблица 10).

Таблица 10 – Высокотемпературная прочность при изгибе керамических материалов

Материал	Количество оксидов, % мас.	Прочность при изгибе при температуре, МПа			
		20 °С	1000 °С	1300 °С	1400 °С
LPSSiC	15	600±10	580±8	550±18	520±25
SSN	15	640±8	623±19	518±20	313±15
HPSN	10	729±24	720±10	584±11	378±23

В работе изучали коррозионную стойкость керамики в растворах кислот и солей и расплаве свинца. Показателем коррозионной стойкости служила потеря массы на единицу площади при взаимодействии с кислотами H₂SO₄(конц.), H₂SO₄(разб.) и солями Na₂SO₄(конц.), Na₂SO₄(р) в течение 120 ч. при температуре 100–150 °С.

Потеря массы материалов на основе карбида и нитрида кремния наблюдается при длительном воздействии на образцы концентрированными кислотой и солью. При испытаниях коррозионной стойкости в разбавленных 30 % водных растворах H₂SO₄ и Na₂SO₄ в течение 120 ч. потеря массы незначительная, не более 0,2 мг/см².

Наиболее стойкими к воздействию агрессивных реагентов являются карбидокремниевые материалы, при этом HPSiC в 2 и 20 раз более стойкий, чем HPSN при воздействии концентри-

рованных соли и кислоты. Стойкость HPSiC в 1,5 и 3 раза выше при воздействии Na_2SO_4 (конц.) и H_2SO_4 (конц.) по сравнению со стойкостью LPSSiC. Менее плотные RBSN-материалы показали самую низкую коррозионную стойкость. Потеря массы при химической коррозии (120 ч. воздействия H_2SO_4 (конц.) и Na_2SO_4 (конц.)) достигает 8,11 и 7,19 мг/см².

Стойкость образцов в расплаве Pb испытывали на макете центробежного насоса. Перекачиваемая среда – расплав свинца при температуре 465 °С. Число оборотов вала 3000–4000 об/мин. Макет насоса проработал 1000 ч. Вид образцов после испытаний на коррозионную стойкость показан на рисунке 11.

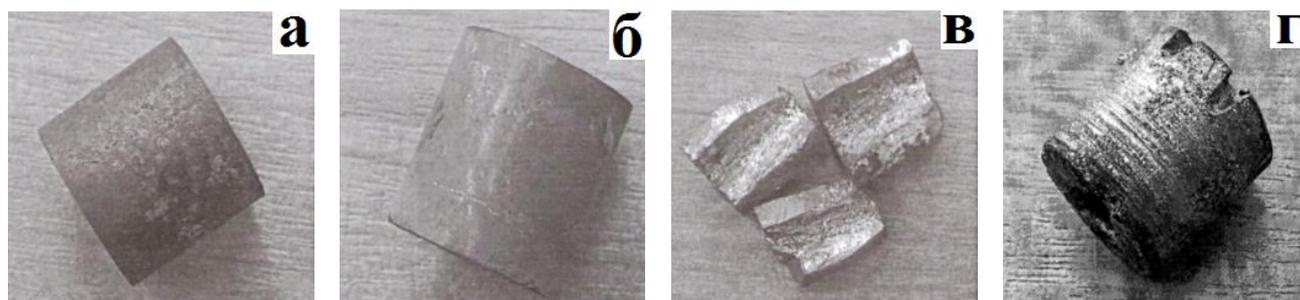


Рисунок 11 – Образцы керамических материалов после испытания коррозионной стойкости в расплаве свинца. LPSSiC (а); SSN (б); SiSiC (в); УУКМ (г)

Наиболее стойкими в расплаве свинца являются LPSSiC и SSN-материалы, не подверженные разрушению и коррозии (рисунок 11, а, б). Образец углерод–углеродного композиционного материала (УУКМ) имеет ямы, рытвины, следы значительной коррозии (рисунок 11, г). Образец SiSiC разрушился в процессе испытания (рисунок 11, в).

Испытания на трение проводили в Институте проблем машиноведения РАН (г. Санкт-Петербург) на экспериментальной установке в условиях торможения. Оценка коэффициента трения проведена на ряде керамических материалов при работе без смазочного материала в контакте керамика – металл и керамика – керамика. Результаты оценки трибологических свойств керамических материалов представлены в таблице 11.

Испытанные материалы SiSiC с добавкой 5–15 % мас. SiC_f обладают малым коэффициентом трения $f=0,095–0,13$ и малым износом при трении по стали Ст 45 (таблица 11).

Таблица 11 – Трибологические свойства керамических материалов

Испытываемый материал	Контактный материал	Коэффициент трения f_{cp}	Шероховатость R_z , мкм	Износ керамики I , мкм
LPSSiC	HPSN	0,49	2,254	3,180
SSN	HPSN	0,40	2,904	4,484
LPSSiC	ХВГ	0,30	1,117	2,614
SiSiC	Ст45	0,15	3,718	6,391
SiSiC+5% мас. SiC_f	Ст45	0,13	3,107	7,250
SiSiC+10% мас. SiC_f	Ст45	0,095	3,008	5,524
SiSiC+15% мас. SiC_f	Ст45	0,10	3,891	6,821

В работе определена пулестойкость керамических материалов с помощью косвенного метода определения времени задержки проникновения пули ($n_{пр}$) для SiSiC+SiC_f и LPSSiC-материалов. Испытания проводили в РЦИ СИЗ АО «НИИ Стали» (г. Москва).

Время задержки проникновения пули ($n_{пр}$) в керамику определяется как видом и свойствами керамики, так и свойствами ударника, а именно плотностью, твердостью формой и скоростью пули. Поэтому если проводить испытания керамических пластин в одинаковых условиях $n_{пр}$ условно можно считать показателем «броневых» свойств материала. В качестве стандартного ударника использовали бронебойно-зажигательные пули Б-32 калибра 7,62 мм. Источник поражения – снайперская винтовка Драгунова, расстояние 5 м, скорость пули 818±17 м/с. Косвенный метод определения пулестойкости керамики путем подсчета $n_{пр}$ хорошо согласуется с результатами измерения бронестойкости по ГОСТ Р 50744–95 и ГОСТ Р 51112–97 и может быть использован при оценке качества единичных керамических элементов.

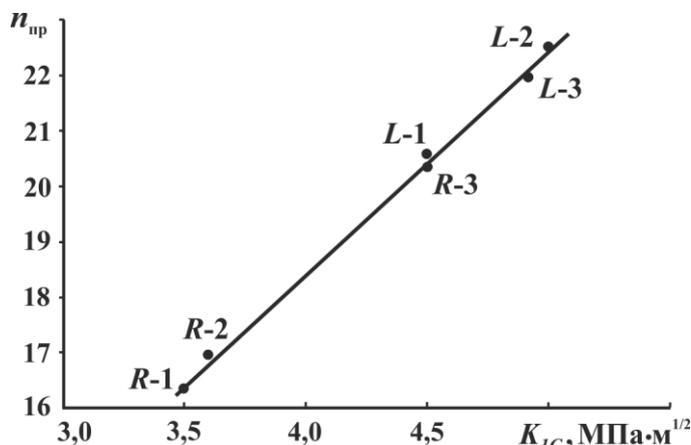


Рисунок 12 – Зависимость $n_{пр}$ от K_{IC} . R-1 – SiSiC; R-2 – SiSiC+4 % об. SiC_f; R-3 – SiSiC+12 % об. SiC_f; L-1 – LPSSiC+10 % мас. YAG; L-2 – LPSSiC+15 % мас. YAG; L-3 – LPSSiC+10 % мас. YAG (выдержка 4 ч.)

При введении в состав «стандартного» SiSiC (состав R-1, рисунок 12) до 12 % об. волокон (состав R-3) уровень свойств керамики (ρ , $\sigma_{изг}$ и HV) падает из-за повышения ее пористости, однако, значения K_{IC} увеличиваются. Показатель $n_{пр}$ для этого материала имеет максимальное значение ($n_{пр}=20,4\pm 0,2$). При дальнейшем повышении количества SiC_f до 16 % об. на механические свойства материала оказывает сильное влияние высокая пористость ($\Pi=12,6\pm 0,2$ %), что снижает значение коэффициента трещиностойкости ($K_{IC}=3,9\pm 0,1$ МПа·м^{1/2}) и, вероятнее всего, уровень $n_{пр}$. Аналогичная ситуация прослеживается и для LPSSiC-материалов (составы L-1, L-2 и L-3, рисунок 12).

Разработанные в данной диссертационной работе материалы подтверждены следующими нормативно-техническими документами: Технологический регламент ТР 14–726/29–2009 «Технологический регламент изготовления заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния»; Технические условия ТУ АДИ 577–2009 «Керамические изделия из спеченного карбида кремния» и Технологическая инструкция ТИ 8415–022–07529945–2007 «Изготовление заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния».

Из материалов на основе карбида и нитрида кремния изготовлены и прошли эксплуатационные испытания следующие изделия:

1) из жидкофазно-спеченного SiC с добавкой 5 % MYA изготовлены две партии изделий, размерами $d \times h=50 \times 50$ мм и $d \times h=100 \times 40$ мм (рисунок 13), применяемых в качестве керамических пуансонов для горячего прессования ферритов при температурах 1250–1380 °С в воздушной атмосфере. Испытания керамических пуансонов проводили в АО НИИ «Фер-

рит–Домен» (г. Санкт-Петербург). Керамические пуансоны выдержали 50 прессований при давлении до $P=50$ МПа;

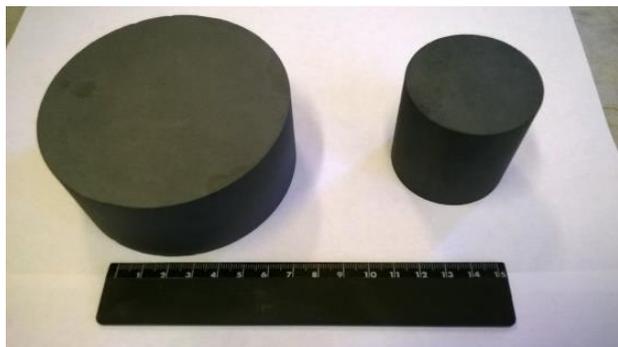


Рисунок 13 – Керамические пуансоны для горячего прессования



Рисунок 14 – Подшипниковый узел (вкладыш–втулка)



Рисунок 15 – Футерованный керамическими плитками барабан планетарной мельницы

2) на основе спеченного Si_3N_4 с добавкой 10 % мас. МҮА изготовлены подшипниковые узлы типа вкладыш – втулка (рисунок 14), которые испытаны в составе конструкции центробежного насоса на теплофизическом стенде. Перекачиваемая среда – свинец марки С00 ГОСТ 22861–77, температура 465 °С, число оборотов вала насоса 3000–4000 об/мин. Макет насоса проработал 1000 ч., при этом подшипниковый узел не имел видимых изъянов;

3) из материала 90 % мас. SiC+10 % мас. МҮА, спеченного с выдержкой 4 ч., изготовлены футеровочные элементы для защиты барабанов планетарной мельницы (рисунок 15). Измельчаемый материал – кварцевый крупнозернистый порошок, мелющие шары из диоксида циркония. Футеровочные пластины испытаны на стойкость к абразивному износу в ООО «Планетарные мельницы» (г. Санкт-Петербург) при центробежных перегрузках мельницы 30g, без видимого износа и разрушения. При повышении интенсивности работы мельницы (центробежные перегрузки мельницы – 42g) некоторые керамические пластины имели незначительные разрушения.

Заключение

1) На основе изучения закономерностей взаимодействия компонентов и спекания SiC и Si_3N_4 с двухкомпонентными добавками в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$, образующих на стадии спекания алюмоиттриевый гранат и магнезиальную шпинель, предложены научно обоснованные параметры технологии SiC-материалов, достигающих высокого уровня механических свойств: $\sigma_{\text{изг}}=470$ МПа, $K_{IC}=4,45$ МПа·м^{1/2} и $HV=20,9$ ГПа (для материала с добавкой YAG); $\sigma_{\text{изг}}=350$ МПа, $K_{IC}=3,90$ МПа·м^{1/2} и $HV=18,5$ ГПа (для материала с добавкой МА), а также Si_3N_4 -материалов, например, состава 80 % мас. Si_3N_4 +20 % мас. YAG со следующими свойствами: $\sigma_{\text{изг}}=510$ МПа, $K_{IC}=4,70$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,7$ ГПа. Исходя из полученных результатов разработана технологическая инструкция ТИ 8415–022–07529945–2007 «Изготовление заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния».

2) При изучении процесса смачивания карбидокремниевых материалов оксидным расплавом МҮА при температуре 1860 °С установлено, что угол смачивания составляет 5–7°, причем небольшого количества оксидов (10 % мас.) достаточно для заполнения всего объема пор. Предложенные параметры технологии материалов на основе SiC и Si₃N₄ с трехкомпонентной спекающей добавкой позволили снизить температуру спекания на 70–80 °С при одновременном повышении уровня механических свойств: $\sigma_{изг}=600$ МПа, $K_{IC}=5,5$ МПа·м^{1/2} и $HV=21,3$ ГПа (для материала на основе SiC); $\sigma_{изг}=540$ МПа, $K_{IC}=5,0$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,7$ ГПа (для материала на основе Si₃N₄). По результатам исследований разработаны технологические регламенты № 14–726/29–2009 «Технологический регламент изготовления заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния» и ТР 020956790.210–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков алюмоиттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ методом высокоскоростной закалки расплава, а также технические условия № ТУ АДИ 577–2009 «Керамические изделия из спеченного карбида кремния». Разработанная технология защищена патентом РФ № 2402507 «Керамический материал и способ его изготовления».

3) Исследование возможности получения спеченных нитридокремниевых материалов с добавкой наноразмерного порошка Si₃N₄ показало, что для достижения высокого уровня механических свойств ($\sigma_{изг}=600$ МПа, $K_{IC}=5,0$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,0$ ГПа) достаточным является формование заготовок при давлении 50 МПа и спекание при температуре 1700 °С.

4) На основе изучения закономерностей введения оксидов в материал на основе SiC и Si₃N₄ методом соосаждения из раствора солей установлено, что данный технологический прием позволяет наиболее полно гомогенизировать шихту, снизить содержание оксидов (до 3–5 % мас. МҮА) и уменьшить температуру жидкофазного спекания карбидокремниевых материалов до 1800 °С, нитридокремниевых материалов до 1700 °С. Спроектирована установка для получения опытного объема керамических шихтовых порошковых композиций SiC(Si₃N₄)–MeO методом соосаждения из раствора солей, производительностью 2 кг/ч шихтового порошка. Предложены научно обоснованные параметры технологии жидкофазно-спеченных материалов на основе карбида и нитрида кремния с высоким уровнем прочности и твердости: для LPSSiC-материала – $\sigma_{изг}=740$ МПа и $HV=20,4$ ГПа, для SSN-материала – $\sigma_{изг}=730$ МПа и $HV=22,2$ ГПа.

5) На основе исследования процессов спекания SiC- и Si₃N₄-материалов с оксидными активирующими добавками методами искрового плазменного спекания, горячего прессования и спекания в камерах высокого давления показано, что оптимальным количеством оксидов в составе материала является 3–5 % мас. YAG, снижение количества оксидов до 3 % мас. приводит к повышению уровня высокотемпературных свойств керамики ($\sigma_{изг}^{1400^{\circ}\text{C}} = 550 \pm 25$ МПа, для HPSiC-материала).

6) Предложены научно обоснованные параметры технологии и достигнут эффект увеличения значений коэффициента трещиностойкости при армировании структуры керамики до

8 % об. SiC_f (SiSiC -материалы), до 3 % об. и 8 % об. SiC_w (LPSSiC - и HPSiC -материалы), а также до 8 % об. Si_3N_{4w} и 20 % об. C_f (HPSN -материалы). Полученные горячепрессованные материалы на основе Si_3N_4 , армированные нитевидными кристаллами показали высокие уровни прочности ($\sigma_{\text{изг}} = 1100$ МПа) и коэффициента трещиностойкости ($K_{1C} = 9,0$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$).

7) Проведенные в диссертационной работе исследования теплофизических и высокотемпературных свойств жидкофазно-спеченных SiC -материалов (коэффициент теплопроводности $\lambda^{1400^\circ\text{C}} = 38$ Вт/(м \cdot К) для материалов состава 90 % мас. SiC +10 % мас. MgO и $\lambda^{1400^\circ\text{C}} = 27$ Вт/(м \cdot К) для материалов состава 80 % мас. SiC +20 % мас. MgO ; коэффициент линейного термического расширения $\alpha^{1871^\circ\text{C}} = 5,79 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$; высокотемпературная прочность $\sigma_{\text{изг}}^{1300^\circ\text{C}} = 550 \pm 18$ МПа, $\sigma_{\text{изг}}^{1400^\circ\text{C}} = 520 \pm 25$ МПа) в широком интервале температур позволили определить области их функционального применения. На основе жидкофазно-спеченного SiC с добавкой 10 % мас. MgO получены образцы, прошедшие успешные испытания в качестве пуансонов для горячего прессования ферритов при температуре 1250–1380 °С и давлении до 50 МПа.

8) При изучении коррозионной стойкости материалов на основе SiC и Si_3N_4 в растворах кислот и солей наиболее стойкими являются HPSiC и LPSSiC . Стойкими в расплаве свинца являются HPSN , HPSiC и SSN -материалы. Изготовленные в рамках работы детали подшипникового узла центробежного насоса из спеченного нитрида кремния, испытаны при работе в течение 3000 ч., скорость вращения ротора 3000–4000 об/мин, перекачиваемая среда – расплав Pb при температуре 465 °С. Подшипниковый узел не имел видимых разрушений, что позволило сделать вывод о высокой коррозионной стойкости материалов SSN при работе в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

9) Широкий спектр исследований трибологических свойств конструкционных материалов LPSSiC , SSN и $\text{SiSiC}+\text{SiC}_f$ при трении в паре керамика – металл и керамика – керамика позволил установить, что самым низким значением коэффициента трения обладают армированные волокнами карбидокремниевые материалы ($f \leq 0,1$), износ которых при контактном трении в 3–4 раза ниже, чем при трении LPSSiC по керамике, при абразивном трении минимальный износ у LPSSiC -материалов. На основании полученных данных износа при трении и механических свойств из материала 90 % мас. SiC + 10 % мас. MgO , спеченного с длительной высокотемпературной выдержкой (4 ч.), изготовлена партия футеровочных элементов для защиты барабанов планетарной мельницы. Проведены испытания на стойкость к абразивному износу при помоле кварцевого песка при центробежных перегрузках мельницы до 42g. После испытаний керамические материалы не имели видимого износа и существенных разрушений.

10) На основании определения времени задержки проникновения пули ($n_{\text{пр}}$) в керамику изучена пулестойкость единичных керамических элементов из жидкофазно-спеченного карбидокремниевое материала, установлена корреляционная зависимость параметра $n_{\text{пр}}$ от коэффициента трещиностойкости. Полученные результаты пулестойкости LPSSiC -материалов хорошо согласуются с оценкой броневой стойкости панелей, включающих керамические

плитки (класс бронестойкости Бр-5 по ГОСТ Р 50744-95). Приоритет научно-технических разработок в области создания конструкций панелей на основе керамических плиток защищен патентами РФ № 80935 «Бронепанель», № 97508 «Бронепанель», № 107339 «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)» и № 110831 «Защитная панель».

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному учителю и наставнику д.т.н., профессору И.Б. Пантелееву за свое становление как ученого, за постоянное внимание, всестороннюю поддержку и ценную помощь на всех этапах работы, к.т.н. В.Д. Чупову за научные советы и помощь в реализации экспериментальных исследований, Д.А. Трубину и А.В. Маеву за поддержку и помощь в реализации экспериментов, М.В. Томкович за поддержку и помощь в выполнении микроструктурных исследований, к.т.н. А.С. Лысенкову и к.т.н. Д.Д. Титову за поддержку и помощь в выполнении термических исследований и проведении высокотемпературных спеканий методом горячего прессования, д.т.н. Ю.А. Фадину за выполнение экспериментальных исследований трибологических свойств керамических материалов, д.х.н. А.А. Слободову за помощь в выполнении термодинамических расчетов, к.т.н. И.А. Беспалову за проведение испытаний пулестойкости керамики, сотрудникам и руководителю лаборатории д.т.н. В.Н. Чувильдееву за проведение спекания керамических образцов методом SPS. Также автор выражает благодарность коллегам и соавторам: д.т.н. С.С. Орданьяну, к.т.н. С.В. Вихману, к.т.н. Д.Д. Несмелову, к.х.н. О.А. Кожевникову, Д.П. Даниловичу.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Перевислов, С.Н. Получение высокоплотных материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 3. – С. 17–23.

2. Перевислов, С.Н. Свойства материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 4/5. – С. 2–7.

3. Перевислов, С.Н. Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнетитовой шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, М.В. Томкович // Вопросы материаловедения. – 2011. – № 1. – С. 123–129.

4. Перевислов, С.Н. Теплопроводность карбидокремниевых материалов / С.Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. – 2011. – № 2. – С. 73–79.

5. Перевислов, С.Н. Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC–Al₂O₃–Y₂O₃–MgO / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Орданьян, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 4/5. – С. 26–32.

6. Перевислов, С.Н. Измельчение порошков карбида кремния в планетарной мельнице / С.Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. – 2011. – Т.68, № 4. – С. 73–80.
7. Перевислов, С.Н. Свойства спеченных материалов на основе микропорошков карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Орданьян // Вопросы материаловедения. – 2012. – Т.69, № 1. – С. 38–43.
8. Перевислов, С.Н. Исследование структуры и прочностных свойств жидкофазно-спеченной карбидокремниевой керамики / С.Н. Перевислов // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 5. – С. 25–31.
9. Перевислов, С.Н. Реакционно-спеченные композиционные материалы на основе нитрида – карбида кремния / С.Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. – 2013. – Т. 74, № 2. – С. 45–52.
10. Перевислов, С.Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками / С.Н. Перевислов // Стекло и керамика. – 2013. – № 7. – С. 34–38.
11. Перевислов, С.Н. Жидкофазно-спеченные материалы на основе нитрида кремния с оксидными добавками в системе $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ / С.Н. Перевислов // Перспективные материалы. – 2013. – № 10. – С. 47–53.
12. Димитриенко, Ю.И. Моделирование микроструктурного разрушения и прочности керамических композитов на основе реакционно-связанного SiC / Ю.И. Димитриенко, С.В. Сборщиков, Ю.В. Беленовская, В.А. Анискович, С.Н. Перевислов // Наука и образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2013. – № 11. – С. 475–492.
13. Несмелов, Д.Д. Конструкционная керамика в системе $LaB_6-SiC-W_2B_5$ / Д.Д. Несмелов, С.С. Орданьян, С.Н. Перевислов // Вестник Нижегород. государств. ун-та им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2–2. – С. 102–106.
14. Перевислов, С.Н. Получение материалов на основе SiC и Si_3N_4 методом высокоимпульсного плазменного спекания / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов, М.В. Томкович // Вестник Нижегород. государств. ун-та им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2–2. – С. 107–114.
15. Перевислов, С.Н. Жидкофазно-спеченный карбид кремния: спекание, структура, механические свойства (обзор) / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 4/5. – С. 3–13.
16. Несмелов, Д.Д. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора и карбида кремния (обзор) / Д.Д. Несмелов, С.Н. Перевислов // Стекло и керамика. – 2014. – № 9. – С. 14–21.
17. Перевислов, С.Н. Влияние методов предварительного синтеза сложных оксидов на уплотняемость жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 7/8. – С. 30–36.
18. Перевислов, С.Н. Соосаждение оксидов из раствора солей на поверхность частиц карбида кремния / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман, О.А. Кожевников, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 9. – С. 9–16.

19. Перевислов, С.Н. Влияние методов подготовки оксидов на механические свойства жидкофазноспеченных карбидкремниевых материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 10. – С. 23–28.

20. Перевислов, С.Н. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si₃N₄ с наноразмерной составляющей / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Стекло и керамика. – 2016. – № 7. – С. 15–17.

21. Перевислов, С.Н. Влияние наноразмерных оксидных добавок на физико-механические свойства SiC-материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – № 11–12. – С. 7–12.

22. Несмелов, Д.Д. Осаждение эвтектической композиции Al₂O₃–ZrO₂ (Y₂O₃) на поверхность частиц SiC / Д.Д. Несмелов, О.А. Кожевников, С.С. Орданьян, С.Н. Перевислов // Стекло и керамика. – 2017. – № 2. – С. 9–14.

23. Перевислов, С.Н. Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 2. – С. 206–211.

24. Перевислов, С.Н. Повышение жаропрочности реакционно-спеченного карбида кремния / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2017. – № 3. – С. 9–14.

25. Перевислов, С.Н. Влияние добавки Si на микроструктуру и механические свойства горячепрессованного W₄C / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, С.В. Вихман // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 4. – С. 369–374.

26. Румянцев, И.А. Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И.А. Румянцев, С.Н. Перевислов // Новые огнеупоры. – 2017. – № 7. – С. 54–57.

27. Перевислов, С.Н. Ударопрочные керамические материалы на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, И.А. Беспалов // Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т. 43, № 15. – С. 73–78.

28. Перевислов, С.Н. Микроструктура и механические свойства LPSSiC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, А.П. Шевчик, М.В. Томкович // Новые огнеупоры. – 2017. – № 10. – С. 42–47.

29. 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 и др. // Материаловедение. – 2017. – № 12. – С. 32–36.

Статьи в сборниках

30. Перевислов, С.Н. Конструкционная керамика на основе нитрида кремния, используемая для получения подшипников качения / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Сб. трудов конф. молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2011. – С. 20–24.

31. Перевислов, С.Н. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы / С.Н. Перевислов, А.В. Маев // Сб. трудов конф. молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2011. – С. 25–29.

32. Перевислов, С.Н. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы / С.Н. Перевислов, А.В. Маев // Сб. научно-технических и информационных материалов ОАО «Научно-производственной корпорации «Уралвагонзавод». – 2012. – С. 307–312.

33. Чупов, В.Д. Развитие технологии конструкционных керамических материалов в ОАО «ЦНИИМ» / В.Д. Чупов, А.Ю. Тимофеев, С.Н. Перевислов, А.В. Маев, Д.А. Трубин // Сб. «ЦНИИМ 100 лет на благе России». – 2012. – С. 219–222.

34. Перевислов, С.Н. Керамические броневые материалы на основе карбида кремния и карбида бора производства ОАО «ЦНИИМ» / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2014. – № 9–10. – С. 110–116.

35. Перевислов, С.Н. Жидкофазно-спеченные керамические материалы на основе V_4C / С.Н. Перевислов // Вестник «ХПИ». Серия: Химия, химическая технология и экология. – 2014. – Т. 1095, № 53. – С. 84–88.

36. Несмелов, Д.Д. Совместный синтез и реакционное спекание карбидов бора и кремния / Д.Д. Несмелов, С.С. Орданьян, С.Н. Перевислов // Сб. материалов Второй Всероссийской молодежной научно-технич. конф. с международным участием «Инновации в материаловедении». ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. – 2015. – С. 323–325.

37. Нечаева, М.В. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида кремния и карбида бора / М.В. Нечаева, С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Сб. материалов VI Международной конф. «Деформ. и разруш. матер. и наноматер.», 10–13 ноября 2015 г. – 2015. – С. 609–610.

38. Перевислов, С.Н. Армированные керамические композиционные материалы на основе ковалентных соединений карбида и нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.С. Слабов, А.С. Лысенков, С.В. Вихман // Сб. научно-практической конф. «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники», 18 декабря 2015 г. – 2015. – Ч. 2. – С. 26–39.

Патенты РФ

39. Патент на полезную модель «Бронепанель» № 80935 / В.Д. Чупов, С.Н. Перевислов // Приоритет от 15 октября 2008 г. – 2008. – 5 с.

40. Патент на полезную модель «Бронепанель» № 97508 / С.Н. Перевислов, А.В. Маев, А.Ю. Тимофеев, В.Д. Чупов и др. // Приоритет от 10 сентября 2010 г. – 2009. – 5 с.

41. Патент РФ № 2402507, МПК7 В35/565, С04. Керамический материал и способ его изготовления / В.Д. Чупов, С.Н. Перевислов // Заявл. 27.12.2009; Опубл. 27.10.2010. – Бюл. № 8. 2010. – 6 с.

42. Патент на полезную модель «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)» № 107339 / А.В. Анисимов, В.Е. Бахарева, А.А. Чурикова, В.Н. Симина, Д.В. Цуканов, В.Д. Чупов, С.Н. Перевислов // Приоритет от 07 февраля 2011 г. – 2011. – 4 с.

43. Патент на полезную модель «Защитная панель» № 110831 / В.Е. Бахарева, А.А. Чурикова, В.Н. Симина, Д.В. Цуканов, В.Д. Чупов, С.Н. Перевислов // Заявл. 20.07.2011; Опубл. 27 ноября 2011 г. – 2011. – 4 с.

