

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

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

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение	7
1 Аналитический обзор	18
1.1 Карбид кремния	18
1.1.1 Кристаллическая структура карбида кремния	19
1.1.2 Термодинамические свойства карбида кремния	22
1.1.3 Свойства чистого карбида кремния	23
1.1.4 Получение и свойства различных видов карбидокремниевых материалов	24
1.1.4.1 Керамически-связанный карбид кремния (CSiC)	24
1.1.4.2 Рекристаллизованный карбид кремния (RSiC)	25
1.1.4.3 Реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC)	26
1.1.4.4 Силицированный карбид кремния (SiSiC)	27
1.1.4.5 Спеченный карбид кремния: твердофазно-спеченный карбид кремния (SSiC) и жидкофазно-спеченный карбид кремния (LPSSiC)	28
1.1.5 Методы уплотнения карбида кремния	31
1.1.5.1 Свободное спекание карбида кремния (без приложения давления)	32
1.1.5.2 Горячепрессованный карбид кремния (HPSiC)	33
1.1.5.3 Метод горячего изостатического прессования карбида кремния (HIPSiC)	34
1.1.5.4 Газофазное спекание карбида кремния (GPSSiC)	34
1.1.5.5 Получение карбида кремния воздействием сверхвысокого давления (UHPSiC)	37
1.1.5.6 Получение материалов искровым спеканием на установке SPS	37
1.1.6 Свободное жидкофазное спекание карбида кремния	40
1.1.6.1 Спекорящие добавки	40
1.1.6.2 Механизм жидкофазного спекания	42
1.1.6.3 Влияние оксидной пленки на поверхности частиц карбида кремния	43
1.1.6.4 Аморфные пленки в жидкофазно-спеченном карбиде кремния	44
1.1.6.5 Возможные реакции разложения в системе SiC–Y ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃	44
1.1.6.6 Микроструктура LPSSiC-материалов	46
1.1.6.7 Взаимосвязь микроструктура-свойства LPSSiC-материалов	50
1.1.6.8 Применение LPSSiC-материалов	55
1.2 Нитрид кремния	56
1.2.1 Получение и свойства различных видов нитридокремниевых материалов	59
1.2.1.1 Реакционно-связанные нитридокремниевые материалы (RBSN)	60

1.2.1.2 Горячепрессованные нитридокремниевые материалы (HPSN)	61
1.2.1.3 Свободно-спеченные нитридокремниевые материалы	62
1.2.1.4 Нитрид кремния, получаемый методом химического осаждения (GPSN)	64
1.2.2 Области применения нитридокремниевой керамики	64
Выводы по аналитическому обзору	64
2 Характеристика исходных материалов и методика эксперимента	66
2.1 Характеристика исходных материалов	66
2.2 Методика эксперимента	68
2.2.1 Определение размера частиц методом лазерной дифракции	68
2.2.2 Рентгенофазовый анализ	68
2.2.3 Микроскопические и металлографические исследования	68
2.2.4 Определение плотности и пористости материала	69
2.2.5 Определение линейной усадки	69
2.2.6 Определение потери массы образцов при спекании	69
2.2.7 Определение модуля упругости	69
2.2.8 Определение предела прочности при поперечном изгибе и сжатии	70
2.2.9 Определение коэффициента трещиностойкости	70
2.2.10 Определение микротвердости и твердости по Виккерсу	70
2.2.11 Определение температурной зависимости предела прочности при изгибе	70
2.2.12 Определение параметров смачивания твердой фазы	71
2.1.13 Дифференциально-термический анализ	71
2.1.14 Исследование процесса линейной усадки при спекании	71
2.2.15 Определение коэффициента теплопроводности	72
2.2.16 Определение коэффициента трения	72
3 Материалы на основе карбида кремния с оксидными активирующими добавками	72
3.1 Термодинамический анализ химических реакций	73
3.1.1 Термодинамический анализ системы SiC–MeO	74
3.2 Жидкофазное спекание SiC с оксидными добавками алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели	79
3.2.1 Метод получения и выбор компонентов для жидкофазного спекания	81
3.2.2 Свойства жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов	83
3.3 Жидкофазно-спеченные карбидокремниевые материалы на основе SiC, измельченного в планетарной мельнице	89

3.3.1 Измельчение порошков карбида кремния в планетарной мельнице	89
3.3.2 Получение LPSSiC-материалов из порошка карбида кремния, измельченного в планетарной мельнице	96
3.4 Струйное измельчение порошка карбида кремния	98
3.4.1 Получение LPSSiC-материалов из порошка карбида кремния измельченного в струйной мельнице	101
3.4.2 Обобщение результатов исследований по измельчению порошка SiC разными методами	102
3.5 Изучение механизма спекания карбида кремния с оксидами	104
3.6 Изучение смачиваемости карбида кремния оксидным расплавом	107
3.7 Жидкофазное спекание материалов в системе SiC-(MgO-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃)	112
3.7.1 Определение усадки при спекании материалов в системе SiC-(MgO-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃)	114
3.7.2 Спекание высокоплотных материалов на основе SiC с добавкой MYA	117
3.7.3 Механические свойства материалов на основе SiC с добавкой MYA	122
3.8 Спекание LPSSiC-материала с наноразмерной оксидной составляющей	127
3.9 Методы подготовки оксидных материалов	133
3.9.1 Предварительный синтез оксидных композиций в высокотемпературной печи	134
3.9.2 Синтез оксидных композиций методом высокоскоростной закалики расплава	138
3.9.3 Синтез оксидных композиций методом плазменного переплавления	144
3.10 Влияние предварительного синтеза оксидного порошка на механические свойства жидкофазно-спекенных материалов	146
3.11 Метод соосаждения оксидов из раствора солей на поверхность частиц карбида кремния	152
3.11.1 Подготовка шихтовых материалов и спекание керамических образцов	157
3.11.2 Изучение физико-механических свойств изучаемых материалов	160
3.12 Применение моделирования расчета упаковки частиц при формировании заготовок образцов	166

3.13	Керамические материалы системы SiC–YAG, полученные искровым плазменным спеканием (SPS)	170
3.14	Керамические материалы системы SiC–YAG, полученные методом горячего прессования	176
3.15	Методы повышения живучести конструкционных материалов	182
3.15.1	Эффект самоармирования структуры	183
3.15.2	Армирование структуры SiC–материала нитевидными кристаллами SiC _w	191
3.15.3	Армирование структуры SiC–материала волокнами карбида кремния	193
4	Материалы на основе нитрида кремния с оксидными активирующими добавками	199
4.1	Жидкофазное спекание материала на основе Si ₃ N ₄ с добавками алюмоиттриевого граната	199
4.2	Спекание SSN-материалов, содержащих наноразмерные шихтовые порошки в системе Si ₃ N ₄ –YAG	206
4.3	Изучение механизма спекания нитрида кремния с оксидами	215
4.4	Жидкофазное спекание материалов в системе Si ₃ N ₄ –MgO–Y ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃	218
4.5	Соосаждение оксидов из раствора солей как метод равномерного нанесения оксидов на поверхность частиц нитрида кремния	225
4.5.1	Подготовка и спекание керамических материалов	226
4.5.2	Исследование физико-механических свойств изучаемых материалов	227
4.6	Реакционно-спеченные материалы на основе Si ₃ N ₄	229
4.7	Керамические материалы на основе Si ₃ N ₄ , полученные методом SPS	236
4.8	Высокоплотные керамические материалы в системе Si ₃ N ₄ –MeO, полученные методом горячего прессования и спеканием в камерах высокого давления	240
4.9	Армированные Si ₃ N ₄ -материалы	245
5	Области применения конструкционных керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния	251
5.1	Высокотемпературные свойства материалов	251
5.1.1	Определение теплопроводности материалов на основе карбида кремния	252
5.1.2	Определение линейного термического расширения жидкофазно-спеченных SiC-материалов	258
5.1.3	Определение высокотемпературной прочности материалов на основе SiC и Si ₃ N ₄	258
5.2	Коррозионная стойкость материалов	260
5.2.1	Определение стойкости материалов на основе SiC и Si ₃ N ₄ в растворах кислот и щелочей	261
5.2.2	Определение стойкости в расплаве свинца	262
5.3	Трибологические свойства керамических материалов на основе SiC и Si ₃ N ₄	264

5.4 Динамическая стойкость керамических материалов	270
5.4.1 Косвенные методы определения пулестойкости	273
5.4.2 Корреляция механических свойств и пулестойкости керамики на основе карбида кремния	276
5.5 Эксплуатационные испытания конструкционных изделий на основе карбида и нитрида кремния	278
5.6 Технологические рекомендации получения изделий на основе SiC и Si ₃ N ₄	283
Заключение	285
Список сокращений и условных обозначений	288
Используемая литература	290
ПРИЛОЖЕНИЯ	330

ВВЕДЕНИЕ

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 КТР, 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 в теплонагруженных, динамически устойчивых и агрессивных средах 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.). Общим объемом 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.

Реакционно-спеченный карбид кремния выпускается в полупромышленном масштабе на предприятиях АО «ЦНИИМ» и ООО «Вириал» общим объемом 30–35 т/год. Получаемые материалы характеризуются высокой хрупкостью и низкими механическими и высокотемпературными свойствами. Жидкофазное спекание материалов на основе SiC и Si₃N₄ с оксидными активирующими добавками повышает механические свойства и жаропрочность изделий. За рубежом стандартные жидкофазно-спеченные материалы на основе SiC и Si₃N₄ содержат 10–15 % мас. добавок 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 футеровочных материалах), высокотемпературостойкие, износо- и коррозионностойкие изделия (детали пресс-оснастки для горячего прессования, узлы трения и футеровочные материалы) с повышенным комплексом механических и эксплуатационных свойств, приближающимся по уровню 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 спекание 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, выявление 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 том числе рамках НИР № 10.2525.2014/К в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности по теме «Создание жаропроч-

ных 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

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. Анализ научно-технической и патентной литературы, содержащей сведения о составе, получении, свойствах и областях применения карбидокремниевых и нитридокремниевых материалов.

2. 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).

3. Изучение стадий жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидами, а также процесса смачивания оксидным расплавом карбидокремниевых материалов.

4. 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.

5. 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).

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

7. Получение и анализ свойств материалов на основе SiC и Si₃N₄ с оксидами, введенными в состав основного порошка растворным перемешиванием компонентов – методом соосаждения из растворов солей.

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

9. 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 и Al₂O₃ до температур 2300, 2800 и 2200 К, соответственно, что выше или соизмеримо с температурой спекания стандартных жидкофазно-спеченных материалов с добавкой алюмоиттриевого граната (YAG) – 1930±10 °С.

2. Изучен процесс смачивания карбидокремниевых материалов оксидным расплавом в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ (MYA) при температуре 1860 °С, установлено, что угол смачивания составляет Θ=5–7°, 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 субмик-

ронных и наноразмерных оксидов, что приводит к улучшению гомогенизации порошковой шихты $\text{SiC}(\text{Si}_3\text{N}_4)\text{--MeO}$, снижению общего содержания оксидов (до 5 % мас.) и температуры спекания керамики (на 30–40 °С) при достижении высокого уровня физико-механических свойств: $\rho_{\text{отн}} = 99,1 \pm 0,1$ %; $\sigma_{\text{изг}} = 700 \pm 15$ МПа; $K_{IC} = 5,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 80 % мас. SiC + 20 % мас. МҮА) и $\rho_{\text{отн}} = 99,2 \pm 0,1$ %; $\sigma_{\text{изг}} = 600 \pm 15$ МПа; $K_{IC} = 5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 85 % мас. SiC + 15 % мас. МҮА).

4. Разработаны принципы получения и проведен анализ свойств материалов на основе SiC и Si₃N₄ с оксидами, введенными в состав раствором перемешиванием компонентов, методом соосаждения из раствора солей. Показано, что данная гомогенизация позволяет снизить содержание оксидов до 3–5 % мас. МҮА и температуру жидкофазного спекания SiC-материалов до 1800 °С при условии сохранения высокого уровня механических свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 740 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 5,3 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала 80 % мас. SiC + 20 % мас. МҮА).

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

6. Показаны закономерности и изучены свойства материалов на основе SiC и Si₃N₄, полученных методами искрового плазменного спекания, горячего прессования и спекания в камерах высокого давления. Наивысший уровень механических свойств достигнут на горячепрессованных материалах: $\sigma_{\text{изг}} = 650 \pm 10$ 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 $\sigma_{\text{изг}} = 800 \pm 20$ МПа; $K_{IC} = 6,6 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 17,9 \pm 0,2$ ГПа (для материала 90 % мас. Si₃N₄ + 10 % мас. YAG).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Изучены закономерности взаимодействия карбида кремния с оксидами в системах Y₂O₃–Al₂O₃ и MgO–Al₂O₃, 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–Y₂O₃–Al₂O₃ с температурой плавления 1775 °С, что позволяет снизить температуру спекания SiC-материалов и значительно повысить уровень механических свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 600,0$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 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 $\text{SiC}(\text{Si}_3\text{N}_4)\text{--MeO}$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 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 $\text{BN}:\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3$) и дополнительной высокотемпературной термообработки (при 1800 °С, 30 мин.) на физико-механические свойства реакционно-спеченных (азотированных) композиционных материалов на основе нитрида-карбида кремния ($\rho = 3,0 \text{ г/см}^3$, $\Pi = 5\text{--}6 \%$, $\sigma_{\text{изг}}=255\pm 10 \text{ МПа}$). Минимизация содержания оксидов и кремния в спеченном материале способствуют 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: $\sigma_{\text{изг}}^{20^\circ\text{C}}=650\pm 10 \text{ МПа}$; $K_{IC}=6,8\pm 0,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$; $HV=25,6\pm 0,2 \text{ ГПа}$; $\sigma_{\text{изг}}^{1400^\circ\text{C}}=540\pm 30 \text{ МПа}$. Проведен комплекс исследований по анализу структуры и физико-механических свойств материалов $\text{SiC}(\text{Si}_3\text{N}_4)\text{--YAG}$, 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}. 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: ЛКТР ($\alpha = 5,79 \cdot 10^{-6}$ 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. МҮА) – огнеупорная керамика; жаропрочность ($\sigma_{\text{изг}}^{1400^\circ\text{C}}=520\pm 25$ МПа, отмечено уменьшение уровня σ^t 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, оснащенный рентгеновским микроанализатором EDAX. Металлографические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе МЕЛ-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 определяли на установке, сконструированной НИИ ГИРИКОНД. Предел прочности при сжатии определяли на 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 dilatометре 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 °С) температуры эвтектического плавления оксидной добавки ($T_{\text{пл}} = 1775$ °С);

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., полу-

чая 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 удлиненными 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.

6) Методика определения динамической стойкости керамических материалов на основе SiC и Si₃N₄, 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 конференции «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 технологии 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») – 2017; третьем междисциплинарном 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

1 Аналитический обзор

1.1 Карбид кремния

Карбид кремния впервые получен Берцелиусом (J.J. Berzelius) в 1824 г. и, в дальнейшем, использовался в лабораторных экспериментах Деспретсом (С.М. Despretz), Шютценбергером (P. Schuetzenberger) и Муассаном (H. Moissan). После изобретения Ковлесом (А.Н. Cowles) в 1885 г. способа электрической плавки в печи, получил развитие метод Ачесона. Применение метода Ачесона с 1891 г. позволило организовать крупномасштабное производство порошка карбида кремния [1].

Сегодня карбид кремния в крупных объемах производится в Китае, в Украине, в России на АО «Волжский абразивный завод». В Европе крупнейшими являются предприятия: ESK Ceramics, Saint-Gobain, HC Starck и др. Процесс производства порошка карбида кремния по методу Ачесона включает в себя взаимодействие между особо чистым кварцем ($\geq 99,5\%$ SiO_2) и нефтяным коксом в электрических печах в интервале температур 1600–2500 °С, в соответствии с реакцией:



В процессе синтеза карбида кремния по методу Ачесона формируются кристаллы SiC, которые в дальнейшем измельчают и очищают с целью получения химически чистого порошка SiC разного гранулометрического состава.

Существует ряд других методов производства карбида кремния:

1) карботермическое восстановление диоксида кремния, производящее чистые сверхтонкие кристаллы β -SiC для полупроводниковой промышленности. Позже процесс модифицирован для получения порошка β -SiC [2, 3];

2) получение волокон α -SiC при взаимодействии кремния, углерода и порошка β -SiC микронных размеров при температуре 1900–2100 °С;

3) примеси алюминия и бора используют как активирующие добавки при производстве пластинчатых кристаллов SiC. Алюминий усиливает рост карбида кремния в направлении {0001} и замедляет рост кристаллов перпендикулярно направлению {0001}. Бор, наоборот, усиливает рост кристаллов перпендикулярно направлению {0001} [4]. Так, например, волокна карбида кремния (SiC_f) производства компании «Millenium Materials», содержат 0,04–0,45 % мас. Al, 0,4–0,8 % мас. В и Ni (каждый), 0,3–3,6 % мас. Si [5], причем большинство примесей присутствует на внешней поверхности волокон.

В 80–90 гг. XX в. в Китае, Японии, США и Европе разработаны методы синтеза нитевидных кристаллов [6] и волокон SiC [7] в полупромышленном масштабе.

Самосвязанный (реакционно-спеченный) карбид кремния с высоким содержанием основного компонента получен, начиная с конца 1960–х гг. XX в. В начале 1970–х гг. получен первый плотный (менее 2 % об. пористости) материал. В 1973 г. Прохазка (S. Prochazka) [8] получил твердофазно-спеченный материал (SSiC) высокой плотности на основе β -SiC, с использованием добавок бора и углерода при 2100 °С. Позднее в работе [9] отмечено, что порошки α -SiC также уплотняются в аналогичных условиях. В 1981 г. выдвинута идея легирования SiC спекающими добавками Al_2O_3 или AlN [10].

Метод жидкофазного спекания карбида кремния с оксидными добавками, предложен в 1982 г. Омори и др. (M. Omori et al.) [11], ими показано, что β -SiC спекается до плотного состояния при температуре 2100 °С без приложения давления. В качестве спекающих добавок использовали оксид иттрия и гидроксид алюминия, который при разложении образовывал оксид алюминия. Успешное жидкофазное спекание нитрида кремния со спекающими добавками в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ также привело в конце 1980–х гг. к положительным результатам и разработке большого класса материалов на основе α -SiC и β -SiC [12–17].

Авторы работы [18] успешно использовали в качестве жидкой фазы при спекании карбида кремния AlN с оксидом иттрия или оксидом алюминия. Позднее в работах [19, 20], показано, что карбид кремния, спеченный с добавками в системе Y_2O_3-AlN имеет ряд преимуществ, в частности, подавление реакции разложения при спекании в атмосфере избыточного давления азота. В настоящее время для жидкофазно-спеченного карбида кремния (LPSSiC) наиболее часто используемыми спекающими добавками являются композиции в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ и Y_2O_3-AlN .

1.1.1 Кристаллическая структура карбида кремния

Кристаллы SiC, полученные в процессе синтеза по методу Ачесона, представляют из себя ряд модификаций: гексагональную, тригональную и кубическую. Структура карбида кремния состоит из sp^3 гибридизаций атомных орбиталей, образующих тетраэдры с атомами Si или C в пространственном центре, окруженные четырьмя другими атомами [7]. Тетраэдры расположены таким образом, что углеродные атомы образуют закрытые упаковки параллельных слоев, а Si находится в отверстиях тетраэдра между слоями. Эти слои последовательно могут повторяться, например, ABC, ABC (структура типа – цинковая обманка) или AB, AB (структурой типа – вюрцита) с кубической или гексагональной плотной упаковкой. В соответствии с расположением в упаковке атомов кремния и углерода карбид кремния подразделяется на α -SiC и β -SiC. α -SiC обозначают структуру с гексагональной и тригональ-

ной плотной упаковкой, а β -SiC структуру с кубической упаковкой, которая соответствует структуре типа цинковой обманки. Упаковки одинаковых слоев различаются с точки зрения их расстояния друг относительно друга. Это одномерная форма полиморфизма названа политипностью. Различные политипы карбида кремния имеют схожие свойства при одинаковой плотности ($3,21 \text{ г/см}^3$). В настоящее время известно около 180 различных политипов карбида кремния.

Рамсделл (L.S. Ramsdell) ввел обозначения для различных политипов карбида кремния. Число в обозначении политипа указывает на количество слоев, буква – сингонию, например, С – кубическая сингония, Н – гексагональная, R – ромбоэдрическая [7]. Наиболее часто встречающимися политипами являются 3С, 2Н, 4Н, 6Н и 15R. Кубической формой карбида кремния (3С) является β -SiC, все гексагональные и ромбоэдрические политипы – α -SiC.

β -SiC традиционно называют «низкотемпературной модификацией» [7], метастабильной фазой при комнатной температуре, которая при повышенных температурах переходит в одну или несколько разнотипных форм α -SiC фазы. При температуре выше $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ β -SiC не существует [7]. Однако в работе [21] показано, что образование β -SiC не ограничивается низкими температурами, и фазу β -SiC не следует называть низкотемпературной модификацией карбида кремния. В работе [21] также показано, что кубический карбид кремния является неустойчивым при всех температурах.

Механизмы формирования и термодинамическая стабильность различных политипов до конца не изучены, они определяется температурой, количеством примесей, газовой атмосферой и процессом кинетического роста монокристаллов карбида кремния. В работе [22] 2Н-SiC политип стабилен ниже $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 3С – между 1400 и $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, 4Н – между 1600 и $2100 \text{ }^\circ\text{C}$, 6Н – выше $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ и 15R – выше $2200 \text{ }^\circ\text{C}$. Добавка до $0,4 \text{ \% мас. Al}$ стабилизирует 4Н-SiC политип, за счет замещения Si на Al в решетке SiC [23–25]. В работах показано, что α -SiC кристаллизуется в основном в виде 6Н политипа. При добавлении небольшого количества Al (менее $0,1 \text{ \% мас.}$) стабилизируется 15R политип, при большем количестве Al стабилизируется 4Н политип (рисунок 1).

В работе [21] опровергается утверждение, что существует связь между содержанием примесей и формированием структуры кристаллов SiC с добавками различного количества алюминия, выращенных при фиксированной температуре. В данном случае стабилизируется гексагональная кристаллическая структура карбида кремния [21]. При спекании в атмосфере N_2 стабилизируются 3С и 2Н политипы карбида кремния [26]. Фостер (D. Foster) в работе [27] получил карбид кремния разных политипов методом карботер-

мического синтеза нитрида кремния в присутствии жидкой фазы. Им обнаружено, что диффузия азота в 3С политип низкая (менее 1 % ат.), в то время как диффузия азота в 2Н политип высокая – до 14 % ат.

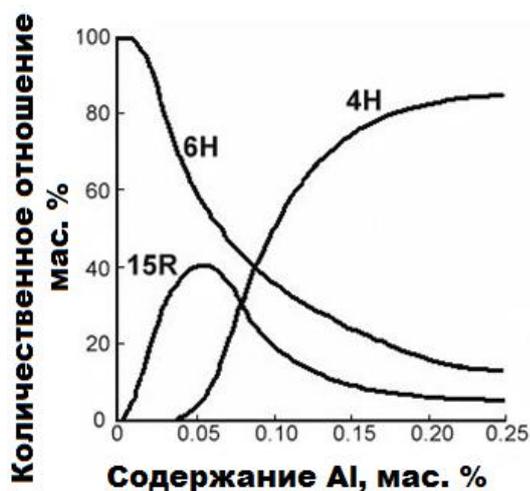


Рисунок 1 – Стабильность SiC политипов при введении Al [24, 25]

В процессе спекания порошка α -SiC со спекающими добавками формируется материал с микроструктурой гексагональной «правильной» формы зерен (рисунок 2,а). При спекании порошка β -SiC с добавками в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ формируется структура SiC-материала с «неправильной» формой зерен (большое количество вытянутых зерен). В процессе $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода SiC происходит усиленный рост зерен в направлении оси «X», что приводит к удлинению α -SiC-зерен и придает упрочнение материалу [4] (рисунок 2,б).

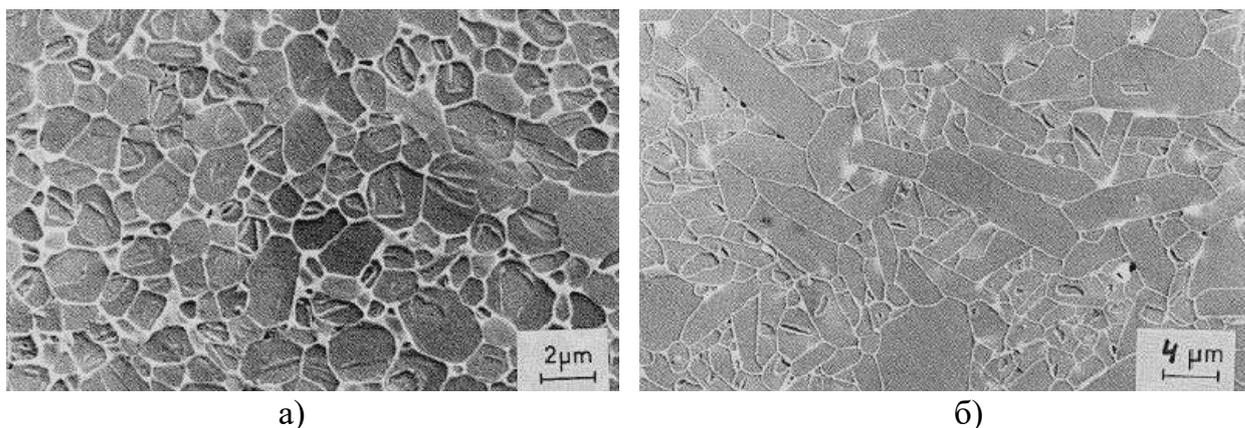


Рисунок 2 – Микроструктуры жидкофазно-спекенного карбида кремния [4], состоящие из округлых «правильных» зерен SiC (а) и вытянутых зерен SiC

В пределах одного зерна, может существовать разное число политипов, с дефектами упаковки между атомами [28, 29]. Свободные энергии различных политипов близки, что приводит к кристаллизации SiC в виде смеси метастабильных фаз. Поскольку кристаллические структуры различных политипов карбида кремния похожи, существуют перекрытия между брэгговскими отражениями от различных политипов, что значительно затрудняет точное их определение. В последние годы проведен ряд работ [30–35] по определению политипов карбида кремния в монокристалле в зависимости от дефектов кристаллической решетки, однако противоречивость результатов требует более глубокого изучения материала в этой области.

1.1.2 Термодинамические свойства карбида кремния

Для оценки возможности прохождения химических реакций образования карбида кремния или его взаимодействия с окружающей средой необходимо изучить термодинамические свойства SiC. Данные свойства детально исследованы в работе [36]. Результаты работ сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Термодинамические свойства карбида кремния

Карбид кремния	Температура, К	Энтропия S_{298}° , Дж/моль·град	Теплоемкость c_p , Дж/моль·град	Литературный источник
α -SiC	298	16,55	–	[37]
	973	–	1,13	[38]
	1773	–	1,47	[38]
β -SiC	298	16,63	–	[39]
	273	–	0,71	[40]
	473	–	0,92	
	1273	–	1,17	
	1673–2273	–	1,26	

Однако в ряде случаев различными исследователями получены термодинамические константы SiC, существенно отличающиеся друг от друга. Поэтому наиболее достоверные значения этих величин могут быть выбраны в результате сравнительного анализа литературных данных. Такой анализ показывает, что значения ΔH_{298}° лежат в сравнительно узкой области ($62,85 \pm 12,57$ кДж/моль). Полученные данные могут быть приняты для термодинамических расчетов.

С использованием представленных выше термодинамических констант для SiC, а также для свободных кремния и углерода в работе [41] проведен расчет изменения свободной энергии ΔF°_T и термодинамического потенциала ΔZ°_T для реакции образования карбида кремния из элементарных кремния и углерода $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$. Для интервала температур, в котором кремний находится в твердом состоянии (ниже 1683 К), расчет проводился по методу Темкина–Шварцмана, а для области существования жидкого кремния (1683–2800 К) с использованием уравнения, выведенного Смилтенсом (J. Smiltens). Результаты расчетов, выполненных в работах [39, 41], сведены в таблицу 2.

Следует отметить, что авторы работы [41] принимают $\Delta H_{298}^{\circ} = -62,85$ кДж/моль, а авторы работы [39] $\Delta H_{298}^{\circ} = -69,14$ кДж/моль, чем можно объяснить некоторые расхождения в результатах расчета.

Анализируя представленные в таблице 2 данные, можно сделать вывод, что образование SiC за счет взаимодействия с графитом твердого или жидкого кремния

возможно в термодинамическом отношении при температурах менее 3000 К. Причем вероятность протекания этой реакции возрастает по мере снижения температуры. Однако следует учитывать, что гетерогенные химические реакции определяются не только их термодинамической вероятностью, но и кинетическими факторами, лимитирующими скорость реакции. Поэтому образование SiC с заметной скоростью начинается при температуре 1150°C.

Таблица 2 – Изменение термодинамического потенциала реакции образования SiC

Темп-ра, К	ΔZ°_T , кДж/моль		Примечание	Темп-ра, К	ΔZ°_T , кДж/моль		Примечание
	[42]	[41]			[42]	[41]	
298	-64,07	-59,92	Область существования твёрдого кремния	1800	-52,04	-45,25	Область существования жидкого кремния
500	-65,11	-58,24		2000	-48,35	-38,88	
700	-63,60	-56,15		2200	-37,29	-31,05	
900	-62,10	-54,05		2400	-30,00	-24,76	
1100	-61,34	-52,38		2600	-22,79	-18,23	
1300	-59,08	-50,28		2800	-15,67	-11,23	
1500	-57,57	-48,60		3000	-8,63	-	
1683	-58,62	-46,72					

1.1.3 Свойства чистого карбида кремния

Карбид кремния, является высокотемпературным конструкционным материалом, имеющим ряд преимуществ, таких как высокая температура плавления, низкая плотность, высокий уровень модуля упругости и прочности, хорошее сопротивление ползучести, стойкость к окислению и износу. Эти свойства делают SiC подходящим для использования его в качестве материала деталей газовых турбин, поршневых двигателей и теплообменников, а также для изготовления несущих компонентов, работающих при температурах до 1500 °С. Большим недостатком SiC является низкая вязкость разрушения (обычно 2–3 МПа·м^{1/2} для плотного (силицированного) SiC-материала) [43]. Широкое распространение в промышленности SiC получил благодаря своей высокой твердости – 20–27 ГПа.

По данным диаграммы состояния Si–C карбид кремния не имеет конгруэнтной точки плавления. В закрытой системе при давлении 1 бар SiC разлагается при температуре 2830 ± 40 °С на графит и жидкий Si. В открытой системе карбид кремния разлагается при температуре около 2300 °С на газообразный кремний и остатки графита [1].

Карбид кремния является хорошим полупроводником, с шириной запрещенной зоной близкой к 3 эВ для гексагональной и 2,2 эВ для кубической структуры. В процессе синтеза в структуре карбида кремния возникают в небольших количествах (0,04–0,80 % мас.) донорные и акцепторные примеси. Даже в «особо чистом» порошке есть определенное количество примесей, например, порошок марки «UF15SiC» фирмы H.C. Starck (Германия) содержит: до 0,03 % мас. Al, 0,01 % мас. Ca и 0,05 % мас. Fe. Такое небольшое количество примесей, может оказывать негативное влияние на ширину запрещенной зоны материала, спеченного из этого порошка, а также на электрические свойства. Также на частицах карбида кремния присутствует слой оксида SiO₂. В зависимости от размера и площади поверхности частиц карбида кремния можно примерно определить количество SiO₂. Например, мелкозернистый ($d_{0,5} = 0,5$ мкм) порошок UF15SiC может содержать до 1,5 % мас. оксида кремния. Для технической промышленности порошки могут считаться «чистыми», однако, если речь идет о электронной промышленности, к определению «чистый» карбид кремния, следует подходить гораздо более строго.

1.1.4 Получение и свойства различных видов карбидокремниевых материалов

Карбидокремниевые материалы могут быть получены с использованием спекающих добавок, для увеличения уплотнения частиц SiC, без изменения размеров конечного материала, либо с изменением размеров. Спекание также сопровождается ростом частиц и формированием прочного сцепления между соседними частицами, с целью образования монолитного материала. Карбидокремниевые материалы условно можно разделить на две группы: 1) Пористые материалы, к ним относятся – керамически-связанный карбид кремния (CSiC), рекристаллизованный карбид кремния (RSiC), реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC); 2) Плотные материалы из карбида кремния, включающие – силицированный (реакционно-спеченный) карбид кремния (SiSiC), твердофазно-спеченный карбид кремния (SSiC), жидкофазно-спеченный карбид кремния, горячепрессованный (HPSiC) и горяче изостатически прессованный карбид кремния (HIPSiC). Некоторые свойства этих материалов приведены в таблице 3.

1.1.4.1 Керамически-связанный карбид кремния (CSiC)

Керамически-связанным называют материал, зерна карбида кремния которого связаны оксидными или нитридными фазами, также зерна нитрида кремния могут быть связаны вторичным карбидом кремния. Пористость таких материалов может составлять до 20 % об. Основными компонентами в CSiC-материале являются грубые порошки карбида кремния, глина или оксиды (SiO₂ или Al₂O₃). Керамически-связанный карбид кремния

используют в качестве кирпичей в огнеупорных печах, а также абразивных дисков. Нитрид кремния связанный карбидом кремния, спекают при температуре 1400 °С в атмосфере N₂ (пример микроструктуры такого материала приведен на рисунке 3). При спекании в атмосфере воздуха нитрид кремния переходит в оксинитрид кремния, который в CSiC-материале с добавкой Al₂O₃ образует сиалон, связанный с SiC [1].

Таблица 3 – Физическо-механические свойства разных материалов на основе карбида кремния [1]

Материалы на основе SiC	Плотность ρ , г/см ³	Пористость P , %	Модуль упругости $E_{упр}$, ГПа	Теплопроводность при 600°С λ , Вт/(м·К)	Прочность при 20°С $\sigma_{изг}$, МПа	Прочность при 1400°С $\sigma_{изг}$, МПа
Керамически-связанный SiC (CSiC)	2,55	20	100	16	30	20
Рекристаллизованный SiC (RSiC)	2,60	20	250	28	100	100
Реакционно-связанный SiC (RBSiC)	2,60	20	250	25	250	250
Силицированный SiC (SiSiC)	3,05	< 1	300	60	300	150
Твердофазно-спеченный SiC (SSiC)	3,15	< 2	410	50	430	450
Жидкофазно-спеченный SiC (LPSSiC)	3,21	< 2	420	50	450	350
Горячепрессованный SiC (HPSiC)	3,20	0	450	55	640	650
Горяче изостатически прессованный SiC (HIPSiC)	3,21	0	450	75	640	610

1.1.4.2 Рекристаллизованный карбид кремния (RSiC)

Рекристаллизованный карбид кремния получают свободным спеканием крупнодисперсного порошка SiC в вакууме при температуре 2500 °С [44], при который происходит испарение и последующая конденсация карбида кремния [45, 46]. Материал RSiC представляет из себя пористый (около 20 % об. пористости) карбид кремния в котором наиболее полно реализуются специфические свойства карбида кремния, такие как высокая химическая стойкость и жаропрочность при относительно низкой плотности (~2,4÷2,5 г/см³) [47–49]. Рекристаллизованный карбид кремния является материалом высокой чистоты, он характеризуется только транскристаллитным разрушением, что приводит к высокому коэффициенту трещиностойкости. Микроструктура такого материала представлена на рисунке 4.

В работе [50] описан процесс получения рекристаллизованного карбида кремния для длительного циклического использования при высоких температурах (до 1650 °С). Материал характеризуется плотностью 2,70÷2,77 г/см³, пористостью 13÷16 % и прочностью

при изгибе до 100 МПа. Получить методом рекристаллизации изделия из SiC с плотностью, близкой к теоретической, невозможно. Снижение пористости данного класса материала можно достичь путем дополнительного процесса уплотнения за счет многократной пропитки заготовок растворами поликарбосиланов и поливинилсиланами с последующей карбонизацией и образованием вторичного карбида кремния в порах материала [51], аналогичным методом производят «бескерновые» волокна карбида кремния.

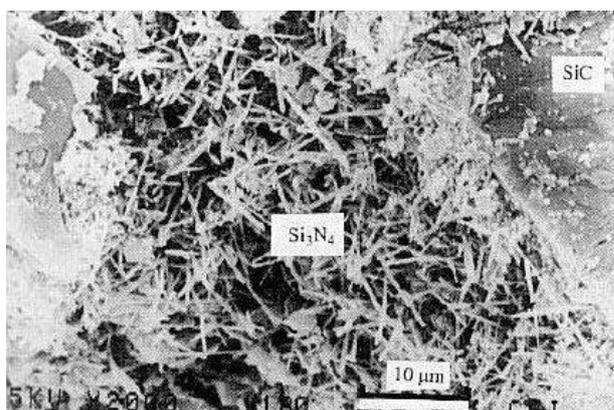


Рисунок 3 – Микроструктура материала на основе нитрида кремния связанного карбидом кремния (CSiC) [1]

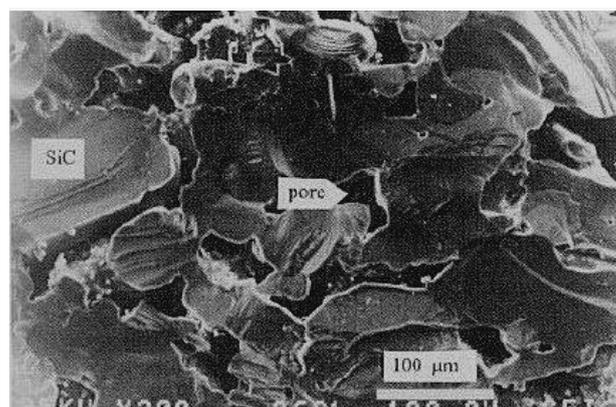


Рисунок 4 – Микроструктура рекристаллизованного карбидокремниевого материала [36]

Основным применением изделий из RSiC с повышенной плотностью является фарфоровая промышленность. Садочные термостойкие элементы для печей – стопки, плиты, капсулы, трубы роликового пода позволяют успешно эксплуатировать их при температурах до 1600 °С [52].

Рекристаллизованный SiC с покрытием из Si₃N₄ или на связке из Si₃N₄ широко используется в качестве футеровки алюминиевых электролизеров, поскольку обладает более высокой стойкостью к окислению при воздействии жидкого алюминия и криолит-глиноземного расплава по сравнению с углеродистыми огнеупорами. Широкое распространение получили карбидокремниевые нагреватели из SiC, применяемые в электрических печах сопротивления, имеющих рабочие температуры до 1400 °С. Для длительной работы нагревателей в окислительной атмосфере необходимо добиваться высокой плотности при содержании основной фазы (SiC) близкой к 100 %.

1.1.4.3 Реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC)

Синтез RBSiC-материалов включает в себя формование заготовок из смеси частиц SiC ($d_{0,5} = 5-10$ мкм) и углерода. Пористые заготовки пропитывают жидким Si, при тем-

пературе 1500–1600 °С (выше температуры плавления Si), в результате синтез проходит в соответствии с реакцией:



Спекание происходит за счет осаждения образовавшегося вторичного карбида кремния (SiC^{II}), который склеивает зерна первичного карбида кремния (SiC^{I}). Микроструктура RBSiC характеризуется наличием зерен SiC^{I} покрытых фазой SiC^{II} , с сетью остаточного кремния [53–57]. Количество кремния, необходимое для получения SiC^{II} строго рассчитывается по формуле (2), не беря в расчет заполнения пор. В процессе спекания RBSiC-материалов чаще всего используют следующее соотношение компонентов – 90 % об. SiC и 10 % об. Si. Остаточный Si снижает высокотемпературные свойства (температура эксплуатации изделий не выше 1200 °С), поэтому часто в состав кремния вводят легирующие добавки, такие как 2 % Mo. Образующийся MoSi_2 более химически стабилен при повышенных температурах. RBSiC-материалы имеют высокую пористость до 20 % об. Преимуществом таких материалов является практически полное отсутствие усадки, что позволяет получать изделия различной конфигурации и сложности. Чаще всего метод реакционного связывания используют при производстве крупногабаритных изделий из карбида кремния (RBSiC) и нитрида кремния (RBSN).

1.1.4.4 Силицированный карбид кремния (SiSiC)

Этот метод похож на метод RBSiC, кроме того, что избыток кремния проникает в заготовку, реагирует с углеродом с образованием SiC^{II} и заполняет все поры [58–65]. Микроструктура такого материала представлена на рисунке 5.

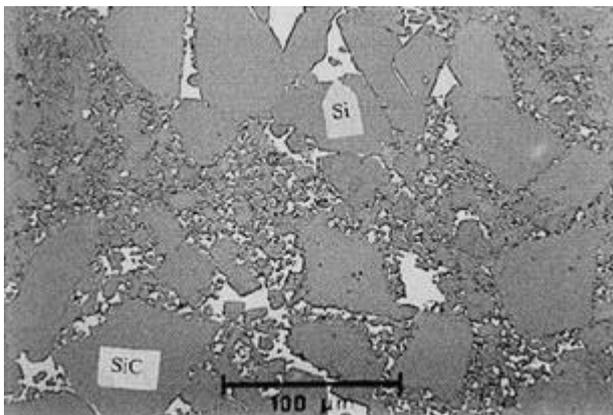


Рисунок 5 – Микроструктура силицированного карбида кремния (SiSiC) [36]

Впервые материал SiSiC получили методом пропитки расплавом или парами кремния углеродсодержащих материалов – графит, древесный уголь, пековый или нефтяной кокс, сажа. В качестве временных связующих–пластификаторов использовали формальдегидные смолы, декстрин, пульвербакелит. Пропитку кремнием заготовок проводили при 2050 °С в атмосфере Ar или при 1600 °С в вакууме.

Этот метод оказался технологичнее метода горячего прессования, и на его основе как в России, так и за рубежом осуществляют выпуск ~ 80 % всей технической керамики на основе SiC [65].

Исследование механических и теплофизических свойств SiC-материалов (таблица 4) показало, что они существенно зависят от плотности спеченных изделий. При исследовании температурной зависимости предела прочности установлено, что в интервале температур 20÷1000 °С прочность SiSiC не изменяется. Выше 1000 °С в материале начинаются рекристаллизационные процессы и уровень его прочности повышается, достигая максимального значения при 1200 °С. При 1300 °С керамика начинает разупрочняться и практически полностью теряет прочность при 1400 °С [66], что связано с появлением расплава свободного кремния.

Таблица 4 – Свойства SiSiC-материалов разной плотности

Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К) при температуре, °С			
			20	100	200	300
2,85	300	231	–	–	–	–
2,91	337	259	149	127	76	57
3,00	359	254	162	142	98	73
3,05	378	292	180	148	112	83
3,08	394	292	–	–	–	–
3,10	405	311	184	156	126	94
3,12	394	353	–	–	–	–

Благодаря высокому уровню физико-механических свойств SiC-материала, изделия из него находят широкое применение в различных узлах трения и уплотнениях (торцевые уплотнения, подшипники скольжения и др.) различного класса насосов, используемых при добыче и переработке нефти, газа в химической промышленности и ядерной технике.

1.1.4.5 Спеченный карбид кремния: твердофазно-спеченный карбид кремния (SSiC) и жидкофазно-спеченный карбид кремния (LPSSiC)

Процесс спекания происходит путем массопереноса материала при высокой температуре и иногда высоком давлении. Движущей силой при твердофазном спекании является снижение свободной поверхностной энергии частиц, которая достигается либо за счет диффузии атомов при транспортировке вещества из объема зерен, чтобы заполнить поры, или за счет перестройки частиц в поровое пространство [67]. Первый этап твердофазного спекания определяется сближением частиц с целью увеличения диффузионных контак-

тов, что увеличивает усадку материала. На втором этапе спекания происходит перевод открытой пористости в закрытую и уменьшение ее примерно до 10 % об. Заключительный этап спекания направлен на уменьшение закрытой пористости, до 3–5 % об. (при полном уплотнении материала) [68].

На микроструктуру и уплотнение материала влияют температура спекания, исходный размер зерен карбида кремния и приложенное в процессе спекания давление. В последние годы доказано, что неоднородности в плотности формованных заготовок и большой размер частиц SiC препятствуют способности полностью уплотняться [67]. При твердофазном спекании рост зерен, как правило, доминирует над уплотнением, особенно в сильно ковалентных керамиках, на основе нитрида и карбида кремния. Это делает невозможным полное уплотнение материала (> 98 % от теоретической плотности) без использования каких-либо добавок, облегчающих процесс спекания. При твердофазном спекании единственным механизмом массопереноса является диффузия атомов в твердом состоянии, но поскольку в карбиде кремния ковалентная связь составляет 80 %, самодиффузия является очень низкой и чистый карбид кремния невозможно спечь до теоретической плотности.

Массоперенос определяется диффузией в твердом состоянии, схематически механизм массопереноса при спекании представлен на рисунке 6. Первые три этапа спекания – поверхностная диффузия, диффузия решетки от поверхности частиц в межзеренный перешеек, перенос пара по причине зарастания перешейка без уплотнения материала (рисунок 6) [69]. Уплотнение в поликристаллической керамике происходит в основном за счет диффузии по границам зерен и диффузии решетки от границ зерен в поры (механизмы 4 и 5, рисунок 6) [69].

Прохазка (S. Prochazka) впервые получил материалы на основе β -SiC [70], а затем α -SiC [71] свободным спеканием без давления с добавкой до 2 % бора и углерода, (из них бора не менее 0,3 % мас.). Автор работы [70] утверждал, что уплотнение SiC-материала происходит в результате повышения предела растворимости бора в карбиде кремния, который в соответствии с правилом Шаффера (P.T.V. Shaffer) [72] составляет не менее 0,2 % мас. Вместо бора также можно использовать другие его соединения, например, B₄C [73–76]. В процессе твердофазного спекания происходит замена кремния в решетке карбида кремния бором, создание дефектной структуры, что повышает объемную диффузию. Углерод взаимодействует с оксидной пленкой (SiO₂), на частицах SiC-порошка, восстанавливая ее. Превышение содержания углерода приводит к ингибированию роста зерен SiC и получению микроструктуры с зернами «правильной» округлой формы [77].

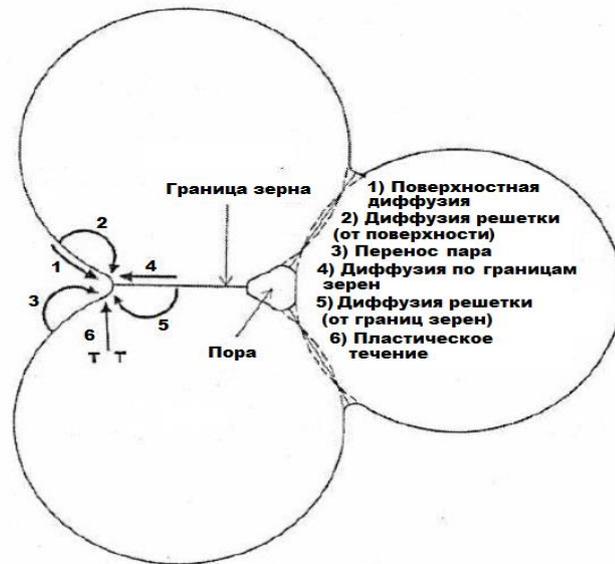


Рисунок 6 – Схематический механизм диффузионного массопереноса при спекании SiC-материалов [69]

Часто кроме добавок бора и углерода для уплотнения используют алюминий и его соединения [78–81], а также бериллий и его соединения [82].

Еще одним способом повышения низкой самодиффузии SiC и получения плотного карбидокремниевого материала является образование жидкой фазы между зернами SiC при температуре спекания. Такой метод получил название «жидкофазное спекание». Образованная жидкая фаза уменьшает путь диффузии карбида кремния при массопереносе атомов, и заполняет поры. Жидкофазно-спекенными называют материалы, микроструктура которых представлена зернами твердой фазы с заполненными пространствами между ними второй фазой (образовывающей при температуре спекания жидкую фазу). В некоторых случаях жидкая фаза может исчезать до завершения спекания, либо присутствовать в виде включения в твердой фазе при получении твердого раствора (например, система $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$), путем кристаллизации из жидкой фазы, или за счет испарения. Такое явление называют переходным жидкофазным спеканием, оно проходит в два этапа: 1) переходное жидкофазное спекание; 2) твердофазное спекание. Поскольку жидкая фаза присутствует только во время спекания и не остается в материале в виде второй фазы его часто классифицируют как твердофазно-спекенный карбид кремния. Примером может являться спекание карбида кремния, легированного Al и C [83], либо с добавкой Al_2O_3 [79].

Давление, приложенное в процессе спекания, повышает уплотнение SiC и LPSSiC-материалов, не влияя на скорость роста зерен [69]. При твердофазном спекании скорость диффузии на границе зерен зависит от коэффициента диффузии D_{gb} и толщины границы двух зерен карбида кремния δ_{gb} . В жидкофазно-спекенном материале, скорость массопереноса определяется коэффициентом диффузии D_L атомов растворенного в жид-

кой фазе вещества и толщиной слоя жидкой фазы между двумя частицами карбида кремния, который, как правило, намного больше δ_{gb} [84].

Преимущество жидкофазного спекания SiC над твердофазным в том, что оно проходит при относительно низких температурах ($\sim 1850\text{--}1950$ °C), в то время как последнее проходит при температуре $2050\text{--}2150$ °C. При спекании LPSSiC-материалов снижаются производственные затраты, а также при меньшей температуре наблюдается низкий рост зерен карбида кремния, т.е. формируется мелкозернистая, плотная микроструктура. Материалы обладающие такой микроструктурой характеризуется более высокими значениями прочности, твердости и сопротивлением износу.

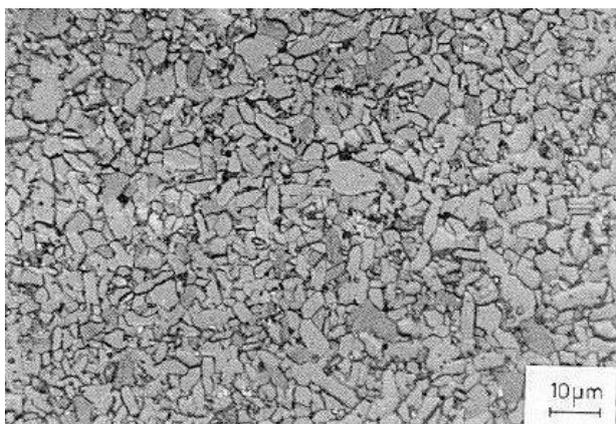


Рисунок 7 – Микроструктура твердофазно-спекенного карбида кремния [36]

Основное различие между микроструктурами SSiC (рисунок 7) и LPSSiC (рисунок 2,а) заключается в том, что твердофазно-спекенные материалы состоят из кристаллических зерен с разделенными границами, а в жидкофазно-спекенном материале присутствует вторая фаза на границах зерен. SSiC-материалы характеризуются преимущественно транскристаллитным разрушением. Уровень прочности LPSSiC значительно выше

чем у SSiC-материалов. Таблица 3 показывает различия в свойствах между SSiC и LPSSiC-материалами.

Наличие второй фазы в LPSSiC-материале может быть и недостатком, особенно если она является стеклообразная межзеренная фаза, которая снижает высокотемпературные свойства, такие как прочность, ползучесть и сопротивление усталости [84].

1.1.5 Методы уплотнения карбида кремния

Механизмы спекания можно разделить на 2 вида: твердофазное и жидкофазное спекание. Для спекания карбида кремния и последующего уплотнения требуются высокие температуры. При спекании карбида и нитрида кремния необходимо использовать добавки для полного уплотнения материала. Приложение давления способствует интенсификации уплотнения и снижает температуру спекания.

Используя обобщенные результаты прогнозирования термодинамической и химической совместимости компонентов в процессе создания композиционных материалов [30] определено, что наиболее подходящими активирующими спекание добавками для SiC являются следующие оксиды – Al_2O_3 , BeO , Y_2O_3 , La_2O_3 , CaO , MgO , ZrO_2 .

1.1.5.1 Свободное спекание карбида кремния (без приложения давления)

Высокая прочность ковалентной связи и низкий коэффициент самодиффузии сделали невозможным свободное спекание карбида кремния без активирующих добавок. Главным преимуществом этого спекания по сравнению с другими является то, что материалы можно получать любой геометрической формы в широком диапазоне размеров без применения дополнительной механической обработки, в отличие от метода горячего прессования. Однако у данного метода существуют недостатки: 1) уплотнение является более технологически трудным процессом, сопровождающимся значительной усадкой; 2) реакции взаимодействия SiC с оксидами приводят к разложению карбидов и значительной потере массы при спекании.

Такие реакции всегда наблюдаются при спекании SiC с оксидными добавками, в основном за счет разложения Al_2O_3 и SiO_2 . В работах [12, 15, 85, 86] утверждается, что при использовании подсыпки, состоящей из смеси грубодисперсных порошков Al_2O_3 и SiC можно улучшить уплотнение при свободном спекании. Однако, долгое время представлялось сложным достигнуть высокой плотности SiC-материалов при свободном спекании с использованием подсыпки [87–89]. Винн и др. (E.J. Winn et al.) в работе [90] применяли жидкофазное спекание α -SiC порошка с добавками алюмоиттриевого граната из смеси компонентов Y_2O_3 и Al_2O_3 . Ими обнаружено, что добавление Al_2O_3 в грубодисперсный порошок SiC, используемый в качестве подсыпки, увеличивает плотность спеченного материала с 92 % до 98 %, что связано с диффузией Al_2O_3 в спекаемых образцах. Они предположили, что при использовании подсыпки можно гарантировать достаточно высокое парциальное давление SiO и Si в образцах, поэтому реакция между ними и летучими суб-оксидами иттрия и алюминия будет проходить с образованием жидкой фазы [90]. На образцах, спеченных в течение 4 ч. при температуре 1950 °C, произошла металлизация поверхности. Основа этого слоя состояла из иттрия, кремния и алюминия. Также на поверхности образцов зафиксирована некоторая сегрегация жидкой фазы, которая ранее зафиксирована и использовалась для придания карбиду кремния повышенной стойкости к окислению [91, 92].

В работе [93] получены LPSSiC-материалы с использованием в качестве добавки и в качестве подсыпки, совместно с SiC, оксидов Y_2O_3 и Al_2O_3 с целью уменьшения разложения SiC и оксидов. Авторами обнаружено, что только изменение количества Al_2O_3 в порошке подсыпки влияет на уплотнение и потерю массы при спекании. Материалы, в которых жидкая фаза более богата Al (по сравнению с YAG), менее пористые. Достижение низкой пористости происходит за счет избытка Al в порошке подсыпки. Авторы [94] пришли к выводу, что состав порошка подсыпки влияет на испарение летучих соединений и непосредственно на

поведение при уплотнении. Гранд с соавт. (Т. Grande et al.) [95] проводили жидкофазное спекание карбида кремния с добавкой 7,5 % мас. эвтектического состава системы $Y_2O_3-Al_2O_3$, с использованием в качестве подсыпки порошка $SiC-Al_2O_3$. Характерную потерю массы в результате такого спекания не наблюдали, однако сделан вывод, что в процессе спекания YAG частично разлагается с испарением Al_2O_3 , обогащая жидкую фазу оксидом иттрия. Это наблюдается при спекании ≥ 10 мин. на температуру 1820 °С [95]. В этом случае применение подсыпки для спекания не является идеальным вариантом, так как состав порошка-подсыпки влияет на состав межзеренной фазы LPSSiC-материала. В работах [96–100] обнаружено, что при возрастании парциального давления монооксида углерода удается снизить разложение при свободном спекании материалов в системе $SiC-Al_2O_3-Y_2O_3$.

1.1.5.2 Горячепрессованный карбид кремния (HPSiC)

В процессе горячего прессования, приложенное давление обеспечивает повышенное уплотнение материала. Давление, прикладываемое к материалу, подавляет внутреннее давление пор (P_i), помогая уменьшить пористость, без существенного увеличения размера зерен. Поэтому метод горячего прессования широко используют для получения керамики на основе карбида и нитрида кремния (даже с небольшим количеством спекающих добавок) [80, 101]. Тем не менее из-за высоких производственных расходов метод горячего прессования обычно не используется для получения материалов на основе SiC. Увеличение скорости уплотнения, означает, что спекание с приложением давления обеспечивает уплотнение при более низких температурах или при меньшей выдержке. Метод горячего прессования приводит к формированию однородной микроструктуры, с более высокими механическими свойствами [102]. Недостатком горячего прессования являются высокие производственные расходы (в основном из-за стоимости пресс-оснастки – высокоплотный графит), поэтому он используется только для получения высококачественной керамики, отвечающей высоким требованиям плотности и механических свойств. Еще одним недостатком горячего прессования является ограничение получаемых изделий по форме и геометрическим размерам.

Чистый карбид кремния, без каких-либо спекающих добавок, не обладает достаточно высокой пластической деформацией до температуры разложения и, следовательно, может быть спечен до плотности близкой к теоретической только при «усиленных» условиях – $P = 935$ кбар, $T_{спек} = 2300$ °С [103]. В процессе горячего прессования давление ограничивается стойкостью графитовой пресс-оснастки, обычно примерно до 50 МПа [1]. В последние годы много работ посвящено получению карбидокремниевых материалов методом горячего прессования [104–109], в которых оценена корреляция размера зерен SiC и механических свойств,

в частности, вязкости разрушения [110–114]. После горячего прессования часто в дополнение использовали термообработку, приводящую к снижению концентрации напряжений в материале и улучшающую, тем самым, вязкость разрушения [43, 106, 115–118]. Одноосное горячее прессование может приводить к анизотропной ориентации вытянутых SiC-зерен, а, следовательно, анизотропии механических свойств и износу материала.

1.1.5.3 Метод горячего изостатического прессования карбида кремния (HIPSiC)

В процессе горячего изостатического прессования давление передается на заготовку изостатически через газ. При этом уплотненная заготовка заключена в эластичную форму. В процессе горячего изостатического прессования начальное давление газа поддерживается компрессором, в то время как образец нагревается до температуры спекания. Давление газа постепенно увеличивается до достаточно высокого значения. Пресса HIP, как правило, работают до температуры 2000 °С и давления не превышающего 400 МПа. Преимуществом HIP является использование объемного прессования, по сравнению с методом горячего прессования [119], а также возможность получения изделий более сложных геометрических форм [120].

Фальк (L.K.L. Falk) [121] отметил схожесть микроструктур HIP карбида кремния с добавкой YAG спеченного при 1800 °С и SiC с YAG, полученного свободным спеканием без давления при температуре 1880 °С. В материале HIPSiC содержатся фазы силиката иттрия и графита, не зафиксированные в LPSSiC-материале.

В случае твердофазного спекания без давления требуется высокая температура и длинная выдержка для уплотнения материала. В работе [122] показано, что использование HIP позволяет уплотнить SSiC-материал при температуре ниже 1700 °С, применяя давление до 350 МПа, что приводит к формированию структуры с малым размером зерен ($d_{0,5} = 150$ нм).

Широкое применение процессы HP и HIP нашли в производстве сопловых вкладышей ракетной техники, в двигателестроении (лопатки турбин, элементы турбонаддува), при изготовлении керамических подшипников качения, в инструментальной промышленности (режущие элементы).

1.1.5.4 Газофазное спекание карбида кремния (GPSSiC)

Метод газофазного спекания похож на HIP, процесс спекания также подразделяется на два этапа: 1) начальная стадия спекания, при которой в образце формируется закрытая пористость; 2) давление газа увеличивается выше давления внутри пор, что приводит к зарастанию последних до полного исчезновения. Разница между HIP и GPS в том, что давление, используемое в GPS ниже, чем при HIP. В GPS давления газа находятся в пределах

0,1–10 МПа, в НР давления газа – 10–400 МПа. Преимущество GPS над НР заключается в том, что можно получать изделия с более широким диапазоном размеров. Основные различия между горячим прессованием и газофазным спеканием приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Сводные данные о различиях между горячим прессованием и спеканием под давлением газа

Горячее прессование	Газофазное спекание
а) – одностороннее спекание	– изостатическое спекание
б) – одностороннее приложение давления – анизотропия микроструктуры	– изостатическое давление газа при спекании; – получается более изотропный материал
в) – в процессе спекания используются более высокие давления ($P_{max} = 400$ МПа)	– используются меньшие давления ($P_{max} = 10$ МПа)
г) – весь цикл спекания используется постоянное высокое давление	– на начальной стадии спекания используется низкое давление газа
д) – в результате использования постоянного высокого давления время спекания меньше; – результатом этого является формирование мелкозернистой структуры материала, меньше разложение SiC	– время спекания больше; – больший рост зерен и разложение карбида кремния

Проблемы роста зерен и разложения карбида кремния при GPSSiC подробно изложены в работе [123].

Спеченные под давлением газа композиции SiC–Al₂O₃ ($T_{спек} = 1800$ °С, $\tau = 2$ ч.), по сравнению со свободно спеченными материалами обладают низкой открытой пористостью. В работе [123] отмечено, что спекание образцов с засыпкой корунда более эффективно и приводит к высокой плотности ($\rho_{отн} = 95$ %) и меньшей потере массы материала.

В работе [124] методом GPS получен материал на основе карбида кремния с добавкой 30 % мас. гидроксигидрогеля, с целью синтеза его в YAG в процессе спекания. Спекание проводили в интервале температур 1700–1950 °С с выдержкой 30 мин. при давлении аргона 6,33 бар. Определено, что YAG синтезируется, начиная с 1200 °С, а при 1400 °С в составе материала нет остаточного Y₂O₃ или Al₂O₃. После одновременного механического смешивания исходных компонентов SiC, Y₂O₃, Al₂O₃ в спеченном при 1400 °С материале помимо YAG осталось большое количество свободного Y₂O₃ и Al₂O₃.

Авторы работы [124] предположили, что в материалах, содержащих более 15 % мас. YAG потеря массы увеличивается до температуры 1850 °С, а затем до температуры 1950 °С снижается. Это объясняется тем, что процесс разложения доминирует при 1850 °С над процессом спекания, в то время как при 1950 °С реакции разложения подавлены.

В работе [125] использовали три вида подготовки LPSSiC-материалов: введение в карбид кремния, синтезированного YAG; гидроксигидрогеля; исходных оксидных порошков. При синтезе YAG обнаружено малое количество $AlYO_3$, Al_4O_4C и Al_2OC вместе со следами SiO_2 (при температуре 1400 °C). Присутствие этих фаз в GPSSiC-материалах и потерю массы авторы объясняют возможными химическими реакциями, протекающими в материале в интервале температур 1400–1950 °C [95, 126]. Установлено, что образование YAG фазы более выгодно для LPSSiC-материала, поскольку YAG более стабилен, чем исходные оксидные компоненты. В спекании тонких порошков SiC, наблюдался прирост массы материала, что объясняется взаимодействием YAG с углеродом по реакции:



Эта реакция в действительности приводит к потере массы, а не к ее увеличению. Следы оксикарбида алюминия в материале доказывают вероятность прохождения реакции (3).

Общая потеря массы небольшая, она увеличивалась с возрастанием количества спекающей добавки, за счет увеличения количества продуктов реакций разложения. Поддержание определенного уровня давления газа помогло подавить реакции разложения [125].

Опубликовано несколько работ по спеканию GPSSiC-материалов с оксинитридом алюминия в качестве связующей добавки. В работе [127] порошки β -SiC спекали с 10–55 % мас. γ -AlON в атмосфере N_2 и Ar при давлении 6 бар. Потеря массы при GPS в аргоне выше (до 10,75 % мас.), а при спекании в азоте (до 5,5 % мас.). Исследования РФА указывают на образование твердых растворов между карбидом кремния и γ -AlON. Механизм уплотнения скорее всего состоит из твердофазного молекулярного или ионного движения. При GPS в атмосфере N_2 в качестве главной фазы зафиксировано образование кубического твердого раствора, а при GPS в атмосфере Ar – гексагонального твердого раствора. Максимальная твердость по Виккерсу достигается при соотношении компонентов: 60 % мас. SiC + 40 % мас. γ -AlON.

GPSSiC с добавкой 5–25 % мас. AlN в интервале температур 1700–1950 °C под давлением азота ($P = 6$ бар) изучали в работе [128]. Анализ РФА показал образование твердого раствора карбида кремния в нитриде алюминия. Это доказывает, что спекание, в основном, контролируется диффузией [128].

В работах [129, 130] методом GPS спекали материалы на основе SiC с добавками в системе Y_2O_3 -AlN. Для получения плотных материалов использовали избыточное давление азота (0,2 – 10 МПа), с целью подавления реакции разложения AlN:



1.1.5.5 Получение карбида кремния воздействием сверхвысокого давления (UHPSiC)

В технической литературе мало работ, посвященных получению спеченного карбида кремния в установках сверхвысокого давления. В работах [131–133] при УНР спекания использовали смесь твердого раствора SiC–C, без образующих жидкую фазу добавок. Ими впервые получен порошок карбида кремния (β -SiC) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), спеченный затем с большим количеством углерода, для подавления $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода и формирования микроструктуры из крупных зерен β -SiC, что приводит к получению алмазоподобного сверхпрочного материала.

В работе [131] давление при спекании составляло 4 ГПа, при температуре 1400 °С и 6 ГПа при температуре 1800 °С в течение 60 сек. В других работах материалы спекали при давлении 8 ГПа, температуре 2300 °С, в течение 90 сек. [132] и при давлении от 4 до 8 ГПа, в интервале температур 1000–1400 °С, от 30 до 60 сек. [133].

Порошки β -SiC получены за счет взаимодействия тонкого порошка кремния с графитом в атмосфере аргона при температуре до 1200 °С [131]. Твердый раствор SiC–C распадается при спекании в условиях высокого давления (6 ГПа) и температуры (1800 °С), с увеличением параметра решетки, что приводит к снижению твердости.

Значения твердости SiC–C-материала, спеченного УНР составляли 40–41 ГПа (при твердости монокристалла SiC – 27–28 ГПа) [133].

В работе [134] материалы на основе SiC, содержащие 1 % мас. В и 3,5 % мас. углерода, прессовали в установке НР, а затем спекали УНР при давлении 980 МПа и температуре 1600 °С. Полученный материал обладал повышенными значениями высокотемпературной прочности на растяжение. В нем наблюдали сверхпластическую деформацию – более 140 % при 1800 °С.

Сверхпластичность, по мнению авторов [134], связана с механизмом скольжения зерен вдоль границ, который ускорен сегрегацией бора в межзеренное пространство SiC.

В литературе нет ни одной работы по спеканию материалов на основе α -SiC с различными спекающими добавками в условиях сверхвысокого давления.

1.1.5.6 Получение материалов искровым спеканием на установке SPS

Спекание при помощи электрического тока известно уже несколько десятилетий, но значительный интерес со стороны материаловедов получило в последние два десятилетия, благодаря развитию метода спекания при помощи импульсов постоянного электрического тока.

Успех метода электроимпульсного спекания связан с созданием установок Spark Plasma Sintering (SPS) японской компанией Sumitomo Coal Mining Co., Ltd в 1993 г. [135]. Сущность метода SPS заключается в одновременном приложении к образцу давления по одноосной схеме и постоянного тока в импульсном режиме. Порошки для спекания помещают в пресс-форму, изготовленную из проводящего материала (например, графита). Проводящие образцы нагреваются непосредственно при прохождении через них импульсного тока. Нагрев непроводящих порошков происходит от стенок проводящей пресс-формы. Термин «Spark Plasma Sintering» сформировался из предположения о возникновении искры и локальной короткоживущей плазмы в промежутке между спекаемыми частицами. Присутствие плазмы в процессе SPS остается спорным вопросом, который включает и аспекты терминологии. В англоязычной литературе для электроимпульсного спекания используются два других термина: PAST (Field Assisted Sintering Technique, спекание при помощи электрического поля) и PECS (Pulsed Electric Current Sintering, спекание импульсным током).

В SPS-установках, производимых в Японии, генераторы импульсов постоянного тока создают токи в образце в диапазоне 1000–6000 А. При использовании низкого напряжения 5–15 В. Импульсы тока имеют длительность 3 мс. Обычно за последовательностью из 12 импульсов следует интервал отключения тока, по времени равный длительности двух импульсов. Скорости нагрева в SPS-установках могут достигать 1000 °С/мин, но для спекания материалов обычно используют скорость нагрева, равную 100 °С/мин. Давление, приложенное к образцу, как правило, не превышает 100 МПа.

Подведение импульсного электрического тока к образцу является основным отличием SPS-метода от метода горячего прессования. Ключевыми характеристиками процесса являются быстрый нагрев спекаемого материала и отсутствие необходимости длительной выдержки при высокой температуре. Быстрый нагрев образцов и импульсный характер тока препятствуют росту зерен при спекании многих материалов, позволяя получать наноструктурную керамику и наноструктурные композиты.

В Европе самым крупным разработчиком и производителем установок электроискрового спекания является фирма «FCT Systeme GmbH» [136]. Исследователи фирмы «FCT Systeme GmbH» изучают свойства металлических материалов [137], композиционных материалов [138, 139], наноструктурированных материалов [140], оксидных [140, 141], композиционных материалов (на основе нитрида кремния и твердофазно-спекенного карбида кремния) [137, 141–143]. Зарождение технологии SPS в фирме «FCT Systeme GmbH» началось в 2001 г. и с каждым годом ощущаются темпы развития и совершенствования процесса.

Другие европейские и американские фирмы также успешно развивают технологию SPS в области получения различных материалов:

- сверхтвердые сплавы на основе системы BN_{куб}/WC–Co [144];
- твердые сплавы на основе системы WC–Co [145, 146];
- композиционные материалы на основе системы Ti(C, N) [147];
- металлические сплавы (на основе системы Al–Si–Fe, Fe–Co и др.) [148–151];
- композиционные материалы на основе карбидов тугоплавких металлов [145, 146, 152];
- режущий инструмент [153];
- композиционные материалы на основе диборидов тугоплавких металлов (системы TiB₂–BN, ZrB₂–SiC и др.) [154–156];
- нанокompозитная керамика [156];
- оксидная керамика [157], на основе ZrO₂ и CeO₂ [158–160];
- керамика на основе ковалентных соединений – B₄C [161];
 - Si₃N₄ [153, 162];
 - AlN [163];
 - SiAlON [164].

В России материалы, спеченные методом SPS получают в:

- ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний-Новгород);
- НИУ Белгородский государственный университет (г. Белгород);
- ООО «Вириал» (г. Санкт-Петербург);
- НИЦ Томский политехнический университет (г. Томск);
- Институт гидродинамики им М.И. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск);
- НИЦ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (г. Санкт-Петербург);
- ФГУП ВИАМ ГРЦ РФ (г. Москва);
- НИТУ МИСиС (г. Москва).

В последние 10 лет зарубежными исследователями получено несколько патентов США по разработке технологии спекания методом SPS композиционных и металлических материалов [165–167].

1.1.6 Свободное жидкофазное спекание карбида кремния

Процесс жидкофазного спекания включает в себя получение материала на основе карбида кремния с добавками (5–20 % мас.), образующими при спекании жидкую фазу, которая способствует перестройке частиц и уплотнению материала. Наиболее важными факторами, контролирующими жидкофазное спекание карбида кремния по данным работ [13, 121, 168], являются:

- удельная поверхность порошка карбида кремния;
- атмосфера спекания (Ar является наиболее лучшей защитной газовой атмосферой) [169–171];
- количество и состав спекающей добавки;
- время высокотемпературной выдержки;
- температура спекания.

1.1.6.1 Спекающие добавки

В процессе жидкофазного спекания оксидный расплав, чаще всего эвтектического состава, смачивает поверхность SiC. Жидкая фаза определяет эффективность уплотнения, поэтому при выборе спекающих добавок, их состава и условий спекания важным является изучение диаграмм фазовых состояний [84].

Роль активирующих спекание добавок определяется не столько их количеством, сколько способом воздействия на уплотнение и снижение рекристаллизации зерен SiC. Эффективность спекающих добавок определяется равномерностью распределения их между зернами основной фазы. Для более равномерного распределения активаторов спекания и снижения их количества рационально вводить их в виде водорастворимых солей и гидратов, а также в процессе измельчения SiC [172].

Материалы на основе карбида кремния могут быть получены по механизму жидкофазного спекания с использованием широкого диапазона спекающих добавок. Например, жидкофазное спекание с добавкой только Al_2O_3 [79, 86, 173], либо с добавками редкоземельных оксидов [174], которые чаще всего включают оксиды Y, Sc, La, Ce [168, 175–177]. В дополнение к этим системам, LPSSiC-материалы могут быть получены с использованием добавки в системе Y_2O_3-AlN [129, 130, 178, 179], но наиболее часто используемая добавка оксидов в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ в соотношении, образующем на стадии спекания алюмоиттриевый гранат [16].

В качестве добавки при спекании карбида кремния можно использовать смеси оксидов MgO и Al_2O_3 в соотношении шпинели [180], MgO, Al_2O_3 и Сиалона [181]. В работе [182] сравнивались LPSSiC-материалы, со спекающими добавками оксидов Mg, Al и Y.

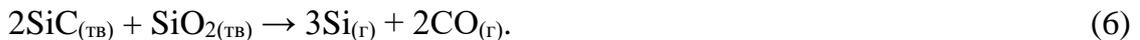
Материалы получены горячим прессованием при 1800 °С и давлении 25 МПа. Спекорящие добавки вводили в состав материала путем совместного механического перемешивания оксидов с карбидом кремния и методом растворного перемешивания SiC с нитратами Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ и Y(NO₃)₃. Плотность горячепрессованных материалов (99 % от теоретической), выше плотности материалов, полученных при аналогичных режимах из механически перемешанных порошков.

Важным преимуществом использования смеси Y₂O₃ и Al₂O₃ является то, что оксиды реагируют с образованием более стабильного соединения YAG, такие материалы обладают повышенной трещиностойкостью [12, 183–185]. Добавка 5–20 % мас. YAG позволяет получить плотные материалы с высоким уровнем механических свойств. В работе [186], показано, что скорость спекания возрастает с увеличением количества спекорящих оксидных добавок.

Оптимальной газовой средой при жидкофазном спекании карбида кремния является Ar, спекание в его атмосфере снижает потерю массы и тормозит рост зерен твердой фазы (в отличие от спекания в атмосфере N₂) [169–171, 187].

При использовании в качестве добавок композиции в системе Y₂O₃–AlN спекание предпочтительно проводить в атмосфере N₂, поскольку избыточное давление азота эффективно подавляет реакции разложения нитрида алюминия (4), что, в конечном счете, уменьшает потерю массы материала [20, 188].

Тем не менее, потерь массы, при спекании материалов системы SiC–Y₂O₃–AlN в атмосфере N₂ полностью избежать не удастся, поскольку, в этих условиях, могут возникнуть следующие реакции разложения [188]:



В работах [189, 190] при легировании β-SiC оксинитридом алюминия γ-AlON образуется твердый раствор из-за схожей кристаллической структуры и высокой реакционной способности γ-AlON.

α-SiC и AlN образуют серию твердых растворов в широком диапазоне композиций [191, 192]. Установлено, что 1–2 % мас. AlN растворяется в β-SiC [193]. Доказательство того, что AlN вступает в реакцию с карбидом кремния, вызывая образование 2H-SiC полиморфной модификации, приведено в работах [192, 193]. При спекании β-SiC происходят следующие изменения полиморфных модификаций 3C → 2H при 1600 °С, 2H → 4H при 1800 °С, 4H → 6H при 2000 °С [192]. Это означает, что при нормальных условиях спекания LPSSiC-материалов, основной состав SiC состоит из политипов 4H и 6H-SiC.

Фазовая диаграмма SiC–AlN [192] указывает на образование метастабильной β -SiC фазы в интервале температур 1600–1800 °С, обозначаемой как β' -SiC. Она имеет значительную долю гексагонального типа и ответственна за растворимость AlN в SiC [194, 195]. Существование твердых растворов в системе SiC–AlN показано на примере спекания материалов из порошков β -SiC (3С-политипа) и α -SiC (2Н-политипа) с AlN [196, 197]. РФА показал, что более 30 % образовавшегося твердого раствора гексагональной сингонии (2Н политип SiC) [193].

В качестве спекающих добавок могут использоваться алкоксиды или неорганические соли [124].

1.1.6.2 Механизм жидкофазного спекания

При химической реакции между твердыми частицами и жидкостью межфазная энергия, как правило, преобладает над скоростью спекания. В этом случае жидкофазное спекание протекает в три основных этапа (как показано на рисунке 8):

- 1) перераспределение жидкости под действием капиллярных сил и перестройка твердых частиц в соответствии с механизмом скольжения по границам зерен друг относительно друга;
- 2) граничное растворение частиц карбида кремния, приводящее к значительному уплотнению и изменению формы зерен;
- 3) заключительная стадия спекания, характеризующаяся Оствальдским укрупнением зерен.

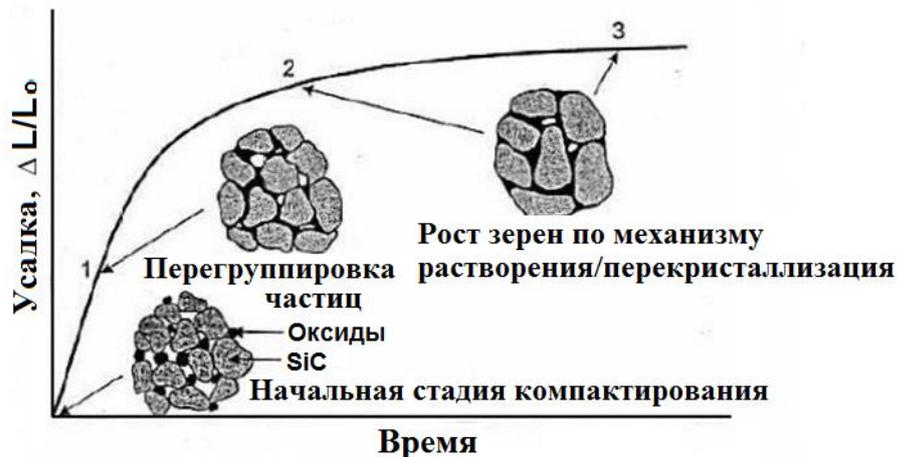


Рисунок 8 – Этапы жидкофазного спекания [97]

Для успешного жидкофазного спекания важным моментом является хорошее смачивание частиц карбида кремния оксидным расплавом, жидкостью с низким поверхностным натяжением к твердым частицам (в то время как жидкость с высоким поверх-

ностным натяжением плохо смачивает твердые частицы). Если сцепление между частицами жидкости больше чем адгезия между твердой фазой и жидкостью, то жидкость не смачивает поверхность карбида кремния [84].

При хорошей смачиваемости жидкостью твердой фазы, силы поверхностного натяжения облегчают перестановку частиц и дальнейшее уплотнение материала. С помощью капиллярных сил жидкость растекается по поверхности частиц, смачивая пространство между ними и внутри пор, способствуя более легкой перестройке частиц. Так как при жидкофазном спекании карбида кремния количества оксидов, вводимых в состав исходного материала, достаточно для заполнения всего объема пор, хорошее уплотнение LPSSiC-материала проходит в соответствии со следующим правилом: твердая фаза растворяется в жидкости, образуя твердый раствор с высоким химическим потенциалом, частицы SiC диффундируют через жидкость и осаждаются на других зернах, обладающих более низким химическим потенциалом.

На третьем этапе жидкофазного спекания уплотнение замедляется из-за увеличения пути диффузии и преобладания механизма Оствальдского укрупнения зерен [198], по которому малые зерна карбида кремния растворяются в жидкости, насыщают расплав и осаждаются на больших зернах SiC, укрупняя их [199].

Поэтому преобладающим механизмом жидкофазного спекания является граничное растворение зерен–диффузия–перекристаллизация [198]. Это означает, что для успешного жидкофазного спекания, приводящего к значительному уплотнению, не требуется большой растворимости твердого вещества в жидкой фазе. Наоборот, большой растворимости жидкости в твердой фазе необходимо избегать, так как это приводит к набуханию материала и его последующему разрушению [84].

В работах [16, 200] подтверждено, что механизм спекания в системе SiC–YAG проходит в соответствии с вышеперечисленными стадиями.

1.1.6.3 Влияние оксидной пленки на поверхности частиц карбида кремния

Аморфные пленки на поверхности твердых частиц впервые обнаружены в материале $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$ [201]. Позднее образование оксидной пленки наблюдалась в материалах со спекающей добавкой Al_2O_3 [202] и ZnO_2 [203]. Модель разработанная Кларком (D.R. Clarke) [92, 204], показывает, что аморфные пленки формируются равновесной толщины в результате баланса сил притяжения (Ван-дер-Ваальсовых) через границу зерен и отталкивания (капиллярных), образуя двойной электрический слой внутри пленки. Из расчета модели Кларка (D.R. Clarke) толщина пленки составляет 1–2 нм, что находится в согласии с большинством предыдущих экспериментальных исследований. Многие работы

опубликованные после модели Кларка (D.R. Clarke) [205–207] показали, что толщина таких пленок в Si_3N_4 -керамике зависит от состава спекающей добавки. Аморфные пленки имеют низкую свободную энергию и поэтому более термодинамически стабильны по сравнению с межзеренной фазой [208–210]. В расплавленном состоянии аморфные пленки при повышенных температурах значительно улучшают уплотнение [211–214], однако присутствие в спеченном материале аморфных стекловидных фаз сильно влияет на уровень механических и физических свойств, например, сопротивление ползучести и вязкость разрушения конструкционной керамики [215–219], электрические свойства толстопленочных резисторов [220], варисторов [221] и высокотемпературных сверхпроводников [222].

1.1.6.4 Аморфные пленки в жидкофазно-спеченном карбиде кремния

Влияние аморфных пленок на процесс спекания SiC -керамики менее изучено, чем для Si_3N_4 . Кларк (D.R. Clarke) изучал поведение пленки кремния, между зернами SiC , в реакционно-спеченном материале [92]. Карбид кремния является единственным материалом, в котором силы притяжения больше на всех расстояниях, чем силы отталкивания, что указывает на высокие показатели преломления карбида кремния. Следовательно, пленка кремнезема между SiC -зернами не стабильна. Исходя из теоретического результата, можно сделать вывод, что пленки в SiC -керамике имеют практически нулевую толщину.

В работе [223] показано, что при спекании карбида кремния с использованием спекающих добавок Al_2O_3 и Al_4C_3 границы зерен оказываются свободными от стеклообразных фаз. В работах [224, 225] при спекании материалов $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ выявлено образование аморфных пленок, вероятнее всего из-за растворения небольшого количества карбида кремния в азоте, что стабилизирует оксидные пленки. Легирование SiC -керамики В и С [226] приводит к исчезновению оксидных пленок. Однако другие литературные источники сообщают, что аморфные пленки толщиной около 1 нм всегда присутствуют в жидкофазно-спеченной SiC -керамике [121, 219, 227–232]. Состав спекающей добавки или условия спекания могут повлиять на толщину пленок, но вряд ли приведут к их полному удалению.

1.1.6.5 Возможные реакции разложения в системе $\text{SiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Реакции разложения в процессе спекания карбида кремния с оксидами в системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, хорошо описаны в литературе [96–99, 233–238]. При взаимодействии SiC с оксидами в системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ возможны три основные реакции разложения [239], описанные уравнениями (7–9). Газовая среда (Ar), при жидкофазном спекании карбида

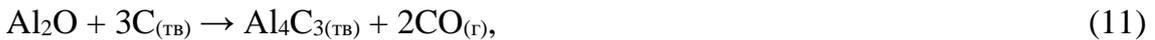
кремния, влияет на условия фазообразования, в частности, на степень смачивания зерен карбида кремния жидкой фазой и растворимость SiC в жидкой фазе. Слой SiO₂ на поверхности частиц SiC также влияет на разложение карбида кремния, которое происходит в результате взаимодействия SiO₂ с SiC при спекании и приводит к потере массы (7).

В процессе спекания могут проходить реакции, в которых SiC и YAG реагируют с газом CO в печи. Перенос Al₂O₃ из порошка засыпки в образцы [121] происходит путем газофазного перемещения в форме Al₂O или AlO [86], что приводит к снижению потери массы при спекании (7–14). В конечном итоге перенос Al₂O₃ зависит от условий спекания и состава материалов [125, 238].

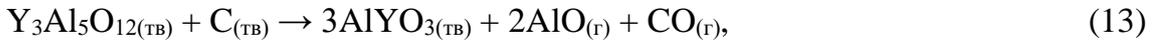
• Группа 1:



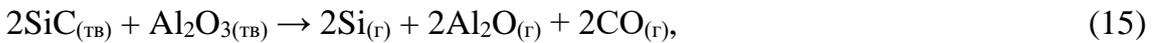
• Группа 2:



• Группа 3:



Реакции взаимодействия SiC с оксидами при свободном спекании без давления приводят к существенному разложению компонентов до газообразных продуктов SiO, Al₂O и CO, что приводит к снижению уровня механических свойств материалов. При температуре выше 1850 °C [96] возрастает давление паров алюминия и кремния (15 и 16).



Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования [97, 123, 173, 237] показали, что наличие углерода существенно влияет на разложение веществ (17–19). В материалах после спекания ими обнаружены элементарные компоненты Si и Al.



В случае HPSiC реакции разложения имеют место только в очень ограниченной степени на поверхности зерен карбида кремния (7). Это объясняется высокой скоростью уплотнения материала при горячем прессовании в сравнении с уплотнением при свобод-

ном спекании [240]. При методе GPS используют низкое давление и длительное время спекания приводит к большему разложению карбида кремния и испарению оксидов, что позволяет уплотнять материал только до 95 % от теоретической плотности, по сравнению с горячепрессованными материалами.

Оксид иттрия более термодинамически устойчив и образует меньшее количество летучих компонентов при реакции с карбидом кремния [20, 241]. В работе [234] подтверждается, что разложение материалов в системе SiC–Y₂O₃–Al₂O₃ аналогично разложению материалов в системе SiC–Al₂O₃. Термодинамические расчеты [234] показывают, что газообразные вещества CO, SiO, Al₂O и Al являются основными компонентами атмосферы во время спекания.

В работах [96, 173] показано, что потеря массы в процессе свободного спекания β-SiC с Al₂O₃, может быть уменьшена в 2–4 раза путем спекания под давлением атмосферы CO (0,105 МПа). Оптимальным, по их мнению, является материал с содержанием Al₂O₃ 10 % мас. Пористые LPSSiC-материалы более подвержены реакциям разложения, чем плотные LPSSiC-материалы [97–99]. Автор работы [99] предположил, что наиболее вероятный температурный интервал прохождения реакции в системе SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ – 2150–2250 К. Исходя из термодинамических расчетов реакция разложения выглядит следующим образом:



1.1.6.6 Микроструктура LPSSiC-материала

Микроструктурные исследования очень важны для керамических материалов, т.к. они предоставляют информацию о правильности технологических методов получения материалов с желаемыми свойствами.

Микроструктура LPSSiC-материала характеризуется наличием кристаллических зерен карбида кремния и межзеренной (оксидной) фазы, которая частично аморфна (состоит из включений стеклообразной фазы). В зависимости от поверхностного натяжения, оксидная фаза в жидком состоянии проникает между зерен карбида кремния, отделяя их тонким слоем (1–5 нм), или она может частично смачивать спекшиеся зерна [84].

Микроструктура LPSSiC-материала, включает в себя фазу, содержащую первичный («SiC-зерна») и вторичный («SiC-границный слой») карбид кремния.

Для микроструктуры характерно большое разнообразие форм зерен: равноосные, вытянутые зерна, изогнутые или прямые (граненые) в зависимости от состава жидкой фазы и исходной модификации карбида кремния (α- или β-SiC). В системах с изотропной межфазной энергией, при условии, если количество жидкой фазы составляет около 5 % об., зерно, как правило, имеет округлую форму, если жидкой фазы больше, то формируются

сфероидальные зерна. В случаях, когда количество добавки <5 % об., зерна могут зародиться в местах между контактами соседних зерен. Это приводит к наиболее эффективной упаковке материала [84].

Высокотемпературное спекание сопровождается ростом зерен, при этом движущей силой роста зерен является уменьшение площади контакта их границ. Рост зерен можно разделить на два этапа: обычный и аномальный рост зерен. Обычный рост зерен приводит к узким диапазонам распределения их по размеру и форме, в то время как при аномальном осуществляется рост нескольких крупных зерен за счет мелких [242].

Анизотропия приводит к различным темпам роста зерен в разных направлениях. Если количество жидкой фазы велико материал может содержать большое количество зерен призматической формы, а при низком ее содержании зерна могут быть вытянутой формы с изогнутыми сторонами или пластинчатой формы с прямыми (гранеными) сторонами [84]. Аномальный рост зерна также может быть результатом разного гранулометрического состава частиц карбида кремния в исходном материале. Согласно теории Хиллерта (M. Hillert), описанной в работе [243], если интервал распределения зерен в 2 (и более) раза больше среднего размера зерен, то при спекании будут расти зерна аномального типа.

Для жидкофазного спекания рост зерен характеризуется следующей зависимостью [244]:

$$(d_i - d_o) \cdot n = k \cdot t, \quad (21)$$

где d_i – средний размер зерен после спекания в течение времени t ; d_o – начальный средний размер зерен; k – постоянная; n – показатель, определяемый законом роста зерен, который регулируется либо реакцией, проходящей между жидкой и твердой фазой, либо скоростью диффузии процесса уплотнения [244].

Основная теория роста зерен предложена Ли с соавт. (D.D. Lee et al.) [245], из которой следует, что рост вытянутых зерен определяется реакцией на границе раздела фаз SiC-оксиды, округлых зерен – диффузионно-контролируемым ростом зерен карбида кремния. Эта теория подтверждена во многих работах [246–249] и считается верной для LPSSiC-материалов. Кинетика роста зерен зависит от объема зерна и количества межзеренной фазы. Авторы работы [200] пришли к выводу, что рост зерен в LPSSiC-материалах зависит от реакции, между жидкой и твердой фазами, проходящей на поверхности раздела двух фаз.

В литературе имеется много работ, посвященных изучению микроструктуры LPSSiC-материалов с помощью сканирующей электронной микроскопии [106, 115, 250], изучено влияние размера зерен на механические свойства материала, такие как твердость, прочность, вязкость разрушения. Изучению микроструктуры LPSSiC-материала, состоящей из вытянутых зерен, полученных в результате $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода, посвящен ряд работ

[12, 115, 116, 183, 251]. В процессе жидкофазного спекания композиций из порошков β -SiC и α -SiC частицы β -SiC претерпевают фазовый переход, способствующий более полному их растворению в жидкой фазе с последующим осаждением образовавшейся α -SiC фазы на первичных частицах. В результате образования вытянутых зерен вторичного α -SiC гексагональной сингонии наблюдается анизотропия свойств LPSSiC-материалов [17] (рисунок 2,б).

В работе [17] впервые сообщалось о влиянии $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода на структуру LPSSiC-материала. Авторами [17] свободным жидкофазным спеканием получены две группы материалов при 2000 °C с добавкой эвтектической смеси в системе YAG–Al₂O₃. Они согласились с авторами работы [12], что рост зерен в процессе спекания происходит только при длительной выдержке.

Результат работы [252] противоречит утверждению, что для образования вытянутых зерен необходим $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход. Микроструктура, состоящая из вытянутых зерен SiC, получена при спекании порошка β -SiC при температуре 1850 °C, что на 100 °C ниже температуры $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода. Результаты РФА показали незначительную концентрацию образовавшегося в результате фазового перехода α -SiC, что позволило авторам работы [252] прийти к выводу, что $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход не обязателен для анизотропии роста зерен.

В работе [253] методом горячего прессования при температуре 1850 °C в течение 1 ч. с дальнейшей термообработкой в течение 4 ч. при температуре 1950 °C получен материал на основе α -SiC с 12 % мас. спекающей добавки (7,2 % мас. YAG и 4,8 % мас. SiO₂). Микроструктура LPSSiC-материала состоит из большого количества вытянутых зерен. При использовании исходного порошка α -SiC с крупными и мелкими частицами в микроструктуре материала также появляются вытянутые зерна. Это противоречит утверждению, что вытянутые зерна образуются только в результате $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода.

В работе [250] методом свободного жидкофазного спекания получены 3 вида керамических материалов на основе β - и α -SiC порошков (β - α , β - β и α - α системы) с добавкой 3 % мас. YAG–Al₂O₃ при температурах спекания 1950, 1780 и 1930 °C. Исследования микроструктуры показали, что рост округлых зерен осуществляется непрерывно, в то время как рост вытянутых зерен происходит в два этапа. Показано, что $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход способствует формированию вытянутых зерен на первой стадии спекания, затем зерна преимущественно утолщаются, с меньшим удлинением. В β - β системе, удлинение зерен идет несколько медленнее. Результаты их работы согласуются с результатами работы [12] в том, что присутствие исходных частиц α -SiC имеет важное значение для формирования вытянутых зерен. Они также наблюдали малую степень удлинения зерен при спекании частиц, состоящих только из β -SiC (β - β система), по сравнению с β - α системой.

В работах [12, 183, 254, 255] получен LPSSiC-материал со спекающей добавкой YAG. Результаты РФА зафиксировали наличие различных политипов 6H и 4H-SiC преобладающих над 15R и 3C политипами. В работах [30–35] определяли политипы карбида кремния для LPSSiC-материала по методу Ритвельда (H.M. Rietveld).

Сигл с соавторами (L.S. Sigl et. al.) [16] показал, что механизм «растворение–перекристаллизация» в LPSSiC-материале, является одним из основных при формировании структуры SiC-зерен, как показано на рисунке 9. Металлографическими методами анализа определено, что в граничном слое зерен карбида кремния присутствуют элементы Y, Al и O. Наличие этих элементов в карбиде кремния Фальком (L.K.L. Falk) [121] не было обнаружено, но это, скорее всего, потому, что авторы работы [16] спекали LPSSiC-материалы при высокой температуре (1950 °C), а автор работы [121] при температуре 1800–1880 °C.

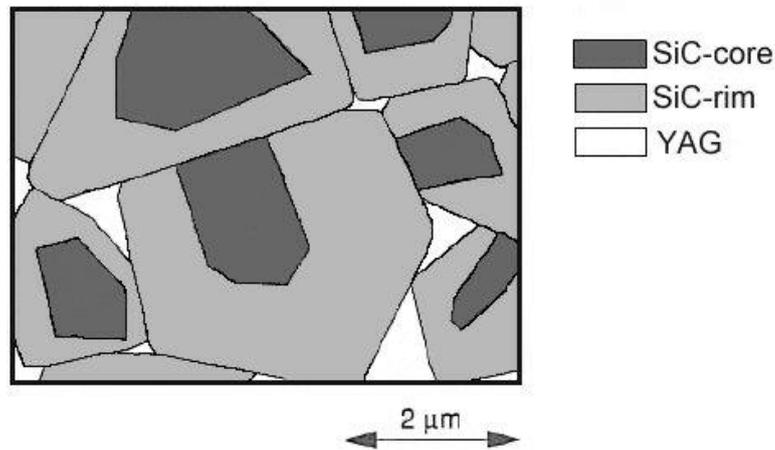


Рисунок 9 – Схема модели структуры LPSSiC-материала [16]

Модель структуры материала «ядро – граничный слой» характерна для $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiAlON}$. Механизм образования модели заключается в растворении неравновесных фаз в жидкости с последующим осаждением на первичные зерна SiC (ядра) перекристаллизованного из расплава карбида кремния (граничный слой).

Каждую частицу SiC окружает тонкий аморфный слой пленки на основе SiO_2 (≈ 1 нм) [16, 36, 43, 92, 121, 256] (рисунок 10).

Аморфный слой также наблюдается между фазами SiC и YAG, как показано на рисунке 11. Размер аморфных пленок 0,8–1,5 нм. Аморфный слой не содержит в своем объеме Y, вероятно он полностью кристаллизуется в YAG, а имеющаяся стекловидная аморфная фаза представляет из себя силикат Al [121].

Согласно работе [257] в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ могут существовать 3 соединения: YAlO_3 (YAP), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). YAP, орторомбическая фаза структуры

перовскита, не стабильна при комнатной температуре, и поэтому она может частично разлагаться при охлаждении до комнатной температуры. YAG и YAM наиболее устойчивые соединения. Фаза YAP образуется при спекании материала состава: 50 % мол. Y_2O_3 + 50 % мол. Al_2O_3 , при нормальных условиях охлаждения образуются только фазы YAG и YAM. Спекание порошков α -SiC и β -SiC в присутствии YAG приводит к формированию 6H и 4H политипов SiC [16, 87]. Нужно учитывать диффузию Y, Al и O [15], а также влияние, которое она оказывает на стабилизацию политипов. Соединение $YAlO_3$ может распадаться на YAG и $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ [124, 258].

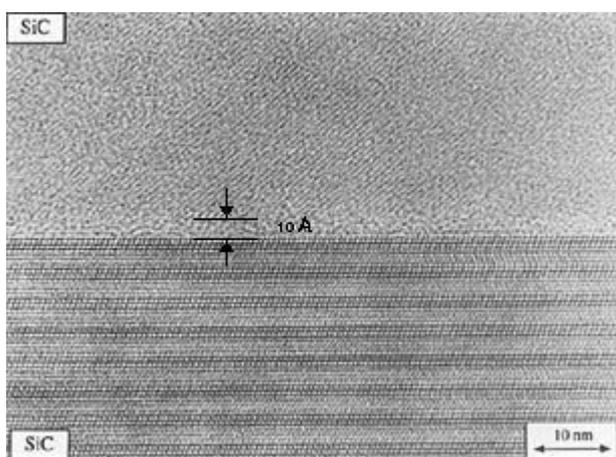


Рисунок 10 – Микрофотография, показывающая аморфную фазу между двумя зёрнами SiC (между стрелками ~1 нм) [16]

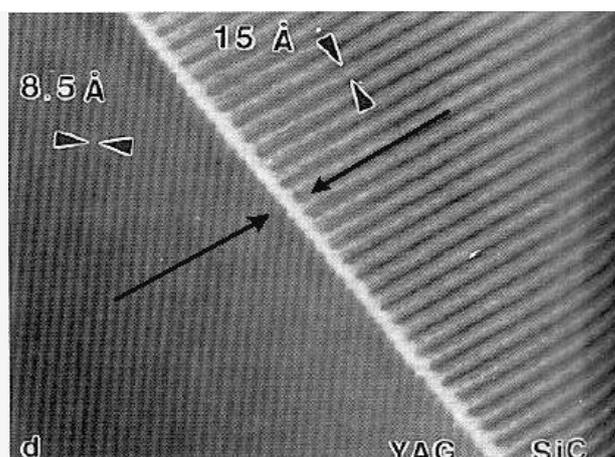


Рисунок 11 – Микрофотография, показывающая аморфную фазу между SiC и YAG [135]

1.1.6.7 Взаимосвязь микроструктура–свойства LPSSiC-материалов

В технической литературе представлено много работ, посвященных изучению взаимосвязи между микроструктурой LPSSiC-материала и вязкостью разрушения [19, 43, 56, 183, 217, 318], микроструктурой и прочностью при изгибе [17, 18, 59, 75, 76].

Зависимость коэффициента трещиностойкости (вязкости разрушения) и микроструктуры материала

Вязкостью разрушения называется свойство материала сохранять устойчивость к разрушению. Основные особенности микроструктуры, которые имеют наибольшее влияние на механические свойства (в частности на вязкость разрушения) – состав оксидной фазы и размер зерен SiC в материале после спекания.

Прочность и вязкость разрушения LPSSiC выше, чем у SiSiC-материалов. Наличие оксидной фазы в LPSSiC-материале позволяет в процессе спекания снизить дефекты материала и придать ему жесткость [12]. Считается, что зарождение трещин происходит в результате: несоответствия коэффициентов термических расширений (КТР) между окси-

дной фазой и карбидом кремния [259]; нарушения межфазного сцепления на границе зерно карбида кремния–оксидная фаза; ослабления границы зерен карбида кремния [12, 218]. Два последних явления приводят к распространению трещин вдоль границ зерен, что требует больше энергии, чем, если бы трещина распространялась транскристаллитно, т.к. путь межзеренной (интеркристаллитной) трещины значительно длиннее. Этот механизм придания жёсткости материалу известен как «отклонение трещины».

При спекании SiC-материалов с добавкой YAG установлено увеличение значения вязкости разрушения [12, 183, 184], хотя при этом разница в КТР SiC и YAG составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12]. Наличие стеклообразных фаз на границах зерен снижает КТР до $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Высокая жесткость проявляется в LPSSiC-материалах со структурой вытянутых зерен, где увеличивается количество отклонений трещин [12].

Пример трещины в LPSSiC-материале со структурой вытянутых зерен представлен на рисунке 12. В работе [12] показано почти двукратное увеличение вязкости разрушения (до $4,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) LPSSiC-материалов с матрицей из вытянутых зерен в результате увеличения пути трещины.

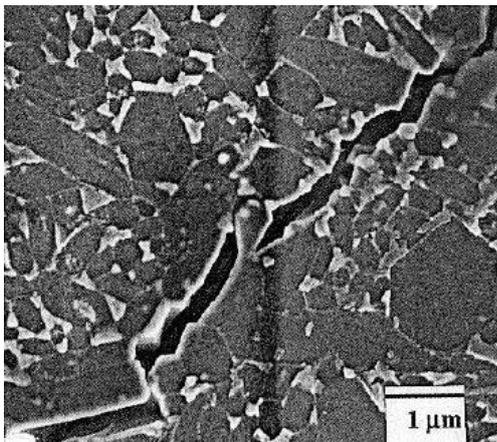


Рисунок 12 – Структура LPSSiC-материала с межзеренным разрушением [259]

В технической литературе имеется много работ, в которых показано, что увеличение размера зерен повышает вязкость разрушения (K_{IC}) [12, 115–117, 129, 130, 183, 251, 255]. Авторы работ [122, 250] не наблюдали большого увеличения вязкости разрушения и изменения вида и размера зерен, хотя структура LPSSiC-материала состояла из вытянутых карбидо-кремниевых зерен. Объяснением этому может служить рассмотрение поведения кинетической энергии в материалах со структурой вытянутых зерен, связанное с быстрым и нестационарным ростом дефектов, ускоряющих огибание трещиной удлинённых зерен. По мнению авторов работы [250], значение K_{IC} материала связано с квадратным корнем среднего размера зерен следующим образом:

$$K_{IC} = f((d_{0,5})^2). \quad (22)$$

Большинство работ, изучающих свойства LPSSiC-материала, сосредоточено на рассмотрении закономерности влияния размера зерен SiC на его прочность. $\beta \rightarrow \alpha$ фазо-

вый переход приводит к интенсивному росту вытянутых зерен. Вязкость разрушения таких материалов может быть увеличена до $8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [129].

В работе [118] в процессе спекания LPSSiC-материала в межзеренном слое зафиксировано снижение содержания алюминия, что увеличивает его КТР, приближая его к КТР чистого карбида кремния. Этим можно объяснить снижение K_{IC} после термической обработки в течение 2 ч. с 3,8 до $3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и незначительное изменение его уровня после 4 ч. спекания при температуре $1950 \text{ }^\circ\text{C}$. При 6 ч. выдержке в процессе спекания вязкость разрушения увеличивается до $5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что объясняется ростом концентрации Y в составе межзеренной фазы, однако при малом времени спекания уменьшается разность между КТР SiC-зерен и КТР межзеренной фазы [260].

Авторы работ [184, 261] исследовали влияние различных спекающих добавок в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$, на механические свойства. Микроструктуры материалов не содержали вытянутых зерен. Значения K_{IC} таких материалов низкие – от $2,68$ до $3,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Самая высокая прочность при изгибе зафиксирована у LPSSiC-материалов с добавкой YAG.

В работе [261] получены LPSSiC-материалы методом горячего прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Установлена высокая вязкость разрушения ($K_{IC} = 5,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) материалов при использовании в качестве добавки композиции в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_3$. Соотношение длины зерен к диаметру в материале равно 7. При использовании других спекающих добавок наблюдался более устойчивый рост K_{IC} благодаря формированию микроструктуры, состоящей из вытянутых зерен.

В работе [262] методом горячего прессования при температуре $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 получены материалы на основе $\beta\text{-SiC}$ с разными редкоземельными оксидами (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3) вместе с AlN. В состав шихты вводили небольшое количество $\alpha\text{-SiC}$. После горячего прессования проводили термообработку при температуре $1850 \text{ }^\circ\text{C}$. Обнаружено, что добавление AlN препятствует $\beta \rightarrow \alpha$ фазовому переходу, однако вязкость разрушения таких материалов высокая ($K_{IC} = 6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Авторами работы определено, что с уменьшением ионного радиуса редкоземельных элементов снижается прочность LPSSiC-материалов.

Зависимость прочности от микроструктуры материала

На прочность керамических материалов влияет содержание в их объеме дислокаций и других дефектов (пор и микротрещин). Образование магистральной трещины в материале происходит при возникновении напряжений, превосходящих усилие, препятству-

ющее росту трещины. Уравнение Гриффитса показывает связь между прочностью и величиной дефектов в материале [184, 263, 264]:

$$\sigma = n \cdot K_{IC} / a^{1/2}, \quad (23)$$

где σ – прочность, n – геометрический фактор, зависящий от формы трещины, K_{IC} – коэффициент трещиностойкости, a – длина трещины.

Прочность LPSSiC-материала достигается при сохранении мелкозернистой структуры. В работе [8] прочность материала системы SiC–Y₂O₃–Al₂O₃ после 4 ч. спекания увеличивается с 410 до 540 МПа, но после 8 ч. спекания снижается до 460 МПа в связи со значительным ростом зерен карбида кремния.

Авторы работы [118] показывают, что повышение прочности LPSSiC-материала может быть в результате увеличения количества оксидной добавки.

Спекание в атмосфере Ar и N₂ приводит к получению материалов с увеличенной прочностью при изгибе, в результате его значительного уплотнения при спекании в атмосфере Ar и торможения роста зерен при дальнейшем использовании атмосферы N₂ [188]. В работах [130, 184] показано, что спекание α -SiC с добавками Y₂O₃ и AlN по сравнению с YAG приводит к получению LPSSiC-материалов с повышенной высокотемпературной прочностью (при 1200 °C). Прочность возрастает с 480 МПа при комнатной температуре до 600 МПа при температуре 1200 °C. Это объясняется размягчением межзеренной вязкой стекловидной фазы, которая на начальном этапе (до температуры 1200 °C) еще сильнее скрепляет материал. При дальнейшем увеличении температуры до 1400 °C размягчение оксидов придает материалу «псевдовязкое» течение, что резко снижает его прочность [129, 130, 134, 240, 265].

В работе [129] показано, что при обработке LPSSiC-материалов при 1200–1300 °C в течение 0,2 ч. в воздушной среде наблюдается увеличение прочности с 440 до 1000 МПа, что может быть за счет генерации сжимающих напряжений в результате окисления межзеренной фазы оксинитрида и YAG, и формирования стекловидной фазы γ -Y₂Si₂O₇.

В случае материалов с добавкой оксидов в системе Y₂O₃–Al₂O₃ установлено снижение прочности от 532 МПа при комнатной температуре до 240 МПа при температуре 1400 °C [266]. Это может быть связано с окислением SiC и формированием силиката иттрия γ -Y₂Si₂O₇ и Al₂O₃ в результате взаимодействия SiO₂ с YAG. Эти реакции снижают прочность керамики, поскольку приводят к испарению образовавшихся летучих компонентов и формированию пор в микроструктуре.

Влияние различных добавок на прочность LPSSiC и HPSiC-материалов после дополнительной термообработки изучено в работе [261]. Горячее прессование проходило при температуре 1800 °C, 1 ч. с последующей 3 ч. термической обработкой при 1850 °C

и 1950 °С в атмосфере Ar. При использовании спекающих добавок в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ прочность материала увеличивалась с 500 МПа до 650 МПа, и с 550 до 610 МПа, при увеличении температуры термической обработки с 1800°С до 1950°С, соответственно. В LPSSiC-материалах с оксидами в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ прочность увеличивалась с 580 МПа до 660 МПа и с 650 МПа до 720 МПа, с увеличением температуры термической обработки с 1800 °С до 1850 °С. Резкое снижение прочности наблюдалось при термообработке выше 1950 °С, до 440 МПа и 370 МПа, для оксидных систем $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$. Авторы объясняют такое поведение различиями в химической природе межзеренных оксидных фаз.

Зависимость твердости от микроструктуры

В работе [250] изучены свойства LPSSiC-материалов, спеченных с 3 % мас. YAG. Авторы использовали три вида шихты с разной дисперсностью карбида кремния для получения различных микроструктур. Большие значения твердости (27 ГПа) получены на материалах с наименьшим размером зерен (от 0,5 до 1,2 мкм). Авторами работы [250] установлено, что твердость обратно пропорциональна квадратному корню из среднего размера зерен карбида кремния. Аналогичная зависимость наблюдается в металлах и сплавах, где истинная твердость, связана со средним размером зерен исходя из уравнений Холла–Петча [250]:

$$H = 3\sigma_e, \quad (24)$$

где H – истинная твердость и σ_e – текучесть материала.

$$\sigma_e = \sigma_0 + k/d_{0,5}^{1/2} \text{ (закон Холла–Петча),} \quad (25)$$

где σ_0 – константа прочности, зависящая от размеров зерен, k – параметр, зависящий от материала, $d_{0,5}$ – средний размер зерен.

Снижение твердости с 27 ГПа до 23 ГПа при увеличении среднего размера зерен SiC с 0,125 мкм до 0,3 мкм в SSiC-материалах наблюдали авторы работы [122].

При горячем прессовании SiC с 10 % мас. добавок наблюдается повышение твердости с 22 ГПа до 24,5–25 ГПа после термической обработки [117], вопреки тому, что зафиксировали авторы работ [122, 250]. Снижение твердости объясняется сокращением количества зерен на границе раздела фаз в результате реакций разложения, которая происходит во время термической обработки. Реакции разложения приводят к потерям массы материала от 3 до 5,5 % мас.

Замечено, что твердость уменьшается с увеличением содержания в материале YAG, с 19,3–20,1 ГПа при 5 % мас. YAG до 15,6–16,8 ГПа при 25 % мас. YAG [254]. В случае спекания с $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ [128] и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}\gamma\text{-AlON}$ [127], при котором AlN и $\gamma\text{-AlON}$

образуют твердые растворы с SiC, твердость при увеличении их содержания в материале возрастает. Повышение твердости с увеличением содержания межзеренной фазы противоречит результатам, полученным при спекании LPSSiC-материалов с добавками в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$. При спекании с добавками, содержащими $\gamma-AlON$, твердость увеличилась с 18 ГПа при 10 % мас. добавки до 28 ГПа при 40 % мас. добавки [127]. После введения 50 % мас. $\gamma-AlON$ идет снижение твердости до 26–28 ГПа. При спекании с AlN [128] обнаружено, что твердость увеличилась с 21,2 ГПа при 5 % мас. AlN до 25,4 ГПа при 25 % мас. AlN.

Введение в LPSSiC-материал волокон $\alpha-SiC$ приводит к активизации $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода и возрастанию твердости до 27,5 ГПа [262].

1.1.6.8 Применение LPSSiC-материалов

Абразивный износ материала уменьшается с увеличением его твердости [267], таким образом, твердый карбидокремниевый материал в сочетании с мелкозернистой микроструктурой, приводит к высокой износостойкости. Благодаря этим свойствам карбида кремния материалы на его основе часто используются в качестве абразивов. Карбид кремния используется при изготовлении нагревательных элементов. Регулирование микроструктуры LPSSiC-материалов позволяет контролировать удельное электросопротивление, что может быть полезным при создании нагревательных элементов.

LPSSiC-материалы могут использоваться в качестве элементов «дизельных сажевых фильтров» для очистки газов. Эти материалы дешевле, чем материалы из нитрида кремния, имеют большую твердость и износостойкость, чем корундовые материалы.

Дополнительно следует отметить специальное применение LPSSiC-материалов в тепловых ядерных реакторах на быстрых нейтронах в качестве контейнеров для хранения плутония [268]. Жидкофазно-спеченный карбид кремния используют для производства составных частей теплового двигателя, таких как клапаны, седла клапанов, поршневые пальцы, уплотнения и т.д. [15].

LPSSiC-материалы используют для футеровки помольных агрегатов (шаровых и планетарных мельниц), в качестве узлов трения в погружных насосах для перекачки абразивной жидкости, а также в качестве броневых материалов при защите личного состава и военной техники [269].

1.2 Нитрид кремния

Значительный вклад в создание новых керамических материалов на основе нитрида кремния внесли: Г.Г. Гнесин [270]; Р.А. Андриевский [271–274], Т.Я. Косолапова

[275, 276]; Ю.В. Левинский [277–281]; Т.Я. Бартницкая [282–285]; П.С. Кислый [286] и др. Материалы на основе Si_3N_4 используются в космической, авиационной и радиоэлектронной промышленности. Широкое применение [287, 288] нитрид кремния нашел благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, таких как: низкая плотность ($\rho = 3,20 \text{ г/см}^3$); высокая твердость ($H_\mu = 45,3 \text{ ГПа}$), большая термостойкость (до 300 теплосмен $1200\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$) и коррозионная стойкость в солях, кислотах, щелочах и расплавах многих металлов.

Нитрид кремния существует в двух модификациях – α - и β - Si_3N_4 (структура фенакита Be_2SiO_4), отличающихся между собой порядком чередования тетраэдров Si_3N_4 вдоль направления $\{001\}$ [289–291]. Тройки таких тетраэдров связаны общим атомом азота и расположены под углом 120° друг к другу [272].

Принято считать, что низкотемпературная модификация – α - Si_3N_4 , а высокотемпературная – β - Si_3N_4 , $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход начинается при температуре $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Некоторые данные свидетельствуют о том, что обе формы могут появляться в широкой температурной области. Нитрид кремния, полученный при температуре выше $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ методами плазмохимического синтеза и СВЧ, представляет собой смесь модификаций α - и β - Si_3N_4 [292–294]. Образование разных модификаций Si_3N_4 связано с особенностями синтеза: низкотемпературная форма α - Si_3N_4 образуется при реакции из газовой фазы, а β - Si_3N_4 в результате взаимодействия N_2 с конденсированным кремнием или при перекристаллизации α - Si_3N_4 через эвтектический расплав [295, 296].

В структуре Si_3N_4 все длины связей равны между собой и все связи насыщены. Для такой структуры характерны энергетически устойчивые sp^3 гибридизированные состояния кремния и sp^2 азота, ответственные за сильные ковалентные связи и определяющие высокий уровень механических свойств, высокую температуру разложения и химическую стойкость [289, 291, 297]. Именно по этой причине в нитриде кремния заторможены диффузионные процессы. В таблице 6 представлены основные свойства нитрида кремния.

Преимущественно ковалентный тип связи нитрида кремния обуславливает высокое электросопротивление ($10^{15}\text{--}10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), уменьшающееся до $10^{10}\text{--}10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ с повышением температуры до 1273 К . Поскольку для Si_3N_4 характерен широкий диапазон теплопроводности это позволяет использовать его в качестве и теплопроводящего и теплоизолирующего материала.

Таблица 6 – Свойства нитрида кремния

Свойство	Величина	Источник
Плотность, г/см ³	3,20	[298, 299]
Температура диссоциации при $P_{N_2} = 100$ кПа, °С	1900	[290, 293, 300]
Теплота образования, кДж/моль	751,05	[300]
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре: 25°С 1300 °С	62,8 20,0	[298]
Температурный коэффициент линейного расширения, град ⁻¹ , в интервале температур 20–1000 °С	$2,75-10^{-6}$	[290,301]
Микротвердость, ГПа: α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄	45,3 34,8–35,8	[298, 299]
Модуль упругости, ГПа	120–298	[275]
Удельное электросопротивление, Ом·м	1015–1016	[290]

На формирование структуры нитрида кремния, по мнению авторов [302], влияют примесные атомы, появлению которых способствуют акцепторные примеси (кислород, железо, галогены), искажающие тетраэдр SiN₄, что приводит к нарушению их правильного чередования и образованию фрагмента α -модификации, который устойчив, пока в структуре есть примесные атомы. Искажение структуры β -Si₃N₄ примесями или дефектами приводит к появлению α -Si₃N₄. Введение в исходную шихту оксидных добавок (MgO, Y₂O₃) снижает содержание α -Si₃N₄ в спеченном материале.

Кубический нитрид кремния со структурой шпинели [303] впервые синтезирован в 1999 г. с использованием техники «алмазной наковальни» при температуре 2000 °С и давлении выше 15 ГПа.

При температуре > 1800 °С начинается диссоциация, а при > 1900 °С нитрид кремния полностью диссоциирует на кремний и азот в широком диапазоне давлений [290, 300, 304, 305].

Малый КТР в сочетании с повышенной теплопроводностью определяет высокую термостойкость материалов на основе Si₃N₄. Термодинамические свойства Si₃N₄ подробно рассмотрены в монографии [300].

При комнатной температуре нитрид кремния устойчив по отношению к разбавленным азотной, серной, соляной, плавиковой, фосфорной кислотам. Только при температурах выше 100 °С начинается его разложение в плавиковой и фосфорной кислотах [295, 306]. Полностью разлагается в концентрированных щелочах, в растворах щелочей его стойкость

выше [292, 306]. При высоких температурах нитрид кремния взаимодействует с оксидами металлов, образуя оксинитриды [289, 290, 293, 301].

Порошок Si_3N_4 начинает медленно окисляться на воздухе при температуре $>900\text{ }^\circ\text{C}$ [275]. До $1200\text{ }^\circ\text{C}$ образуется аморфный кремнезем, при более высоких температурах появляется α -кristобалит. Кинетика процесса контролируется скоростью диффузии кислорода через слой оксида.

Повышенной химической активностью в интервале температур $150\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ отличаются тонкодисперсные порошки Si_3N_4 ($d_{0,5} = 0,1\text{ }\mu\text{м}$), которые выделяют газообразный SiO . Начиная с температур $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ образуется устойчивая оксидная пленка, включающая SiO_2 , Si_2ON_2 и α -кristобалит [307]. Окисление значительно ускоряется в присутствии паров воды. При $200\text{ }^\circ\text{C}$ образуется аморфный слой SiO_2 . Объясняется это более быстрой диффузией молекул воды чем кислорода, в аморфном слое [308]. Тонкодисперсные (наноразмерные) порошки разлагаются в растворе щелочи, в фосфорной и серной кислотах значительно быстрее [309, 310].

Анализ физико-химических свойств позволяет сделать вывод об эффективности Si_3N_4 в качестве основы конструкционных материалов. Получить плотные материалы на основе Si_3N_4 без спекающих добавок невозможно.

Наиболее эффективными спекающими добавками для конструкционной керамики на основе Si_3N_4 являются оксиды Y_2O_3 и Al_2O_3 [311–313].

При изучении реакции между нитридом кремния и оксидом иттрия авторами [314] идентифицирована кристаллическая фаза Y-Si -оксинитрида в горячепрессованном материале, которая взаимодействуя с Si_3N_4 , способствует его высокому уплотнению [315, 316].

В работе [317] для горячепрессованного нитридокремниевого материала (HPSN) разработана технология ультрадисперсных порошковых композиций в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$.

Для создания материала с более широким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств Si_3N_4 все чаще используется как основа в сочетании с другими высокотемпературными компонентами. Например, большое внимание обращено к композиционному материалу $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$. Карбид кремния является менее стойким к расплавам солей и металлов, чем нитрид кремния [293]. Используя композиты $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ можно получить материалы, способные работать в окислительных средах при температурах $1750\text{--}1950\text{ K}$ [318]. В таких материалах улучшаются не только механические свойства, но стойкость в химически агрессивных средах и электропроводность [319], что дает возможность применять их в качестве абразивов, износостойких огнеупоров и термисторов.

Следует отметить, что основным достоинством Si_3N_4 , помимо высокой твердости, стойкости к воздействию агрессивных сред и тугоплавкости, являются его химические свойства – не взаимодействие с солями, кислотами и щелочами. Поэтому использование его в качестве основного компонента (матрицы) представляет большой интерес для получения композиционных материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств при работе в агрессивных условиях.

Нитрид кремния перспективен в производстве огнеупоров (тиглей и лодочек для плавки ряда металлов), которые характеризуются высокой стойкостью к действию расплавленного чугуна.

1.2.1 Получение и свойства различных видов нитридокремниевых материалов

Структура и свойства нитридокремниевых материалов, помимо качества сырьевых порошков, в значительной мере зависят от методов их изготовления, отсюда материалы на основе Si_3N_4 подразделяют на следующие основные виды:

- реакционно-связанный нитрид кремния (RBSN);
- горячепрессованный нитрид кремния (HPSN) и горяче изостатически прессованный (HIPSN);
- спеченный нитрид кремния (SSN);
- нитрид кремния, получаемый методами химического газофазного осаждения (GPSN).

Таблица 7 – Условия получения материалов на основе нитрида кремния [294]

Тип материала	Основные исходные компоненты	Условия спекания		Длительность спекания, ч	Состав газовой среды	Состав засыпки
		T , °C	P , МПа			
RBSN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si	1250–1600	0,06–2,0	10–50	N_2 , NH_3	Si_3N_4 , BN
HPSN	α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, активатор	1600–1800	10–50	0,1–3	–	–
HIPSN	α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, активатор	1500–1600	10–50	1–3	–	–
SSN	α - или $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, активатор	1700–1900	0,1–0,2	0,5–3	N_2 , NH_3 , H_2	Si_3N_4 , BN
GPSN	NH_3 , Si	1000–1600	0,01–0,12	12	N_2 , NH_3 , H_2	–

Для кристаллической решетки нитрида кремния характерна низкая концентрация и подвижность дефектов, а также заторможенность диффузионных процессов. По данным Тюммлера (F. Thimmler) [320] парциальные коэффициенты диффузии азота в α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при

максимально допустимой температуре спекания (1800 °С) имеют значения 10^{-12} – 10^{-17} см²/с. С этими особенностями связаны трудности при получении поликристаллических спеченных материалов.

Технологические режимы и условия получения материалов на основе нитрида кремния приведены в таблице 7, а основные свойства материалов, по данным работ зарубежных ученых [321–325], указаны в таблице 8. Как видно из таблицы 8, горячепрессованный нитрид кремния по комплексу свойств превосходит материалы, полученные другими методами.

Таблица 8 – Свойства материалов на основе нитрида кремния [294, 321–325]

Параметр	Нитрид кремния		
	HPSN	RBSN	SSN
Плотность, г/см ³	3,20–3,30	2,20–2,60	3,15–3,20
Предел прочности, МПа при изгибе при 20 °С при 1400 °С при растяжении при сжатии	600–1000	145–320	400–735
	320–370	135–380	275
	400–580	70–140	250–450
	>2500	600–1000	>2500
Критический коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м ^{1/2} , при 20 °С при 1200 °С	5–8	1,2–3,0	5–8
	13–15	2,5–4,0	9–16
Модуль Вейбулла	10–15	10–15	8
Твердость по Виккерсу (нагрузка 0,5 кг), ГПа	18–21,6	8,8–9,8	15,7–17,6
Модуль упругости, ГПа	210–317	165–200	260–310
Коэффициент Пуассона	0,25–0,27	0,27	0,25
Температурный коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹ , при 20–1000 °С	(3,2–3,3)·10 ⁻⁶	(2,8–3,3)·10 ⁻⁶	(3,0–3,2)·10 ⁻⁶
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К, при 20 °С при 1000 °С	12–30	8–13	28–40
	16–20	2–8	15–20
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·град)	710	710	790–840

Каждый из методов имеет определенные преимущества и недостатки, поэтому выбор метода изготовления конструкционных изделий должен определяться условиями их назначения.

1.2.1.1 Реакционно-связанные нитридокремниевые материалы (RBSN)

Реакционное спекание нитридной керамики связано с взаимодействием Si или кремнийсодержащих соединений и N₂, в результате чего образуется вторичный Si₃N₄ и оксинитрид кремния Si₂ON₂.

Установлено, что при азотировании прессовок из порошка кремния их максимальная относительная плотность не должна превышать 60 %. При меньшей пористости реакционное спекание не обеспечивает полное азотирование [326].

На его начальной стадии при температурах 1100–1350 °С синтезируется α - Si_3N_4 , заполняющий поры. При температурах выше точки плавления кремния кристаллизуются из расплава частицы α - и β - Si_3N_4 , образующие непрерывный нитридный каркас.

Остаточная пористость реакционно-связанных материалов на основе Si_3N_4 неизбежна. Для ее снижения разработаны способы дополнительной обработки, которые связаны с пропиткой пористого каркаса галогенидами кремния и последующей обработкой в среде аммиака и термообработкой до Si_3N_4 (галогенид аммония после удаляется). При многократном повторении данной операции пористость RBSN-материалов снижается с 20 до 5 % об. В результате реакционного спекания при повышенном давлении азота с использованием кремнийсодержащих засыпок, способствующих переносу паров кремния и осаждению Si_3N_4 в порах спекаемого материала, также возможно получение нитридокремниевой керамики с повышенной плотностью.

1.2.1.2 Горячепрессованные нитридокремниевые материалы (HPSN)

При горячем прессовании нитрида кремния с оксидными активирующими добавками происходят следующие процессы: образование легкоплавких силикатов и стекол; перераспределение частиц Si_3N_4 в присутствии жидкой силикатной фазы; растворение α - и β - Si_3N_4 в силикатном расплаве; перекристаллизация его и осаждение на частицах первичного нитрида кремния в виде β - Si_3N_4 ; образование оксинитридных фаз («сиалонов»); уплотнение, за счет придания материалу внешнего давления.

Горячим прессованием нитрида кремния с оксидными активаторами можно получить низкопористые гетерофазные материалы, управление структурой и свойствами которых осуществляется путем:

- использования исходных порошков с определенным фазовым составом и содержанием кислорода;
- выбора вида и концентрации активатора;
- оптимизации технологического режима горячего прессования.

Материалы на основе Si_3N_4 с использованием добавки ZrO_2 , полученные горячим прессованием, отличаются высокой стойкостью к окислению и термостойкостью [327, 328]. При добавлении 20 % об. ZrO_2 возрастает K_{IC} и $\sigma_{изг}$, что обусловлено возникновением в поверхностных слоях растягивающих напряжений за счет изменения размеров зерен ZrO_2 при фазовом переходе. Так, прочность при изгибе композиции Si_3N_4 – ZrO_2 при 20 °С составляет

800–850 МПа, а при 1200 °С – $\sigma_{изг} = 400–450$ МПа. На основе композиции $Si_3N_4-ZrO_2$ [329] получают электроизоляционные огнеупорные материалы, обладающие высоким уровнем механических, диэлектрических и термомеханических свойств, а также низким значением КТР.

Некоторые свойства горячепрессованных и спеченных материалов на основе Si_3N_4 представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Свойства материалов на основе нитрида кремния

Материал	Метод получения	Фазовый состав	Предел прочности при изгибе, МПа	Температура падения прочности, °С	Коэф-т трещиност., МПа·м ^{1/2}	Твердость <i>HV</i> , ГПа
Si_3N_4-MgO	НР	$\beta-Si_3N_4$ стеклофаза	650–800	900–1000	5,0	18–19
$Si_3N_4-Y_2O_3$	НР	$\beta-Si_3N_4$ кристаллические фазы	700–800	1000	6,0–6,5	17–19
$Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$	Спекание	$\beta-Si_3N_4$ стеклофаза	800–1000	1000	7,0	16–18
Si_3N_4 -оксид РЗЭ	ННР	$\beta-Si_3N_4$ кристаллические фазы	800–1000	1300–1400	–	18–19
$Si_3N_4-ZrO_2$	НР	$\beta-Si_3N_4$, $\alpha-Si_3N_4$, ZrO_2	800–850	–	7,0–7,5	17–19

1.2.1.3 Свободно-спеченные нитридокремниевые материалы (SSN)

При получении SSN-материалов активирующие добавки образуют жидкую фазу и способствуют массопереносу в процессе спекания.

К наиболее эффективным спекающим добавкам для SSN-материалов можно отнести оксиды бериллия, некоторых щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов, а также алюминия, иттрия и циркония [315, 330–333].

Оксиды, выступающие в качестве спекающих добавок, взаимодействуя с SiO_2 , всегда имеющемся на поверхности частиц Si_3N_4 , образуют при спекании или горячем прессовании жидкие силикатные фазы, через которые диффундирует азот, что приводит к перекристаллизации Si_3N_4 . Например, при введении MgO нитрид кремния взаимодействует с кислородом, растворенным в Si_3N_4 , с SiO_2 и Si_2ON_2 , образует форстерит, энстатит и стекла переменного состава, которые располагаются по границам зерен нитрида кремния, препятствуя их рекристаллизации. Наряду с формированием силикатных фаз происходит растворение MgO в решетке Si_3N_4 , а также кристаллизация нитрида, отвечающего составу $MgSiN_2$.

При использовании в качестве активатора Al_2O_3 в процессе свободного спекания или горячего прессования образуются твердые растворы алюминия и кислорода в решетке Si_3N_4 («сиалоны»).

Введение комплексной добавки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить высокопрочную нитридокремниевую керамику [334, 335]. При добавлении к Si_3N_4 значительного количества Y_2O_3 (до 15–18 % мас.) получены материалы с чрезвычайно высоким уровнем прочности ($\sigma_{\text{изг}} = 800\text{--}850$ МПа) и коэффициента трещиностойкости ($K_{IC} = 13$ МПа·м^{1/2}) при повышенных температурах [336, 337]. Высокий уровень механических свойств материалов связывают с образованием тугоплавкого (1850 °С) Y–Si-оксинитрида и формированием вытянутых зерен длиной 7–10 мкм.

Основные факторы оптимизации технологии нитридокремниевой керамики можно классифицировать следующим образом:

- **дисперсность исходных порошков** способствует возрастанию активности порошков при спекании. Однако ультрадисперсные (<0,1 мкм) порошки Si_3N_4 имеют большое содержание кислорода, который при спекании повышает потерю массы за счет взаимодействия оксидов с Si_3N_4 , а также приводит к повышению содержания легкоплавкой стеклофазы. Существует оптимальный диапазон дисперсности порошков Si_3N_4 в пределах 0,5–1,0 мкм, обеспечивающий, с одной стороны, эффективное уплотнение при спекании, с другой, не приводящий к чрезмерному возрастанию содержания легкоплавких силикатных фаз;

- **фазовый состав исходных порошков**. Исследователями [272] доказана положительная роль $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода при спекании и горячем прессовании, что повышает уровень механических свойств изделий;

- **примеси**. В техническом кремнии наряду с кислородом присутствует ряд металлических примесей (Al, Mg и др.), которые оказывают катализирующее влияние на процесс синтеза Si_3N_4 при азотировании и, следовательно, способствуют реакционному спеканию. В то же время при SSN и HPSN эти примеси образуют легкоплавкие силикаты, силициды и эвтектики, снижающие жаропрочность Si_3N_4 -керамики. Поэтому в зависимости от области применения и способа получения материала необходимо предъявлять определенные требования к чистоте исходного сырья;

- **добавки**. В условиях свободного спекания (горячего прессования) с учетом дисперсности исходных компонентов необходимо минимизировать количество активирующих добавок (содержание оксидов не должно превышать 20 % мас.).

- **режим спекания (температура, время, давление)**. Факторы, определяющие режим спекания, оптимизируют с учетом достижения заданной степени уплотнения и

уровня свойств. При этом необходимо учитывать, что максимальная температура спекания лимитируется диссоциацией Si_3N_4 .

1.2.1.4 Нитрид кремния, получаемый методом химического газофазного осаждения (GPSN)

Нитрид кремния получают при взаимодействии летучих галогенидов кремния с аммиаком на горячих подложках, нагретых до температуры выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Формируются плотные слои Si_3N_4 , размер кристаллитов которых зависит от температуры осаждения, концентрации и скорости протекания газообразных реагентов.

1.2.2 Области применения нитридокремниевой керамики

Керамика на основе нитрида кремния благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам является перспективной для создания элементов газотурбинных двигателей V–VI поколений, для авиакосмической техники и автотранспорта (сопловые и рабочие лопатки, диск турбины, надроторные уплотнения, камеры сгорания, толкатели клапанов и т.п.). Кроме того, основными областями применения нитридокремниевых материалов являются:

- атомная, химическая, металлургическая промышленности (тигли, хлороводы при производстве хлористого алюминия, термопарные чехлы, литники, трубы в процессе производства металлов, футеровочные плиты для изоляции печей) [269];
- в сварочном производстве (сварочные сопла, диффузоры, электроизоляторы, термисторы) [269];
- в ювелирной промышленности (тигли для плавки серебра, золота);
- в стекольной промышленности (пресс-формы для производства термостойкой стеклянной посуды);
- в химической промышленности (клапаны, уплотнительные кольца, прокладки для насосов, работающих в агрессивных средах) [269];
- в машиностроении (износостойкие элементы оборудования текстильной промышленности, рушко-центробежных машин, применяемых для производства растительного масла, износостойкие элементы подшипников, рабочие пластины режущих инструментов, мелющие тела и др.).

Выводы по аналитическому обзору

1. Обобщение новейших достижений в области материаловедения и технологических разработок ведущих фирм делают возможным утверждение о том, что значительное улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных

материалов на основе ковалентных соединений карбида и нитрида кремния достигается только за счет комплексного подхода к решению данной проблемы. Повышение уровня свойств и получение материалов с регулируемой структурой обеспечивается за счет как направленного модифицирования основной составляющей – карбида и нитрида кремния, так и изменения состава, дисперсности, концентрации и технологического способа введения оксидных активирующих спекание добавок с учетом их термодинамической и физико-химической совместимости с SiC и Si₃N₄.

2. Повышение уровня механических и эксплуатационных характеристик, в том числе прочности и коэффициента трещиностойкости, возможно путем легирования или создания компонентов на основе наноразмерных или субмикронных порошков (SiC, Si₃N₄, MeO). Активизация процессов диффузии и массопереноса материала приводит к более интенсивной консолидации и способствует повышению уровня механических и эксплуатационных свойств.

3. Наибольший интерес представляет изучение механизма взаимодействия SiC с оксидными активирующими добавками, полученного как свободным спеканием и горячим прессованием, так и искровым плазменным спеканием. При этом наименее изученными, по данным научно-технической литературы, вопросами остаются: возможность снижения температуры спекания (горячего прессования) за счет предварительного синтеза многокомпонентных оксидных эвтектических композиций; уменьшение концентрации оксидной активирующей добавки, что способствует повышению высокотемпературных свойств и коррозионной стойкости.

4. Одним из решений поставленной задачи повышения уровня механических свойств материалов на основе карбида и нитрида кремния является армирование волокнами SiC_f, C_f и нитевидными кристаллами SiC_w и Si₃N_{4w}, а также самоармирование структуры в процессе высокотемпературного спекания, однако в литературе недостаточно информации по физико-химическим особенностям армированных и самоармированных жидкофазно-спекенных SiC- и Si₃N₄-материалов.

5. В патентной и научно-технической литературе мало информации о взаимосвязи между механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками конструкционной керамики на основе SiC и Si₃N₄, в зависимости от особенностей ее консолидации, технологических режимов формования и спекания (горячего прессования).

2 Характеристика исходных материалов и методика эксперимента

2.1 Характеристика исходных материалов

Использованные в работе исходные вещества представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристика исходных веществ

Наименование вещества	Химическая формула	Марка	Фирма производитель (страна)	ГОСТ, ТУ
Шихта LPSSiC	90% SiC +10% YAG	Sika DEN-SITEC-L	Saint-Gobain Industrial Ceramics (Германия)	–
Карбид кремния	α -SiC	FCP-15NLC	Saint-Gobain Ceramic Materials A/S» (Норвегия)	–
Карбид кремния	α -SiC	Sika Sintex 20c	Saint-Gobain Industrial Ceramics (Германия)	–
Карбид кремния	β -SiC	–	H.C. Starck (Германия)	–
Карбид кремния	α -SiC	M 40	ОАО «Волжский абразивный завод» (Россия)	ГОСТ 26327–84
Карбид кремния	α -SiC	M 5	ОАО «Волжский абразивный завод» (Россия)	ГОСТ 26327–84
Карбид кремния	α -SiC	осч	ООО «Плазмотерм» (Россия)	–
Волокна карбида кремния	SiC _f	–	«Berghof», ФРГ	–
Нитев. кристаллы карбида кремния	SiC _w	–	Tateho chemical industries Co (Япония)	–
Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	осч	(Россия)	ГОСТ 23862.15–79
Оксид иттрия	Y ₂ O ₃	осч	Прагма (Россия)	ГОСТ 8136–85
Оксид магния	MgO	осч	ООО «Нефтегазхимкомплект» (Россия)	ГОСТ 4526–75
Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	ч	ООО «Плазмотерм» (Россия)	ГОСТ 23862.15–79
Оксид иттрия	Y ₂ O ₃	ч	ООО «Плазмотерм» (Россия)	ГОСТ 8136–85

Продолжение таблицы 10

Оксид магния	MgO	ч	ООО «Плазмотерм» (Россия)	ГОСТ 4526–75
Нитрат алюминия	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	осч	Донецкий з-д химре- активов (Украина)	ТУ 6–09–3657–74
Нитрат иттрия	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	хч	Донецкий з-д хим- реактивов (Украи- на)	ТУ 6–09–4676–83
Нитрат магния	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	хч	АО «Реахим» (Россия)	ГОСТ 11088–75
Гидроксид натрия	NaOH	осч	ООО «Лабсинтез» (Россия)	ГОСТ 4328–77
Гидроксид ам- мония	NH ₄ OH	осч	Сигма Тек (Россия)	ГОСТ 24147–80
Шихта SSN	90% Si ₃ N ₄ +10% YAG	–	Neomat Co (Латвия)	–
Нитрид кремния	β-Si ₃ N ₄	LC–12	Н.С. Starck (Германия)	–
Нитрид кремния	β-Si ₃ N ₄	ч	Макеевский филиал ОКТБ ИПМ НАН (Украина)	–
Нитрид кремния	α-Si ₃ N ₄ + β-Si ₃ N ₄	ч	ФГБУ ИСМАН РАН (Россия)	–
Нитрид кремния	Si ₃ N _{4w}	–	Tateho chemical in- dustries Co (Япония)	–
Кремний	Si	КР 00	ЗАО Промышлен- ная Инвестиционная Компания (Россия)	ГОСТ 2169–69
Сажа	C	К–354	(Россия)	–

В качестве вспомогательных использовались вещества и материалы, указанные в таблице 11.

Таблица 11 – Вспомогательные вещества и материалы

Наименование	Хим. формула	ГОСТ, ОСТ, ТУ	Назначение
Спирт этиловый	C ₂ H ₅ OH	ГОСТ 18300–87	Среда для помола
Дистиллированная вода	H ₂ O	ГОСТ 6709–72	Среда для помола
Шары помольные	Al ₂ O ₃ , SiC	–	Мелющие тела

Продолжение таблицы 11

Нитрид бора	$\text{BN}_{\text{гекс}}$	ТУ 2155–313–05808008–00	Материал для обмазки контейнеров при спекании
Графлекс	–	ТУ 5728–001–50187417–99	Материал для подкладки в контейнеры при спекании
Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	–	ТУ 48–095–5467–91	Временная технологическая связка
Поливинилпирролидон (PVP)	–	ТУ 48–093–4628–98	Временная технологическая связка
Азот	N_2	ГОСТ 9293–74	Среда для спекания
Аргон	Ar	ГОСТ 10157–79	Среда для спекания
Сера элементарная	S	ТУ 6–09–2546–77	Материал для заливки шлифов
Шлифовальные пасты	–	ГОСТ 25593–83Е	Материал для полировки образцов

2.2 Методика эксперимента

2.2.1 Определение размера частиц методом лазерной дифракции

Определение размера частиц проводили методом лазерной дифракции на анализаторе Malvern Mastersizer 2000 в соответствии с международным стандартом ISO 24235, путем определения интенсивности света, рассеянного частицами порошка, диспергированными в жидкой среде, при облучении лучом лазера. Приготовление пробы осуществлялось в соответствии со стандартом ISO 14703. При необходимости пробу подвергали воздействию ультразвуковых колебаний с помощью встроенного излучателя.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

При рентгенофазовом анализе (РФА) исходных порошковых объектов и спечённых композиционных материалов использовался метод порошка [338]. Для съёмки по методу порошка образцы измельчали до размера частиц менее 60 мкм. Съёмка осуществлялась со скоростью 2 °/мин с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с Ni-фильтром. Для идентификации соединений при РФА использовали программный пакет Crystallographica Search Match и картотеку JCPDS.

2.2.3 Микроскопические и металлографические исследования

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на микроскопе Quanta 200. Локальный химический микроанализ осуществлялся с помощью

рентгеновского микроспектрального анализатора EDAX. Для проведения анализа структуры образцов изготавливали аншлифы по поперечному сечению (излому) образца или его части площадью до 1 см² [339]. В качестве абразивного материала для полирования аншлифа использовали алмазные пасты. Металлографические исследования образцов проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе МЕЛ–7200 при увеличении до 1000*. Определение среднего размера зерна проводили при помощи программы Thixomet.

2.2.4 Определение плотности и пористости материала

Определение плотности и пористости спечённых керамических материалов проводили методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 9391–80 [339] и ГОСТ 24409–80 [340]. Плотность образцов определяли в соответствии по формуле:

$$\rho = m_{\text{сух.}} \cdot \rho_{\text{вод.}} / (m_{\text{сух.}} - m_{\text{вод.}}), \quad (26)$$

где ρ – плотность образцов, кг/м³; $m_{\text{сух.}}$ – масса сухого образца, кг; $\rho_{\text{вод.}}$ – плотность жидкости, кг/м³; $m_{\text{вод.}}$ – масса образца в жидкости, кг.

Открытую пористость определяли по формуле:

$$P = (m_{\text{нас. вод.}} - m_{\text{сух.}}) \cdot 100\% / (m_{\text{нас. вод.}} - m_{\text{вод.}}), \quad (27)$$

где P – пористость образцов, %; $m_{\text{нас. вод.}}$ – масса образца, насыщенного жидкостью, кг.

2.2.5 Определение линейной усадки

Усадку образцов при спекании определяли по формуле:

$$U = ((l_0 - l_1) / l_0) \cdot 100 \%, \quad (28)$$

где U – усадка спеченных образцов, %; l_0 – размер образцов до спекания, м; l_1 – размер образцов после спекания, м.

2.2.6 Определение потери массы образцов при спекании

Потерю массы образцов при спекании определяли по формуле:

$$\Delta m = ((m_0 - m_1) / m_0) \cdot 100 \%, \quad (29)$$

где Δm – потеря массы спеченных образцов, %; m_0 – масса образцов до спекания, кг; m_1 – масса образцов после спекания, кг.

2.2.7 Определение модуля упругости

Модуль упругости определяли резонансным методом на шлифованных образцах 5×5×45 мм с помощью измерителя резонансных характеристик «ЗВУК–230».

По известным резонансным частотам подсчитывали упругие постоянные материалов [341]. Точность измерения составила 1–2 %.

2.2.8 Определение предела прочности при поперечном изгибе и сжатии

Предел прочности при изгибе определяли на образцах 5×5×45 мм на разрывной машине «Shimadzu AG–300kNX», в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\text{изг}} = 3/2 \cdot P \cdot K / (b \cdot h^2), \quad (30)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – прочность при изгибе, МПа; P – разрушающая сила, Н; K – коэффициент базы испытаний; b – ширина образца, м; h – высота образца, м.

Предел прочности при сжатии определяли на образцах 10×10×10 мм на разрывной машине «Shimadzu AG–300kNX», в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\text{сж}} = P / (b \cdot h), \quad (31)$$

где $\sigma_{\text{сж}}$ – прочность при сжатии, МПа; P – разрушающая сила, Н; K – коэффициент базы испытаний; b – ширина образца, м; h – высота образца, м.

2.2.9 Определение коэффициента трещиностойкости

Определение коэффициента трещиностойкости (K_{IC}) проводили по методу индентирования пирамидой Виккерса [342]. Длину трещин определяли с помощью оптического устройства твердомера ТП–7р–1 с точностью до 10 мкм. Значения K_{IC} определяли по формуле:

$$K_{IC} = 0,018 \cdot (P/c^{1,5}) \cdot (E_{\text{внп}}/HV)^{0,5}, \quad (32)$$

где K_{IC} – коэффициент трещиностойкости, МПа·м^{1/2}; c – длина трещины, м.

2.2.10 Определение микротвердости и твердости по Виккерсу

Микротвердость фазовых составляющих и твердость по Виккерсу определяли на шлифованных образцах на микротвердомерах ПМТ–3 и Shimadzu HNV–G, а также твердомере ТП–7р–1, в соответствии с методикой, описанной в работе [342]. Измерения проводили при нагрузке 0,05–1 кг (5–100 Н) [343].

Значения микротвердости и твердости по Виккерсу определяли по формуле:

$$H_{\mu} \text{ и } HV = (1,854 \cdot 10^7 \cdot P)/d^2, \quad (33)$$

где H_{μ} и HV – микротвердость и твердость по Виккерсу, ГПа; P – нагрузка, Н; d – размер диагонали отпечатка, мм.

2.2.11 Определение температурной зависимости предела прочности при изгибе

Испытание образцов проводили на установке, представляющей из себя воздушную (муфельную) печь, оснащенную устройством для разрушения образцов при изгибе [344]. Опытные образцы имели размеры 3×3×30 мм; Погрешность измерения составляла ± 25 МПа. Значения предела прочности при изгибе определяли в соответствии с формулой (30).

Образец помещался в воздушную (муфельную) печь и нагревался косвенным нагревом до необходимой температуры. Температура измерялась термопарой вблизи поверхности образца. По достижении необходимой температуры образец подвергался разрушению с помощью нагружающего устройства.

2.2.12 Определение параметров смачивания твердой фазы

Определение угла смачивания производили методом «лежащей капли» [345]. Подложки представляли собой плотно спеченные шлифованные диски Ø 20 мм и высотой 5 мм из твердофазно-спеченного карбида кремния. Предварительно спеченные при 1500 °С диски оксидов устанавливали на подложку и подвергали нагреву в вакууме при температурах 1860 °С и 1930 °С, в течение 40 мин. Угол смачивания и структура переходной зоны определялась по поперечным шлифам контактной пары.

2.1.13 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) основан на фиксации изменения энергии системы (образца) в процессе нагревания или охлаждения. Анализ образцов проводили на высокотемпературном dilatометре DIL 402 C со встроенной функцией ДТА. В методе ДТА в одной и той же печи нагревали исследуемое вещество и эталон. При возникновении в образце процессов с выделением или поглощением теплоты, горячие спаи имели различную температуру, в цепи возникал нескомпенсированный термоток, и на дифференциальной кривой фиксировались соответствующие пики.

2.1.14 Исследование процесса линейной усадки при спекании

Измерение линейного термического расширения образцов проводили на dilatометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью, обеспечивающем съемку до температур 2000 °С в атмосфере аргона и азота.

Образец помещали в горизонтальный графитовый держатель, оснащенный графитовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения (диапазон измерения 500–5000 мкм). Термопара (вольфрам-ренийевый сплав, покрытый молибденовым чехлом) находится в непосредственной близости от образца и точно регистрировала его темпера-

туру. Вторая термопара (вольфрам-рениевый сплав) находится в камере с нагревателем. Эта камера имеет независимую от рабочей камеры аргоновую атмосферу. Поток аргона (азота), вводимый в печь, составил 70 мл/мин, нагревание осуществляли до температуры 1950 °С (жидкофазно-спеченный карбид кремния) и 1800 °С (спеченный нитрид кремния).

2.2.15 Определение коэффициента теплопроводности

Коэффициент теплопроводности (λ) определяли на сконструированной установке, позволяющей определять λ в температурном интервале от комнатной температуры до 1500 °С. Исследуемые образцы, в виде полированных стержней $l = 30$ мм, $\varnothing 10$ мм, помещали в камеру установки. Образец нагревали с одной стороны, а с другой поддерживали при постоянной температуре охлаждая проточной водой. С двух сторон стержня на расстоянии $L = 20$ мм закреплены две термопары, фиксирующие разницу температуры. Стержень по всей длине окружен изолирующей оболочкой. Коэффициент теплопроводности определяли по формуле:

$$\lambda = (q \cdot L) / ((T_1 - T_2) \cdot S), \quad (34)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт / (м · К); q – подаваемая на образец мощность, Вт; L – расстояние между двумя термопарами, м; T_1 и T_2 – температуры в разных концах образца, К; S – площадь сечения образца, м².

2.2.16 Определение коэффициента трения

Испытания на трение проводили на экспериментальной установке в условиях торможения [346]. Подвижный диск с керамическим образцом разгоняется электромотором до максимальной угловой скорости 50 об/с. Неподвижный металлический диск сам может быть объектом испытания, также на него можно закрепить другой керамический или композиционный материал. Грузы (максимальная нагрузка 200 Н) расположены на неподвижной траверсе и обеспечивают контактное давление при трении. Начальная скорость торможения в зависимости от конфигурации образцов может достигать 25 м/с². При торможении каждый оборот регистрируется фотоэлектронным датчиком. Данные с датчика передаются на осциллограф «Актаком 3107». Коэффициент трения (f) рассчитывается по формуле:

$$f = J \cdot (\omega_0^2 - \omega_i^2) / (2 \cdot \pi \cdot L \cdot P), \quad (35)$$

где J – момент инерции вращающихся масс (кг · м²); L – путь торможения (м), на котором угловая скорость изменяется от начального центростремительного ускорения ω_0 до ω_i (с⁻¹); P – нагрузка (Н).

3 Материалы на основе карбида кремния с оксидными активирующими добавками

Получение стандартных жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов включает в себя: перемешивание микропорошков карбида кремния и оксидов алюминия и иттрия, пластифицирование и гранулирование шихты, формование заготовок, сушку и спекание.

В Европе гранулированную шихту для спекания LPSSiC-материалов марки «SIKA DENSITEC-L» производит фирма «Saint-Gobain Ceramic Materials A/S» (Норвегия) [347].

При соблюдении рекомендованных фирмой технологических параметров прессования и спекания гарантируется получение материалов со следующими физико-механическими параметрами: плотность 3,21 г/см³; предел прочности при изгибе 470 МПа; твердость по Виккерсу 24 ГПа; коэффициент трещиностойкости 4,5 МПа·м^{1/2}. В целях реализации программы импортозамещения в работе использованы основные исходные компоненты исключительно российских производителей.

В диссертационной работе получен материал на основе карбида кремния методом жидкофазного спекания из отечественных порошков (SiC, оксиды), снижена температура спекания полученного материала, уменьшено содержание активирующей спекание добавки при сохранении, а по некоторым позициям и увеличении уровня механических характеристик LPSSiC-керамики. Отработаны технологические приемы получения плотных материалов в системе SiC–MeO методами горячего прессования и искрового плазменного спекания, с повышенным уровнем механических свойств. Показана возможность получения армированных композиционных материалов на основе карбида кремния.

3.1 Термодинамический анализ химических реакций

Для анализа совместимости SiC с оксидами и устойчивости сложных оксидов в контакте с карбидом кремния при высоких температурах проведен термодинамический анализ прохождения химических реакций в системе SiC–MeO.

Механизмы фазообразования, термической диссоциации компонентов, а также оценка возможности прохождения химических реакций в системе SiC–MeO определяются рядом факторов, одновременно оценить которые сложно. Для решения этих задач использованы методы моделирования химических и фазовых превращений на основе аппарата равновесной термодинамики.

Для предварительных термодинамических расчетов использовали базу данных ИВТАНТЕРМО для Windows, которая позволяет рассчитывать равновесные составы и свойства сложных химически реагирующих систем, а также осуществлять графический анализ результатов моделирования. Расчет целесообразно проводить в соответствии с тем, в каких условиях рассматривается исследуемая система (постоянство давления и температуры, температуры и объема и др.). Реализованный в программе алгоритм дает возможность определять равновесный состав продуктов реакции, в том числе при отсутствии или наличии газовой среды спекания (например, при спекании в атмосфере N_2 материалов на основе нитрида кремния).

На основе экспертизы и анализа литературных данных [348–350] при помощи базы ИВТАНТЕРМО рассчитаны зависимости фазовых переходов и состава конденсированной фазы от температуры.

3.1.1 Термодинамический анализ системы SiC–MeO

Для жидкофазного спекания активирующими добавками являются оксиды, важным показателем при выборе которых служит их химическая активность в контакте с карбидом кремния, влияющая при спекании на потерю массы материала. Многие авторы [123, 351–353] считают, что потеря массы при спекании вызвана не только испарением оксидных компонентов, но и образованием летучего монооксида кремния в результате химической реакции между SiC и оксидами.

В работе [354] проведено термодинамическое исследование вероятности прохождения химических реакций между SiC и различными оксидами при температуре 2400 К, показано, что наиболее стабильными при взаимодействии с SiC являются следующие оксиды: Al_2O_3 , BeO, HfO_2 , ThO_2 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 (от менее к более стабильному). Умеренную стабильность проявляют оксиды: ZrO_2 , CaO, MgO.

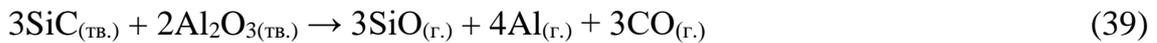
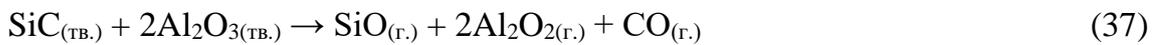
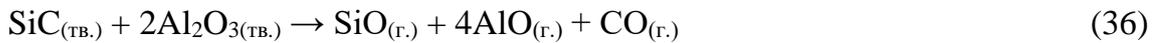
Анализ смеси SiC– Al_2O_3

Использование программы ИВТАНТЕРМО для расчета смесей не всегда позволяет получить результаты, согласующиеся с экспериментальными данными. Поэтому более эффективным является рассмотрение системы в целом – на основе минимизации (максимизации) соответствующего термодинамического потенциала.

Моделирование и расчет как фазовых, так и химических превращений осуществлен на основе специально разработанного комплекса методов, реализованных в программно-информационной системе, включающей компьютерную реализацию методов решения по-

ставленной задачи и соответствующую базу стандартных термодинамических данных [355]. Отличительной особенностью этой системы является то, что программный комплекс рассчитывает не отдельные взаимодействия, а рассматривает (в соответствии с вышеприведенной методологией моделирования) весь комплекс взаимосвязанных реакций и веществ в зависимости от параметров состояния (температура, давление, состав).

В данной работе на основе принципа минимизации энергии Гиббса осуществлены моделирование и расчет химических и фазовых превращений, происходящих в системе SiC–Al₂O₃ при спекании в вакууме. Взаимодействие карбида кремния с оксидом алюминия проходит согласно следующим реакциям:



Для моделирования химических реакций между карбидом кремния и оксидом алюминия выбрано расчетное количество оксидной активирующей добавки Al₂O₃ – 10 % мол. Результаты моделирования с учетом известных данных об индивидуальных фазовых диаграммах компонентов, представлены на рисунке 13.

При комнатной температуре смесь 90 % SiC+10 % Al₂O₃ термодинамически устойчива, оставаясь таковой до 2273 К. При температуре выше 2273 К начинается взаимодействие SiC и Al₂O₃, приводящее к частичному окислению карбида до монооксида кремния и восстановлению оксида алюминия. В процессе реакции взаимодействия SiC с Al₂O₃ последний претерпевает превращения, показанные схематично на рисунке 14.

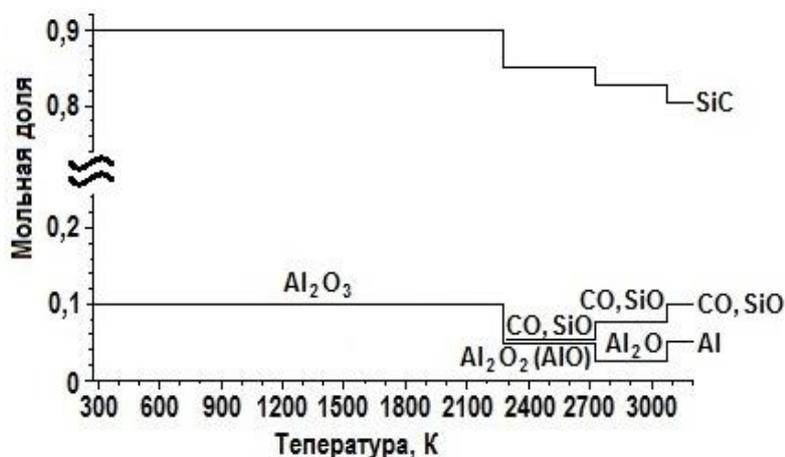


Рисунок 13 – Зависимость фазовых переходов в системе 0,9 SiC–0,1 Al₂O₃ от температуры

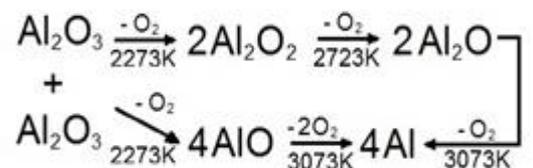


Рисунок 14 – Химические превращения Al₂O₃ при взаимодействии с SiC

При термодинамическом анализе фазовых превращений в системе $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ не учитывалось количество свободных, не взаимодействующих с образованием оксида, кислорода и углерода. Возможность их образования проанализирована на следующих этапах моделирования, где рассматриваются расчеты составов конденсированной фазы в системе $0,9 \text{ SiC}-0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ от температуры, с учетом вероятности протекания не только фазовых, но и химических превращений (рисунок 15).

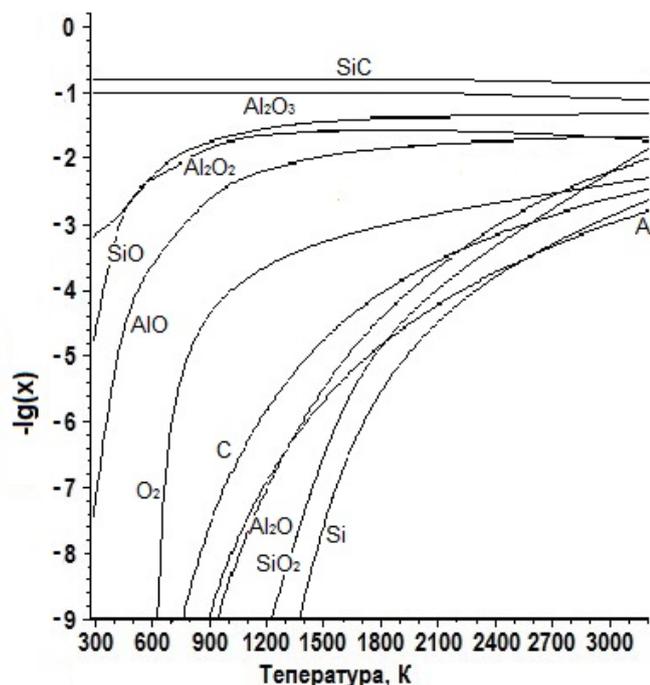


Рисунок 15 – Зависимость состава конденсированной фазы в системе $0,9 \text{ SiC}-0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ от температуры при спекании в вакууме

В процессе взаимодействия SiC с Al_2O_3 потенциал образования соединений и веществ: O_2 , C , Al_2O , Al , Si , SiO_2 очень низкий, что подтверждают приведенные на рисунке 15 расчеты термодинамического моделирования системы $0,9 \text{ SiC}-0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Карбид кремния не претерпевает изменений до температур $2250-2300 \text{ K}$. Концентрация Al_2O_3 начинает снижаться при температурах $2200-2250 \text{ K}$, что приводит к росту газообразных соединений: Al_2O_2 , AlO , Al_2O .

Для подтверждения результатов компьютерного моделирования произведен подсчет свободной энергии Гиббса в интервале температур $1600-3000 \text{ K}$, позволяющий оценить возможности прохождения химических реакций в системе $\text{SiC}-\text{MeO}$ (рисунок 16).

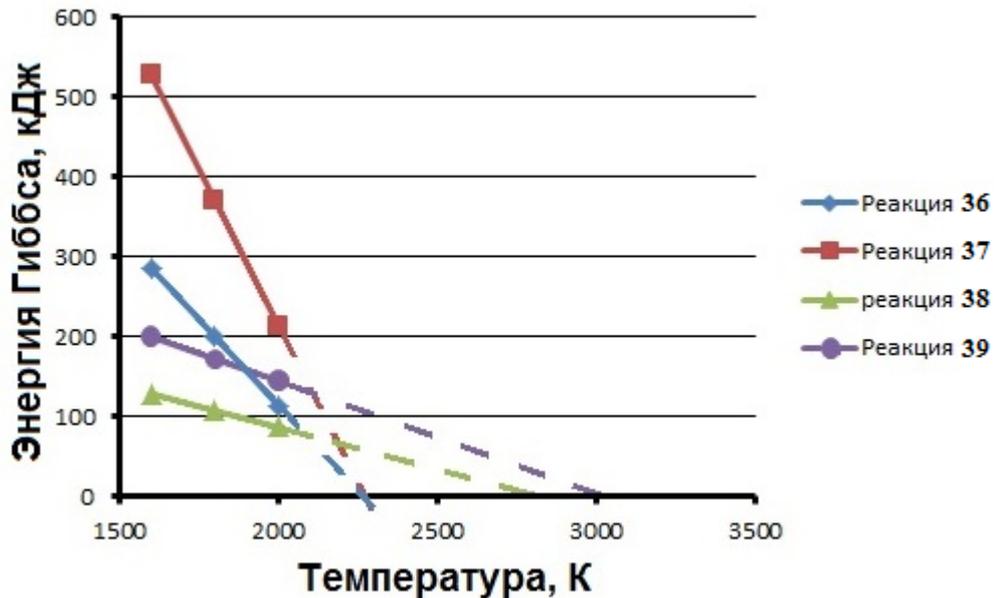
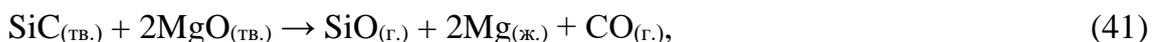


Рисунок 16 – Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций 36–39

Приведенные графики (рисунок 16) подтверждают возможность прохождения реакций 36–39. Взаимодействие карбида кремния и оксида алюминия с образованием: SiO, CO и Al₂O₂ (AlO) (реакции 36 и 37) происходит при температуре выше 2273 К. Образование продуктов, в соответствии с реакциями 38 и 39, происходит при температурах выше 2723 и 3073 К. Полученные в диссертационном исследовании результаты хорошо согласуются с результатами термодинамического анализа системы SiC–MeO, описанными в работах [354, 356].

Анализ смесей SiC–Y₂O₃, SiC–MgO, SiC–SiO₂

При анализе жидкофазного спекания карбидокремниевых материалов, где в качестве активирующих добавок используют алюмоиттриевый гранат и магнезиальную шпинель, необходимо изучить реакции взаимодействия SiC с оксидами (Y₂O₃, MgO). Присутствующая на поверхности частиц SiC оксидная пленка негативно влияет на спекание, за счет образования вязкой стекловидной оксидной фазы. Взаимодействие карбида кремния с оксидами проходит в соответствии с реакциями:



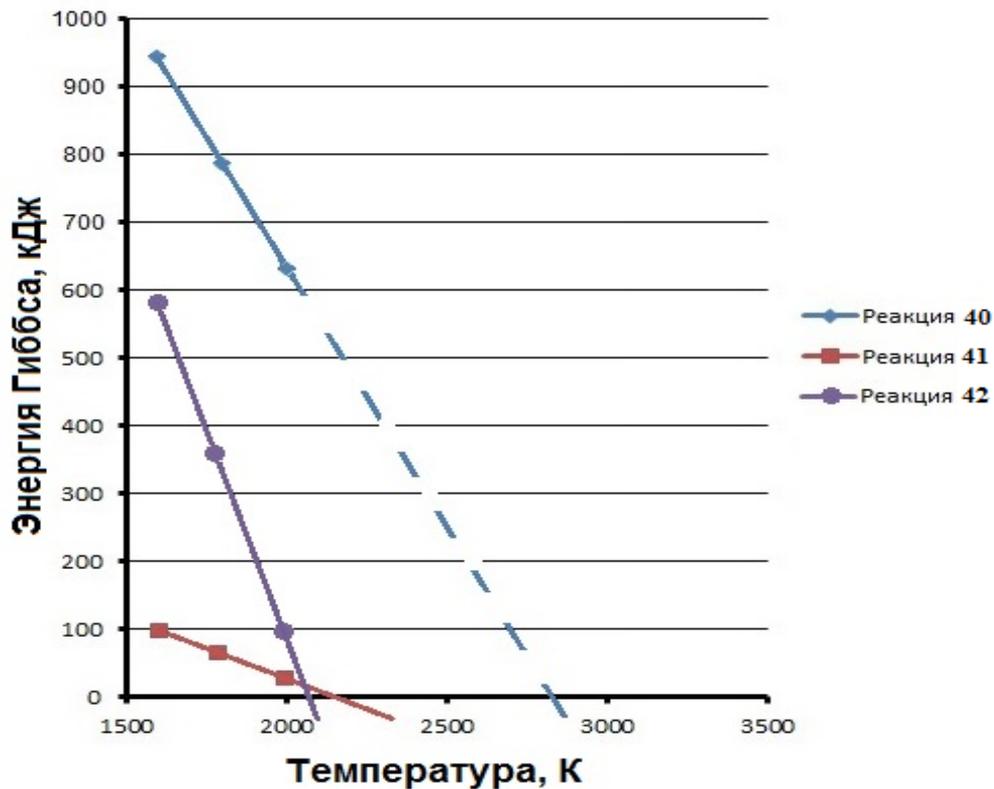


Рисунок 17 – Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций 40–42

Исходя из результатов графика, представленного на рисунке 17, возможность взаимодействия карбида кремния с оксидами (реакции 40–42) вероятна при температурах выше 2873, 2123 и 2073 К, соответственно. Полученные данные свободной энергии Гиббса соответствуют термодинамическим зависимостям системы Si–C–Al–Y–O для LPSSiC-материала, приведенным в работе [357].

Анализ смесей SiC–YAG и SiC–MYA

Для анализа термодинамической устойчивости SiC в контакте с YAG и MYA произведен подсчет свободной энергии Гиббса в интервале температур 1600–2500 К, позволяющий оценить возможности прохождения химических реакций в системе SiC–YAG и SiC–MYA (рисунок 18).

Полученные данные свидетельствуют о возможном прохождении реакций между SiC и YAG, SiC и MYA при температурах 2373 и 2323 К, что ниже температур спекания материалов SiC+YAG и SiC+MYA. Полученные термодинамические данные позволяют заключить, что YAG и MYA более устойчивы в контакте с карбидом кремния по сравнению с индивидуальными оксидами Al₂O₃ (2273 К), MgO (2123 К), что определяет низкую потерю массы при спекании LPSSiC-керамики.

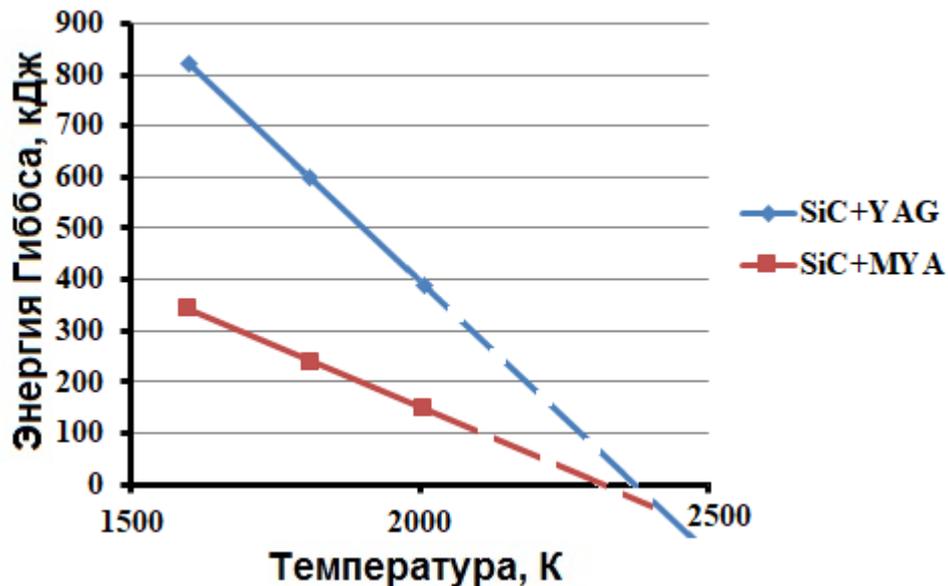


Рисунок 18 – Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для материалов SiC+YAG и SiC+MgO

Для более точной оценки основных термодинамических констант, например, энтальпии образования ΔH_{298}° , в соответствии с [358], можно использовать метод Беркенгейма, или метод средних арифметических, позволяющий получить приемлемый результат.

Проведенные термодинамические исследования систем SiC–MeO позволяют осуществить выбор компонентов активирующих добавок для жидкофазного спекания SiC, а также прогнозировать величину потери массы и изменение при этом общего состава материала.

3.2 Жидкофазное спекание SiC с оксидными добавками алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели

Керамические материалы на основе карбида кремния широко применяются как конструкционные для многих областей техники благодаря высокой прочности и твердости, хорошей стойкости к окислению и высокому сопротивлению термическому удару, а также возможности сохранения уровня механических свойств при высоких температурах [270]. Карбид кремния относится к соединениям, обладающим сильными ковалентными связями, что затрудняет массоперенос при спекании без применения активирующих добавок и приложения внешнего давления. Для получения плотной SiC-керамики используют метод жидкофазного спекания с применением оксидных добавок, который за последние 15–20 лет является объектом множества исследований [359]. Одним из важнейших условий этого метода является снижение температуры появления жидкой фазы, при условии

ее минимальной вязкости и хорошей смачиваемости поверхности частиц карбида кремния [100, 360]. Наиболее перспективными добавками, обеспечивающими при термообработке образование расплава и проведение спекания по жидкофазному механизму, являются оксиды Al_2O_3 , Y_2O_3 и MgO . Однако, в композициях $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiC}-\text{MgO}$ и др. при достижении температур, обеспечивающих жидкофазное спекание, карбид кремния начинает взаимодействовать с оксидами с образованием газообразных продуктов (CO , SiO и др.) (см. п. 3.1). Получение плотных материалов с пористостью $< 5\%$ об. при жидкофазном спекании SiC с индивидуальными оксидами не приводит к положительным результатам [361, 362]. Более высокую устойчивость оксидных компонентов при взаимодействии с SiC можно обеспечить при условии образования ими соединений, например, взаимодействие Y_2O_3 и Al_2O_3 , MgO и Al_2O_3 . Более высокая стабильность сложных оксидов в контакте с SiC по сравнению с индивидуальными оксидами объясняется, вероятно, присутствием дополнительной энергии связи, повышающей их устойчивость. Применение оксида кремния SiO_2 , как компонента спекающей добавки, например, в виде муллита затруднено, из-за высокой вязкости его расплава [363]. В последнее время в нескольких работах [364–370] показано, что порошки α - и β - SiC при добавлении Al_2O_3 и Y_2O_3 уплотняются по механизму жидкофазного спекания при относительно низкой температуре 1850–2000 °С. В системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ существует 3 соединения: $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ алюмоиттриевый гранат (кубическая сингония); $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ перовскит (ромбическая сингония); $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (моноклинная сингония). Диаграмма фазового равновесия характеризуется 3-мя эвтектическими реакциями: $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_9 = \text{жидкость}$ ($t_{\text{эвт}} = 1826$ °С [371, 372], по другим источникам 1816 °С [374]); $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_9 + \text{YAlO}_3 = \text{жидкость}$ ($t_{\text{эвт}} = 1909$ °С [370–372]); $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{куб.}) = \text{жидкость}$ ($t_{\text{эвт}} = 1977$ °С [371–373]) и одной перетектической $\text{YAlO}_3 = \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{жидкость}$ ($t_{\text{перет}} = 2350$ °С [371–373]). Адилов и др. в работе [374] доказали, что фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_9$ и YAlO_3 нестабильны при низких температурах, позднее, в работе [373], подтверждена нестабильность этих фаз ниже 1000 °С. Диаграмма состояния $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [375] представлена одним соединением – магнезиальной шпинелью ($t_{\text{пл}} = 2105 \pm 5$ °С) с широкой областью гомогенности от 38 до 89 % мол. MgO , характеризующейся 2-мя эвтектическими реакциями: $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{шпинель} = \text{жидкость}$ ($t_{\text{эвт}} = 1909$ °С [32]), $\text{шпинель} + \text{MgO} = \text{жидкость}$ ($t_{\text{эвт}} = 1996$ °С [376]).

Применение низкотемпературных эвтектических оксидных активирующих спекание добавок является актуальным шагом при жидкофазном спекании карбидокремние-

вых материалов. Обработка технологии получения материалов с применением отечественных порошков и исследование физико-механических свойств полученных материалов является важной задачей диссертационной работы.

3.2.1 Метод получения и выбор компонентов для жидкофазного спекания

Для получения LPSSiC-материала использовали порошок α -SiC со средним размером частиц $d_{0,5} = 0,8$ мкм марки «FCP–15NLC» («Saint-Gobain Ceramic Materials A/S», Норвегия) [347], следующего химического состава (% мас.): Si_(общ.) – 68,32; Si_(своб.) – 0,22; C_(общ.) – 30,71; C_(своб.) – 0,36; O_(общ.) – 0,29 и Fe₂O₃ – 0,10. Порошки Al₂O₃, Y₂O₃ и MgO, используемые в качестве спекающих добавок, марки «Ч» имели средний размер частиц $d_{0,5} = 1,2; 0,8$ и $0,6$ мкм. Соотношение концентраций вводимых компонентов Al₂O₃ и Y₂O₃ составляло 55,4 и 44,6 % мас., что соответствовало составу алюмоиттриевого граната (3Y₂O₃·5Al₂O₃); для активаторов MgO и Al₂O₃ – 28,3 и 71,7 % мас., что соответствовало составу магнезиальной шпинели (MgO·Al₂O₃).

Таблица 12 – Концентрация компонентов и теоретическая плотность SiC керамики, легированной оксидными добавками

№ состава	Концентрация компонентов, % мас.			Теоретическая плотность $\rho_{теор}, \text{Г/см}^3$		
	α -SiC	Марка порошка SiC				
1	95	FCP–15NLC	5	–	3,26	
2	90		10	–	3,30	
3	85		15	–	3,34	
4	80		20	–	3,38	
5	95		–	5	–	3,23
6	90		–	10	–	3,27
7	85		–	15	–	3,30
8	80		–	20	–	3,33
9	91	SIKA DENSITEC–L	Y ₂ O ₃ (3,5 % мас.) + Al ₂ O ₃ (5,5 % мас.)	–	3,31	

Для изучения влияния активирующих добавок на уплотнение материала при спекании и его механические свойства выбраны 4 состава с разной концентрацией оксидов. Расчетные плотности этих композиций приведены в таблице 12. Для сравнения свойств исследуемых материалов (составы 1–8, таблица 12), полученных в соответствии с технологическими стадиями схемы (рисунок 19), со свойствами стандартной LPSSiC-

керамики, приготовлен материал из готовой гранулированной шихты марки «SIKA DENSITEC–L» (состав 9, таблица 12).

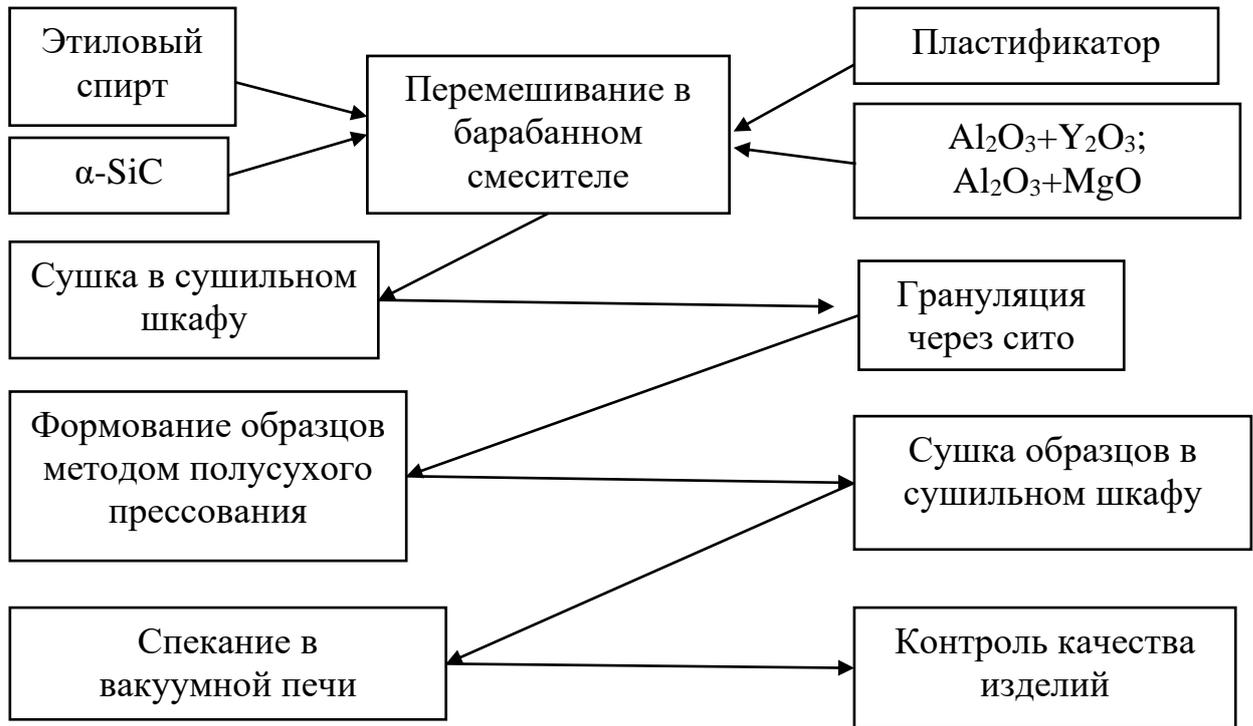


Рисунок 19 – Принципиальная технологическая схема получения жидкофазно-спеченного карбида кремния

Порошок α -SiC с оксидными добавками (составы 1–8) перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч., в качестве пластифицирующей добавки для материалов составов 1–9 использовали 2 % водный раствор органических связующих поливинилпиролонда и полиэтиленгликоля (в соотношении 1:1). Гомогенную суспензию сушили при температуре 70–90 °С до влажности 3,5–5,0 % и гранулировали протиркой порошка через сито с размером ячейки 100 мкм. Из гранулированной шихты методом полусухого одностороннего формования прессовали прямоугольные образцы размером 6×6×60 мм при давлении 100 МПа. Отформованные образцы сушили до нулевой влажности, затем помещали в графитовый контейнер с засыпкой из порошка SiC-крупной фракции с 2 % мас. Al_2O_3 . Добавление 2 % мас. оксида алюминия в засыпку позволяет уменьшить испарение активирующих добавок при спекании образцов, как показано в работе [377]. Образцы спекали в высокотемпературной вакуумной печи с графитовыми нагревателями и футеровкой. Спекание проводили в атмосфере особо чистого аргона в интервале температур 1850–2100 °С с изотермической выдержкой при конечной температуре 1 ч. Выбранный температурный интервал спекания образцов позволяет полностью изучить

влияние температуры (начиная с температуры $T_{\text{эвт}}$ до $T_{\text{пл}}$ оксидов) на механические свойства карбидокремниевых материалов. Принципиальная схема операций получения жидкофазно-спеченного карбида кремния представлена на рисунке 19.

3.2.2 Свойства жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов

Сравнение свойств жидкофазно-спеченных материалов проводили на образцах по следующим физико-механическим характеристикам: усадка, плотность, потеря массы, прочность при изгибе, твердость, коэффициент трещиностойкости. Приведенные свойства для составов 1–8 [378] сравнивались со свойствами полученного нами материала состава 9 и со свойствами стандартного LPSSiC из порошка марки «SIKA DENSITEC–L», в соответствии с данными прайс-листа фирмы «Saint-Gobain Ceramic Materials A/S» [347].

На рисунке 20 представлены графики влияния содержания оксидных активирующих спекание YAG и MA на усадку SiC-керамики, спеченной в интервале температур 1850–2100 °С. Для состава 9, согласно предложенной схеме получения спеченных материалов (рисунок 19), установлена температура спекания 1930 ± 10 °С. Очевидно, что уплотнение карбида кремния напрямую зависит от температуры спекания и концентрации спекающих добавок, при содержании которых > 10 % мас. усадка практически не возрастает и дальнейшего уплотнения материала не происходит (рисунок 20). Усадка материала состава 9 ($U = 18,9 \pm 0,2$ %) близка к значениям усадки для образцов, спеченных при 1950 °С ($U = 18,8 \pm 0,2$ %), что доказывает правильность режима подготовки шихты и спекания материалов согласно приведенной схеме (рисунок 19).

При увеличении концентрации оксидных добавок возрастает объемная доля жидкой фазы, что приводит к полному смачиванию SiC-частиц жидкостью и значительно повышает плотность материала. Кроме того, повышение температуры спекания приводит к уменьшению вязкости жидкой фазы, что также влияет на скорость массопереноса карбида кремния. Высокие значения плотности достигаются на образцах, содержащих 10 % мас. оксидных добавок (составы 2 и 6), спеченных при 1950 °С (для YAG) и 2050 °С (для MA). Плотность образцов (составы 1–4), спеченных при температурах ниже 1900 °С, не высокая, вероятно, из-за большой вязкости оксидной спекающей добавки, не позволяющей максимально уплотнить SiC-керамику (рисунок 21,а). Аналогичные результаты относятся к материалу со спекающей добавкой MA при температуре ниже 2000 °С (рисунок 21,б). Интересно отметить, что плотность материалов с различным со-

держанием оксидных добавок не пропорциональна величине усадки. Высокие значения плотности получены уже при 10 % мас. оксидных спекающих добавок, а максимальная усадка образцов наблюдалась при 20 % мас. их содержании. Полученные противоречия объясняются взаимодействием между SiC и оксидами (в соответствии с реакциями 1–7) и образованием летучих оксидных продуктов реакции (см. п. 3.1.1).

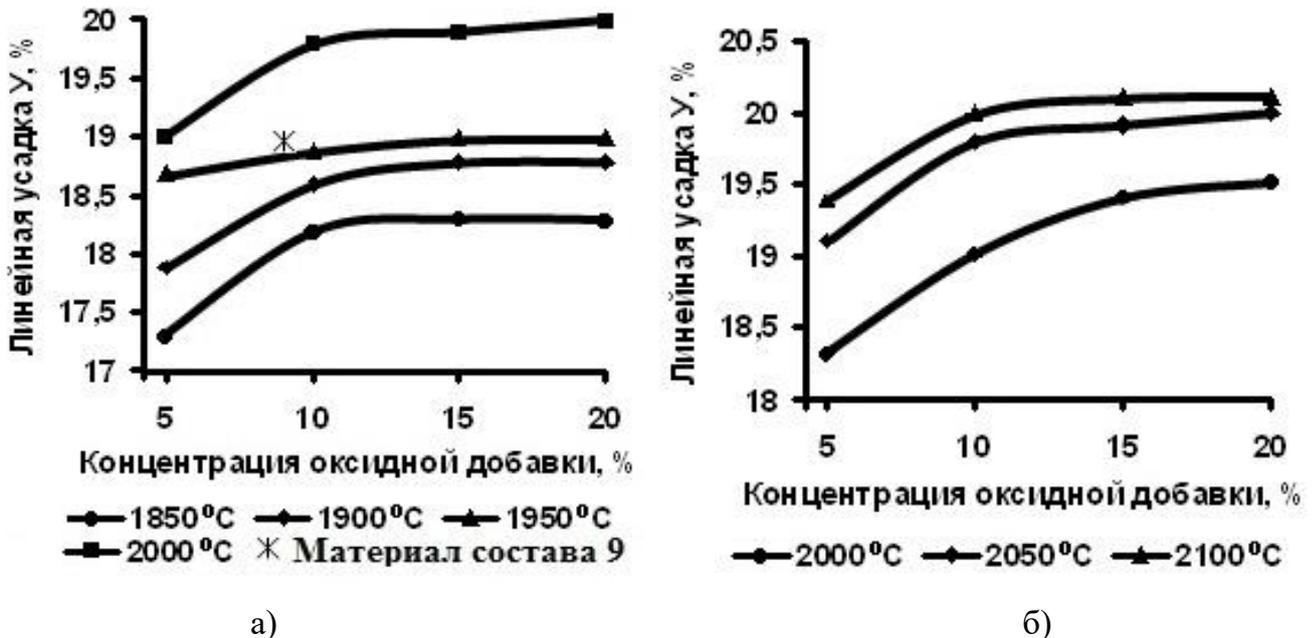


Рисунок 20 – Зависимости линейной усадки от температуры спекания для LPSSiC-материалов и концентрации активирующих спекание добавок: а) YAG; б) MA

Образование газообразных продуктов (SiO , Al_2O , YO , CO и др.) при спекании приводит к формированию пор и снижению плотности керамики. Увеличение концентрации спекающих добавок повышает скорость прохождения реакции между ними и карбидом кремния и, в свою очередь, способствует испарению оксидов. Таким образом, у материалов с максимальной усадкой (при 20 % мас. содержания YAG) при наивысшей температуре (2000 °C) плотность снижается. Испарение оксидных компонентов в процессе спекания можно контролировать исходя из показателя потери массы. Как показано на рисунке 22, большая потеря массы наблюдается при повышении концентрации активирующих добавок в составе SiC-материала и температуры спекания. Потеря массы материала состава 9 низкая (3,2 % мас.), что, вероятнее всего, объясняется высоким качеством гомогенизации процесса шихтовой подготовки, а именно, равномерным распределением оксидных компонентов в процессе перемешивания в строгом соотношении, соответствующем составу YAG.

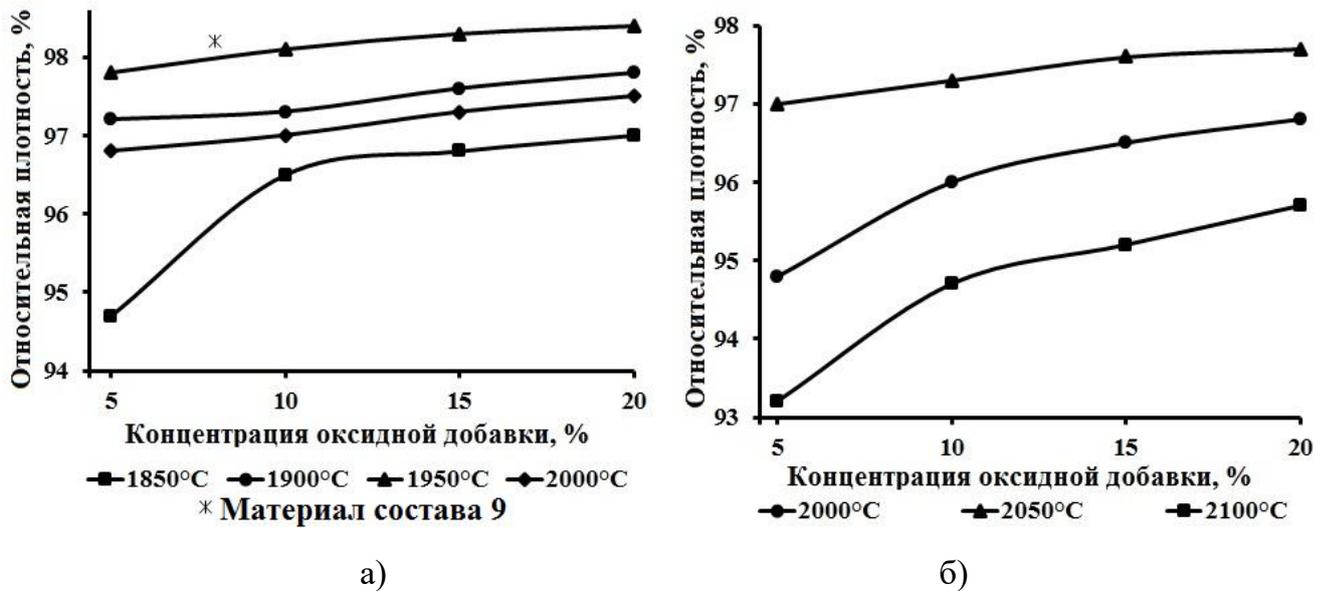


Рисунок 21 – Зависимости плотности от температуры спекания для LPSSiC-материалов при разной концентрации активирующих спекание добавок: а) YAG; б) MA

Высокие значения прочности при изгибе показал материал состава 2, спеченный при 1950 °C – $\sigma_{\text{изг}} = 480 \pm 10$ МПа (рисунок 23,а). При меньших температурах спекания SiC-материала (составы 1–4) высокая вязкость оксидной добавки не позволяет достигнуть максимального уплотнения, что приводит к снижению прочностных свойств. При высоких температурах большая скорость испарения оксидной добавки приводит к повышению пористости материала и, как следствие, снижению его механических свойств. Этим, в частности, можно объяснить низкие прочностные свойства SiC-материала с добавкой магниевой шпинели (рисунок 23,б). Остальные механические свойства определяли на материалах, показавших высокие значения прочности при изгибе. Полученное значение прочности материала состава 9 – $\sigma_{\text{изг}} = 460 \pm 20$ МПа соответствует заявленному значению прочности LPSSiC-материала из порошка марки «SIKA DENSITEC-L» [347].

Как сообщалось в работе [184], мелкозернистая структура материала может привести к высокой твердости. Это подтвердили результаты измерения твердости образцов, спеченных при 1950 и 2000 °C (рисунок 24,а), имеющих различия в величине зерен из-за интенсивного процесса рекристаллизации при спекании [379]. Однако, твердость также зависит и от наличия пористости в материале. Для материала, спеченного при повышенной температуре характерно интенсивное испарение оксидов, большая потеря массы и высокая пористость, что снижает его механические свойства.

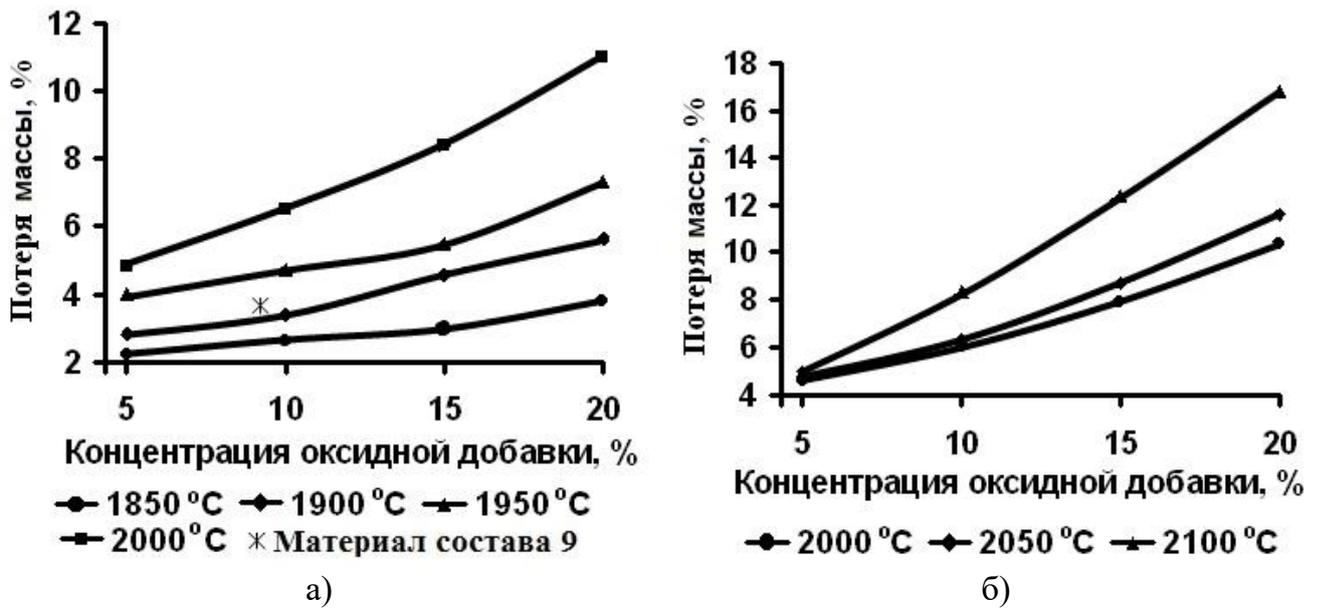


Рисунок 22 – Зависимости потери массы SiC-керамики, полученной методом жидкофазного спекания с разными оксидными добавками: а) YAG; б) MA

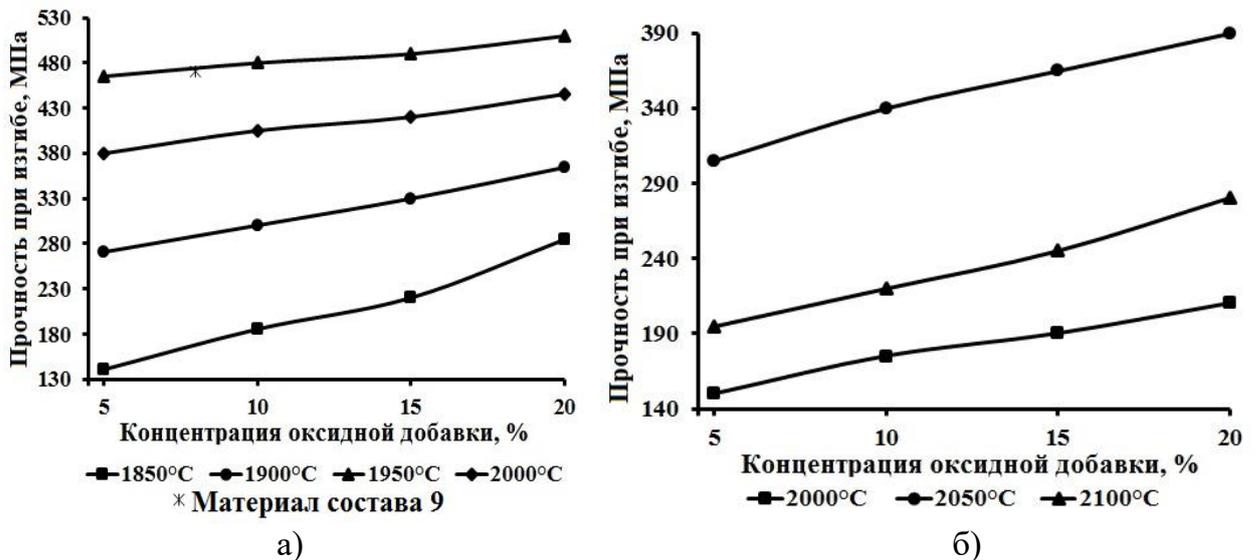


Рисунок 23 – Зависимости прочности при изгибе от температуры спекания SiC-материалов при разной концентрации активирующих добавок: а) YAG; б) MA

Малая потеря массы при спекании и пористость материала состава 9 позволяют достигнуть высокого уровня твердости по Виккерсу ($HV = 23,0 \pm 0,3$ ГПа). С повышением доли спекающей добавки твердость снижается, поскольку возрастает объемное количество границ зерен (оксидная фаза), имеющих меньшую твердость, чем зерна SiC.

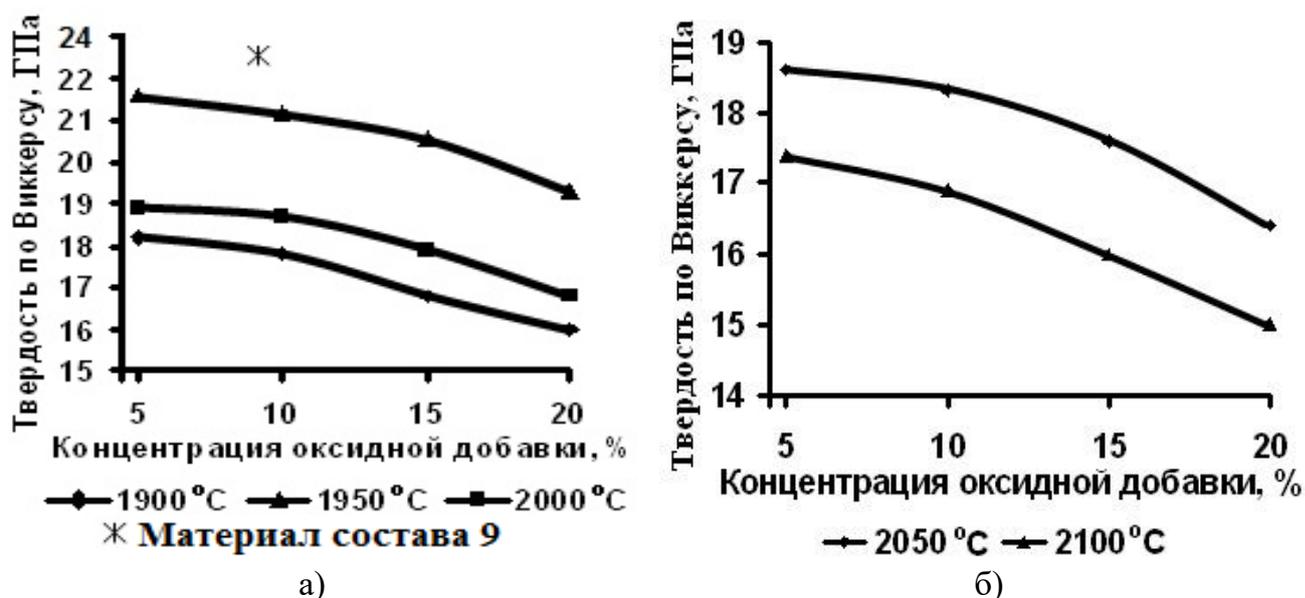


Рисунок 24 – Зависимости твердости по Виккерсу от температуры спекания LPSSiC-керамики при разной концентрации спекающих добавок: а) YAG; б) MA

Коэффициент трещиностойкости составов 1–3, спеченных при 1950 и 2000 °C, и состава 6, спеченного при 2050 °C – $K_{IC} \geq 4,0 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (рисунок 25), что почти в 2 раза выше, чем у твердофазно-спеченных SiC-материалов (SSiC), легированных бором и углеродом [380] и на 30 % выше показателя для реакционно-спеченных SiC-материалов (SiSiC) [381, 382]. Максимальная вязкость разрушения ($4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) достигнута на образцах состава 2, спеченных при 1950 °C. Различия в КТР SiC и оксидной добавки могут приводить к возникновению на их границах растягивающих напряжений, что влечет к образованию при охлаждении материала микротрещин до зарождения магистральной трещины. Эти микротрещины, как отмечено в [377], рассеивают энергию деформации и снижают интенсивность магистральной трещины, увеличивая тем самым трещиностойкость материала.

Использование высокодисперсных исходных порошков и равномерное их распределение по объему материала, а также правильный выбор температурного режима спекания, обеспечивают высокий уровень свойств спеченной керамики. Пониженный уровень свойств SiC-материалов с добавкой шпинели связан с повышенной пористостью (большой потерей массы материала) и ростом зерен SiC при высокой температуре спекания.

Структура LPSSiC-материала (рисунок 26) характеризуется наличием зерен карбида кремния (серого цвета), межзеренной фазы – оксиды (белого цвета) и пор (черного цвета). Максимальный размер зерен SiC не превышают 1,5 мкм, что показывает незначительный рекристаллизационный рост зерен в результате массопереноса материала.

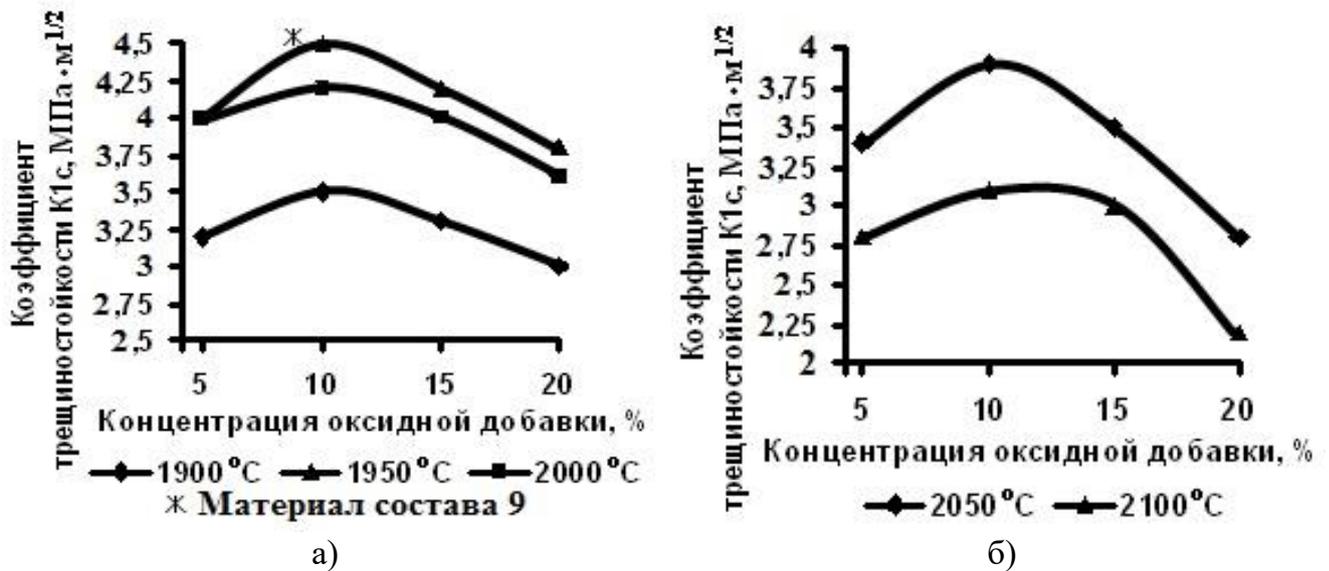


Рисунок 25 – Зависимости коэффициента трещиностойкости от температуры спекания LPSSiC-материалов при разной концентрации активирующих добавок: а) YAG; б) MA

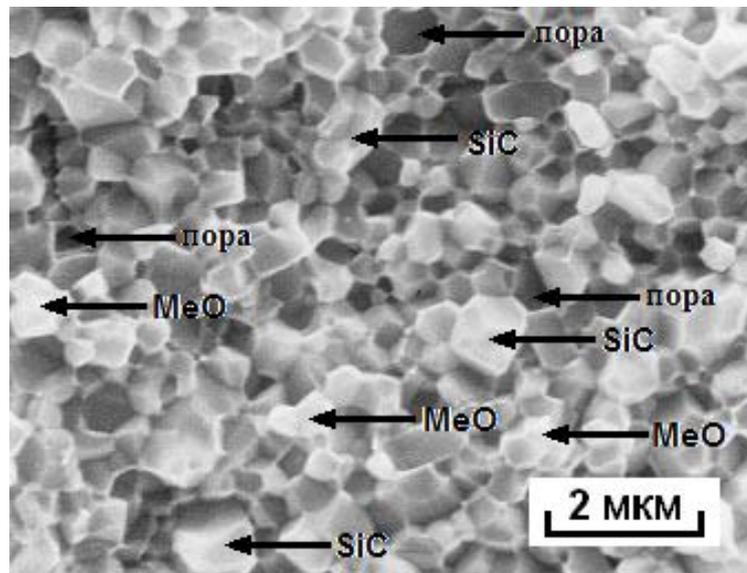


Рисунок 26 – Фрактограмма образца жидкофазно-спекенного при 1950 °C SiC-материала с добавлением 10 % мас. $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$

Показатели свойств полученного в работе жидкофазно-спекенного материала из порошка марки «SIKA DENSITEC-L» (см. рисунки 20,а–25,а) соответствуют значениям LPSSiC-материала из порошка SiC фирмы «Saint-Gobain Industrial Ceramics» [347], что доказывает правильность выбора режима получения керамики [379]. Сравнивая свойства материала состава 9 со свойствами других материалов (составы 1–8), можно сделать вывод, что керамика, полученная в соответствии со схемой (рисунок 19), не уступает по уровню своих физико-механических характеристик материалам из готовой гранулированной шихты импортного производства. Отработанные приемы – получение ших-

тового порошка, пластифицирование и гранулирование, формование заготовок и спекание материалов из порошка марки «FCP-15NLC» можно рекомендовать для дальнейшего усовершенствования керамики, полученной из отечественных порошков с повышенным уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств.

3.3 Жидкофазно-спеченные карбидокремниевые материалы на основе SiC, измельченного в планетарной мельнице

Как показано ранее, значительные механические свойства керамических материалов можно получить только при использовании высокодисперсных исходных порошков. Производство микронных и субмикронных порошков карбида кремния с $d_{0,5} < 1$ мкм в России отсутствует. Высокодисперсные порошки карбида кремния получают измельчением в высокоэнергетических агрегатах, таких как струйная, планетарная, вибрационная мельницы и др., а также атритор. Этими методами получают порошки микронных и субмикронных размеров при исходном размере частиц $d_{0,5} > 50$ мкм, однако, это приводит к большому износу мелющих тел и футеровочного материала, загрязнению измельчаемого порошка и изменению параметров загрузки измельчительного агрегата. Периодический принцип работы измельчительных агрегатов и малые объемы загрузки делают невозможным применения атриторов, планетарных и вибрационных мельниц для промышленного и полупромышленного производства субмикронных порошков. В данной диссертационной работе для получения порошков карбида кремния микронных и субмикронных фракций использовали установку струйного измельчения с производительностью до 1 кг/час порошка с $d_{0,5} = 0,7-0,85$ мкм. Специфика метода струйного измельчения не позволяет измельчать небольшие количества порошка (минимальная загрузка в установку 10 кг), поэтому проводили отработку получения высокодисперсного отечественного порошка измельчением в планетарной центробежной мельнице с последующим изготовлением на его основе жидкофазно-спеченных материалов.

3.3.1 Измельчение порошков карбида кремния в планетарной мельнице

В качестве исходных порошков использовали α -SiC производства ОАО «Волжский абразивный завод» («ВАЗ») марок «М 40» ($d_{0,5} = 29,0$ мкм) и «М 5» ($d_{0,5} = 3,7$ мкм). Порошок измельчали в планетарной мельнице, имеющей следующие технические характеристики:

Помольных барабанов – 4 шт.;

Объем 1 помольного барабана – 410 см³;

Частота вращения барабана – $1,62-9,72 \text{ с}^{-1}$;

Частота вращения диска – $0,89-5,33 \text{ с}^{-1}$;

Мощность электродвигателя – $0,9 \text{ кВт}$.

Измельчение порошков проводили мелющими телами из спеченного корунда и спеченного карбида кремния. Степень дисперсности порошка определяли путем измерения среднего размера частиц порошка на лазерном анализаторе дисперсности «Malvern Mastersizer 2000». Содержание намола мелющих тел определяли аналитическими методами анализа.

На рисунке 27 приведены зависимости степени измельчения порошка карбида кремния марки «М 40» от количества мелющих тел в помольном барабане. Измельчение порошка проводили при следующих параметрах процесса: соотношение материал : вода = 1:1; время измельчения – 1 ч. Минимальный размер частиц порошка SiC после помола достигается при 30 % об. загрузки барабана мелющими телами, однако, величина намола корунда при этом соотношении достигает $\approx 10 \%$ мас. При малом количестве мелющих тел нет необходимого их перекатывания сквозь слой порошка. В результате снижения площади контакта между мелющими телами и порошком уменьшается число ударов по частицам, что приводит к длительному времени измельчения порошка [383]. При увеличении количества мелющих тел выше 30 % об. энергия их удара приходится на большее количество частиц порошка, что уменьшает интенсивность измельчения.

При загрузке барабана мелющими телами более 40 % об. снижается интенсивность ударов мелющих тел и, следовательно, кинетическая энергия воздействия на порошок [384, 385], поэтому в диссертационной работе эксперимент проводили при условии заполнения барабана мелющими телами до 40 % об. (рисунок 27).

На эффективность измельчения порошка влияет также диаметр мелющих тел (рисунки 27 и 28), от размера которого зависит количество и интенсивность ударов за единицу времени, а также число точек соприкосновения между мелющими телами. При уменьшении размера мелющих тел интенсивность помола порошка растет, но возрастает и количество намола корунда (рисунок 28). Увеличение намола можно объяснить тем, что при высоких скоростях движения барабана и больших площадях соприкосновения между мелющими телами истирание последних преобладает над ударным процессом, что хорошо согласуется с результатами, приведенными на рисунке 27.

Для получения высокого уровня дисперсности порошка карбида кремния необходимо соблюдать следующие параметры процесса измельчения: диаметр мелющих тел $d = 10-11 \text{ мм}$, загрузка помольного барабана мелющими телами – 30 % об.

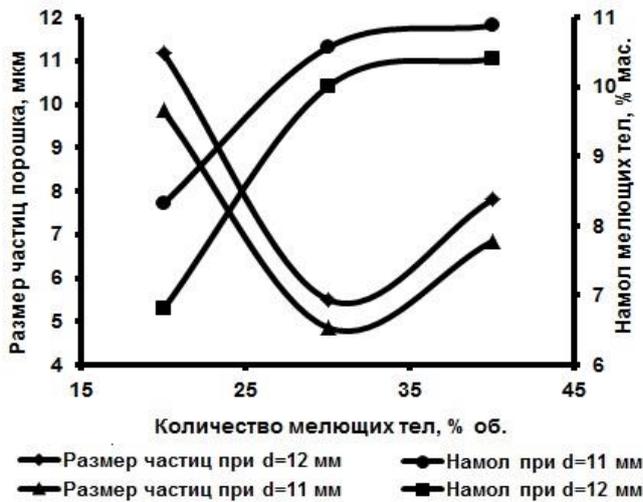


Рисунок 27 – Влияние количества и диаметра мелющих тел на степень измельчения порошка SiC и намол корунда

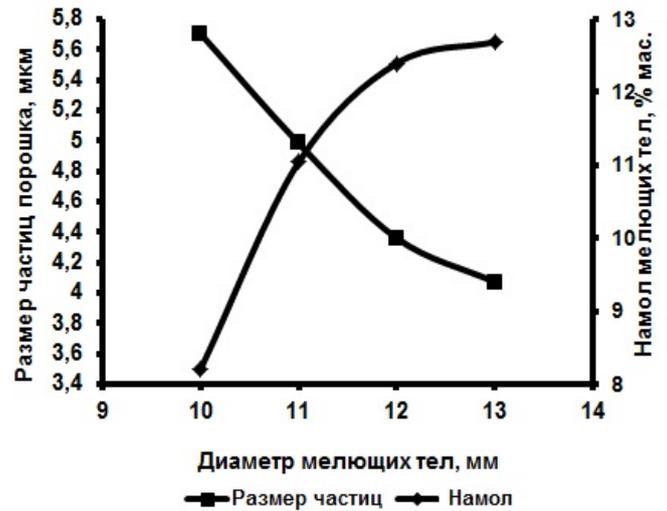


Рисунок 28 – Влияние диаметра мелющих тел на степень измельчения порошка SiC и намол корунда

Изучение влияния объема загрузки порошка SiC на размер частиц конечного продукта (рисунок 29) показало, что оптимальным количеством порошка является 10–15 % от объема барабана. При большем содержании порошка не осуществляется необходимого контакта между мелющими телами и порошком, в результате чего процесс измельчения неэффективен. Такие же результаты получаются при малом (5 % об.) содержании порошка, к тому же, из-за увеличения точек контакта между мелющими телами, происходит значительный намол корунда (до 20 % мас.).

На рисунке 30 представлена кривая, отражающая время измельчения порошка «М 40» до размера частиц $d_{0,5} = 5$ мкм при разной объемной загрузке помольного барабана. Измельчение порошков проводили при следующих параметрах процесса: мелющие тела – 30 % объема барабана; вода – 30 % об. При возрастании количества порошка необходимо большее время для его измельчения. За 1 ч. помола SiC измельчение до размера частиц $d_{0,5} = 5$ мкм осуществляется при загрузке порошком 7 % об. барабана. При 25 % об. загрузке барабана порошком карбида кремния измельчение проходит за 5 ч., но намол корунда при этом минимальный. В качестве дисперсионной жидкости, при исследовании ее влияния на процесс измельчения порошка карбида кремния, использовали дистиллированную воду (рисунок 31). Помол в жидкости происходит интенсивнее чем в сухую, поскольку вода препятствует слипанию частиц измельчаемого порошка в результате процесса механоактивации. При измельчении порошка с малым содержанием жидкости (15 % об.) размер частиц порошка не высокий при большом намол корунда. Оптимальным является помол порошка при 20 % об. воды. При большем количестве жидкости помол ухудшается, что вызвано амортиза-

ционным действием воды (уменьшающим силу удара мелющих тел друг о друга), а также возникновением потоков суспензий, уносящих из-под ударов некоторую часть порошка [384].

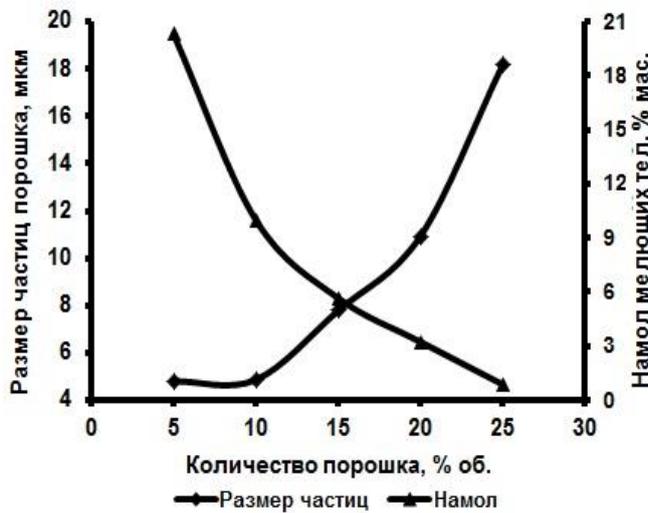


Рисунок 29 – Влияние количества исходного порошка SiC на степень измельчения конечного продукта и намол корунда ($\tau_{изм}=1$ ч., $d_{мел.тел}=11$ мм, $V_{мел.тел}=30$ %)

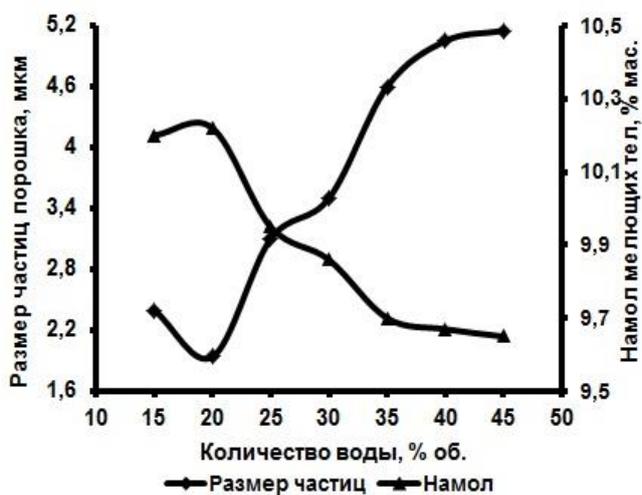


Рисунок 31 – Влияние количества дисперсионной жидкости на степень измельчения порошка и намол корунда

Оптимальными при измельчении порошка SiC в планетарной мельнице являются следующие параметры процесса: 1) 10 % об. порошка; 2) 30 % об. мелющих тел; 3) 20 % об. дисперсионной жидкости (все параметры рассчитываются от объема барабана); 4) диаметр мелющих тел $d = 10-11$ мм. При этих параметрах определялась кинетика помола порошка карбида кремния и намол корунда при измельчении в сухую, в этиловом

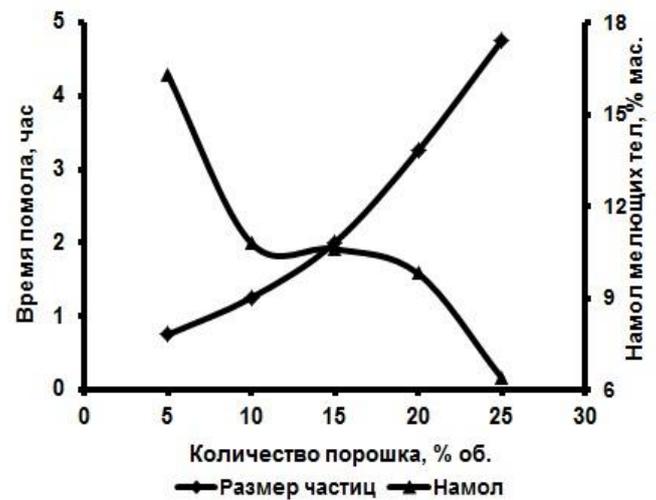


Рисунок 30 – Влияние количества исходного порошка SiC марки «М 40» на степень измельчения и намол корунда при условии достижения конечного размера частиц порошка SiC $d_{0,5} = 5,0$ мкм ($SiC_{исх.} - d_{0,5} = 29,0$ мкм, $d_{мел.тел} = 11$ мм, $V_{мел.тел} = 30$ %)

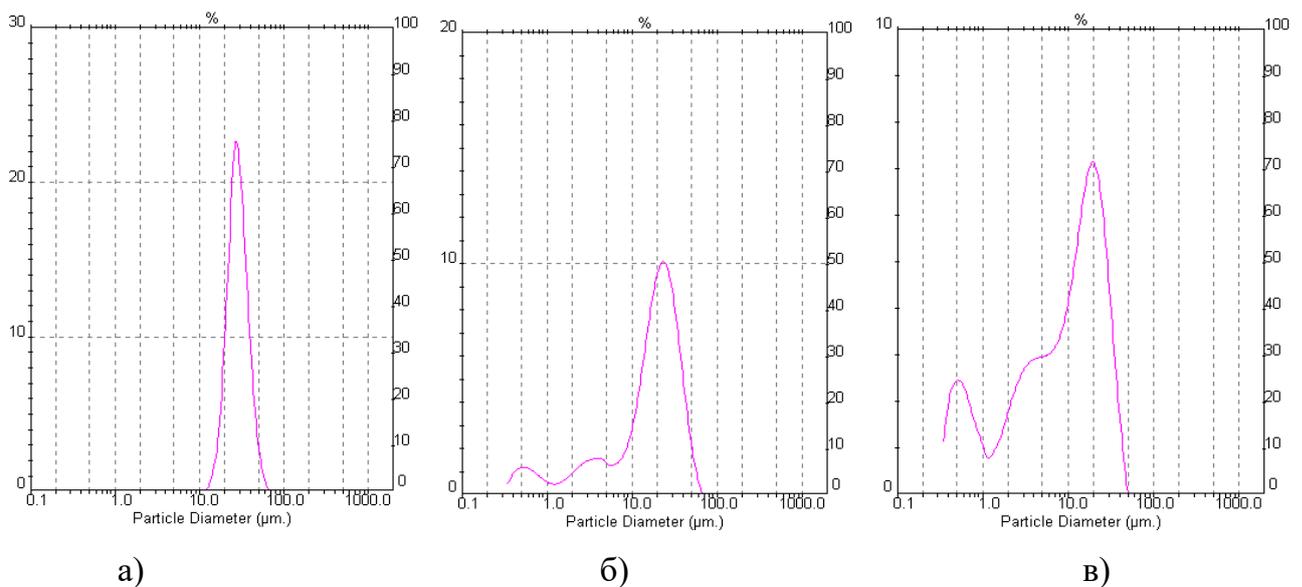
Исследование влияния различных факторов на намол корунда показало, что увеличение объемного количества порошка карбида кремния уменьшает намол, тогда как увеличение объема мелющих тел с 20 до 40 % об. повышает его за счет интенсификации процесса измельчения. Намол также повышается при уменьшении диаметра мелющих тел за счет увеличения как истираемой порошком суммарной поверхности мелющих тел, так и за счет более интенсивного истирания мелющих тел друг о друга [385].

Оптимальными при измельчении порошка SiC в планетарной мельнице являются следующие параметры процесса: 1) 10 % об. порошка; 2) 30 % об. мелющих тел; 3) 20 % об. дисперсионной жидкости (все параметры рассчитываются от объема барабана); 4) диаметр мелющих тел $d = 10-11$ мм. При этих параметрах определялась кинетика помола порошка карбида кремния и намол корунда при измельчении в сухую, в этиловом

спирте и в дистиллированной воде (рисунки 32 и 33). За первые 30 минут осуществляется наиболее эффективный помол, затем интенсивность его снижается. При помоле в спирте и в воде за 1,5 ч. достигается средний размер порошка $\text{SiC } d_{0,5} = 0,89$ и $0,48$ мкм.

Достигнуть высокой степени дисперсности порошка, при низком помоле корунда, можно применяя различные поверхностно-активные вещества.

Из рисунка 32,б видно, что интенсивность грубодисперсного пика за время помола 0,5 ч. снижается, часть частиц SiC -порошка измельчается. Начинается формирование малого и среднего пиков интенсивности помола частиц. Средний размер частиц порошка $d_{0,5} = 18,7$ мкм. При помоле в течение 1 ч. (рисунок 32,в) интенсивность малого пика повышается, грубодисперсного снижается, плавно срастаясь со средним пиком. В результате 1 ч. помола размер частиц снижается до $10,1$ мкм. При полуторачасовом помоле продолжается увеличение интенсивности пика малой дисперсности, что отражается на среднем размере частиц порошка $d_{0,5} = 5,2$ мкм (рисунок 32,г). При 2 ч. помоле интенсивность грубодисперсного пика снижается, увеличивая, тем самым, количество мелкодисперсных частиц (рисунок 32,д). Аналогичные закономерности проявляются при помоле в спирте (рисунок 32,е-и). Более активно идет помол SiC -порошка в воде (рисунок 32,к,л). За полтора часа интенсивность пика малой дисперсности максимальна, в то время как частицы размером более 1 мкм практически отсутствуют. Средний размер частиц порошка $d_{0,5} = 0,48$ мкм (рисунок 32,л).



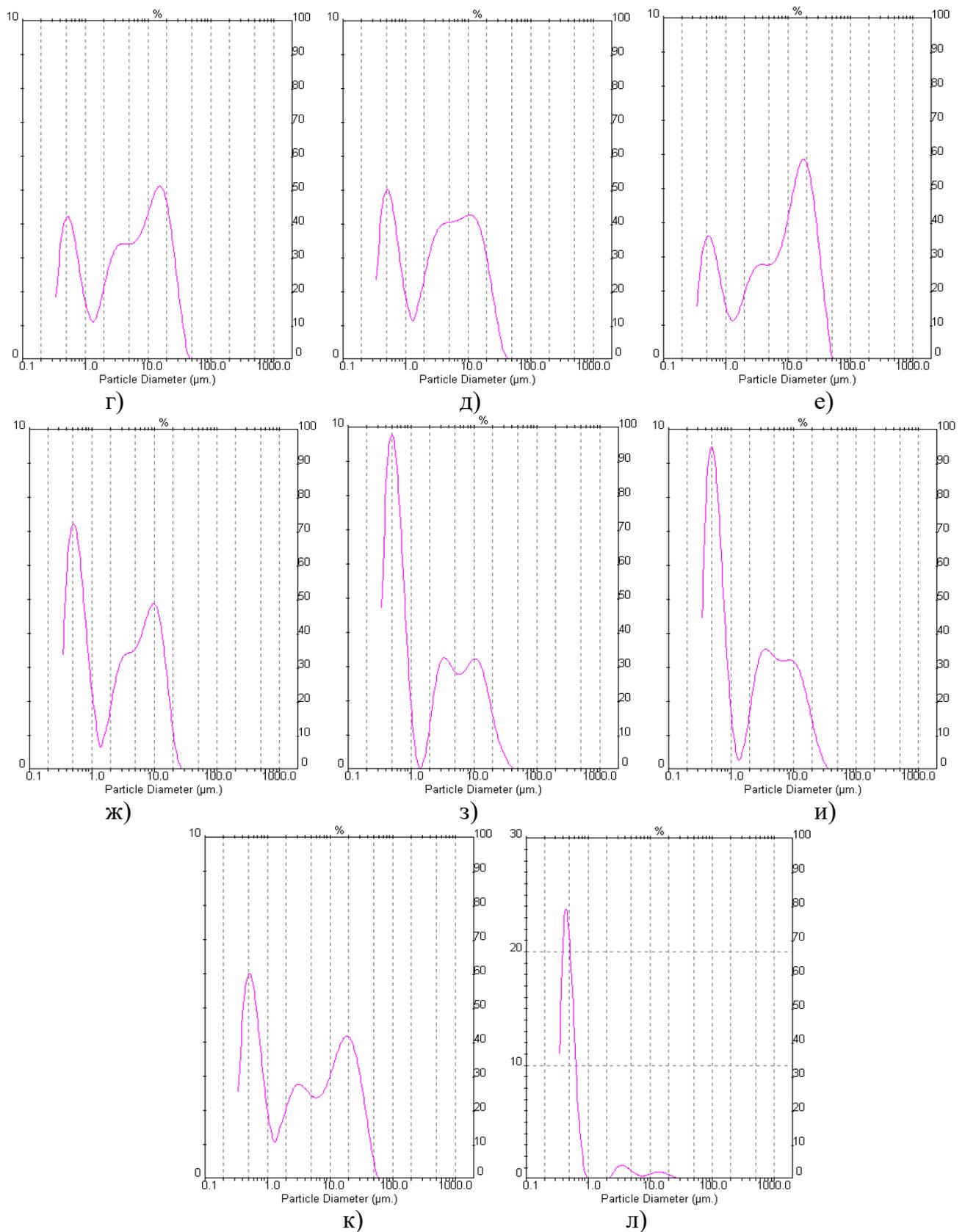


Рисунок 32 – Распределение частиц по размерам исходного порошка карбида кремния марки «М 40» (а) и при помоле: в сухую – б) 0,5 ч.; в) 1 ч.; г) 1,5 ч.; д) 2 ч.; в спирте – е) 0,5 ч.; ж) 1 ч.; з) 1,5 ч.; и) 2 ч.; в воде – к) 0,5 ч.; л) 1,5 ч.

При сухом помоле частицы карбида кремния внедряются в мелющие тела, в результате чего, при помоле не происходит непосредственного контакта порошка с мелю-

щими телами, и сила удара последних снижается. С этим связан и низкий, при измельчении в сухую, намо́л корунда от мелющих тел. Кинетика измельчения в жидкости показывает, что намо́л корунда больше в начальный период.

Со временем прирост корунда в порошке SiC снижается, поскольку абразивная способность карбида кремния понижается с уменьшением размера частиц в процессе помола (рисунок 33). На рисунке 34 представлена кинетика помола карбида кремния марки «М 5». Минимальный размер частиц порошка $d_{0,5} = 0,7$ мкм достигается при 45 мин. помола. Сравнивая помол порошка SiC марок «М 40» и «М 5» (рисунки 33 и 34) можно сделать вывод, что на первой стадии помола наиболее крупные частицы, с размером более 10 мкм, измельчаются гораздо интенсивнее, чем частицы с размером $d_{0,5} < 5$ мкм. Небольшое увеличение размера частиц при 1 ч. помола (рисунок 33) объясняется повышением активности порошка в процессе более длительного помола и его частичным слипанием, что приводит к увеличению намо́ла корунда.

При использовании в качестве мелющих тел шаров из карбида кремния (рисунок 35) порошок измельчается до размера частиц $d_{0,5} = 1,8$ мкм, что объясняется меньшей массой карбидокремниевых мелющих тел по сравнению с корундовыми.

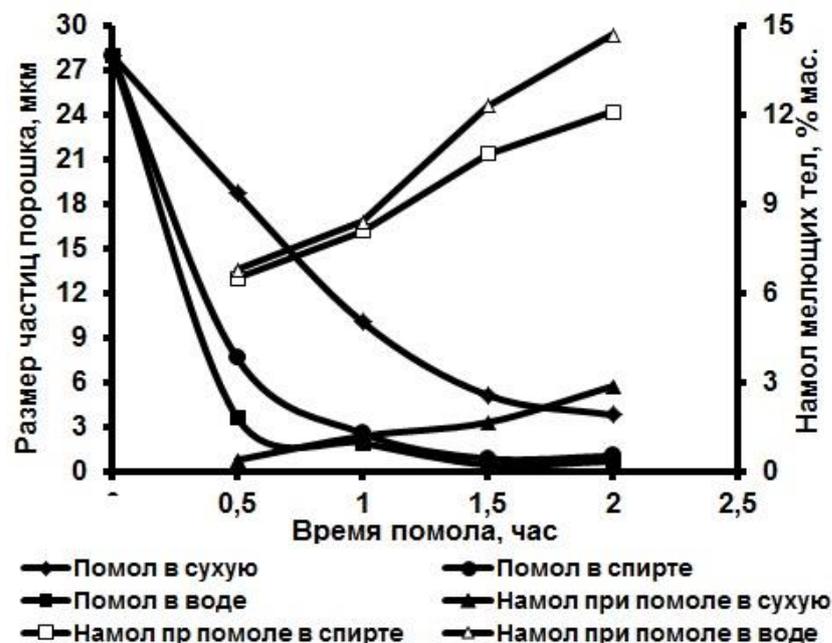


Рисунок 33 – Кинетика помола порошка карбида кремния марки «М 40» и намо́л корунда

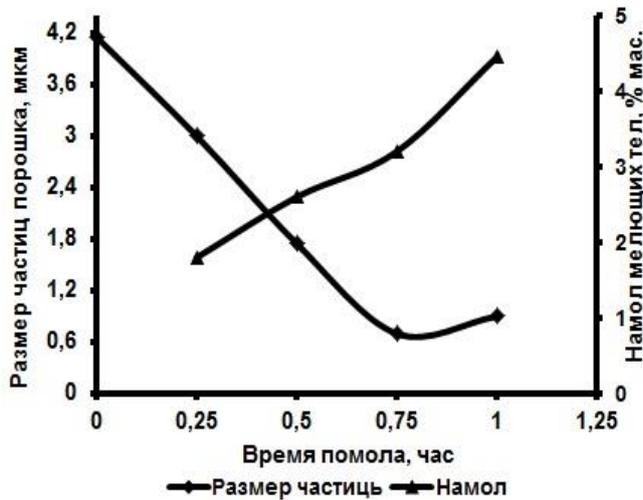


Рисунок 34 – Кинетика помола порошка SiC марки «М 5» корундовыми мелющими телами и напол

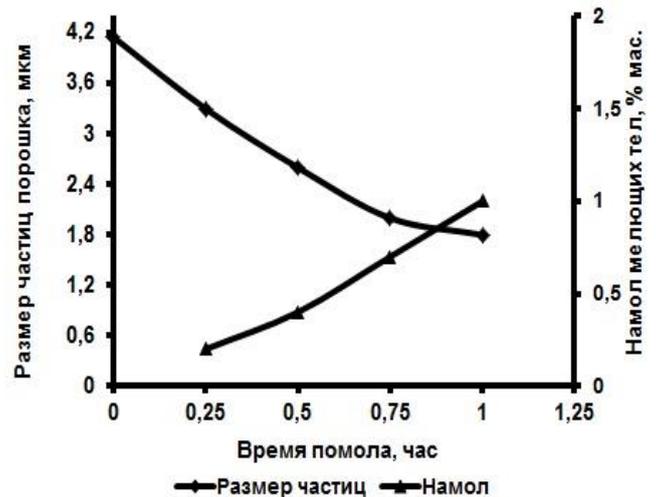


Рисунок 35 – Кинетика помола порошка SiC марки «М 5» карбидокремниевыми мелющими телами и напол

3.3.2 Получение LPSSiC-материалов из порошка карбида кремния, измельченного в планетарной мельнице

Для оценки качества измельченного в планетарной мельнице SiC-порошка изучали физико-механические свойства жидкофазно-спеченных материалов на его основе. Для этого выбрано 5 составов материалов – 90 % SiC + 10 % YAG, отличающихся методом получения карбида кремния. В качестве сравнения приведены свойства LPSSiC-материалов на основе порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со средним размером частиц $d_{0,5} = 3$ мкм; SiC марки «FCP-15NLC» – $d_{0,5} = 0,8$ мкм и SiC (планетарное измельчение) $d_{0,5} = 0,7$ мкм

Получение образцов материалов жидкофазного-спеченного SiC аналогично описанному выше в п. 3.2.1. Измельченный в планетарной мельнице SiC-порошок дошихтовывался Al_2O_3 (с учетом количества намола корунда от мелющих тел) и Y_2O_3 в соотношении YAG. Образцы спекали в высокотемпературной вакуумной печи в атмосфере аргона при температуре 1930 °C с изотермической выдержкой 40 мин. Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 13.

Использование крупных порошков для первых двух составов приводит к низкому уровню механических свойств LPSSiC-керамики. Высокая дисперсность исходного SiC и равномерное распределение оксидов в процессе помола приводят при спекании к образованию мелкозернистой структуры керамики на основе SiC. Материалы на основе планетарно измельченного SiC-порошка не уступают по характеристикам LPSSiC-керамике на основе порошка марки «FCP-15NLC» (таблица 13). Худшие физико-механические свойства составов

4 и 5, по сравнению с составом 3, связаны с дисперсностью порошка карбида кремния, измельченного в планетарной мельнице. Одним из условий получения плотных LPSSiC-материалов с высоким уровнем механических свойств является использование исходных порошков SiC субмикронных размеров правильной формы (близкой к сферической).

Таблица 13 – Физико-механические свойства спеченной SiC-керамики

	Характеристики LPSSiC-материалов в зависимости от метода получения SiC				
	SiC «М 5»	SiC CBC [386]	SiC* [378]	SiC**	SiC***
№ состава	1	2	3	4	5
Плотность $\rho \pm 0,02, \text{ г/см}^3$	87,8	92,1	97,0	94,5	96,7
Пористость $P \pm 0,2, \% \text{ об}$	12,0	8,0	3,0	5,6	3,2
Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}} \pm 20, \text{ МПа}$	180	280	460	310	430
Вязкость разрушения $K_{IC} \pm 0,2, \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	1,5	2,8	4,4	3,0	4,2
Твердость $HV \pm 0,2, \text{ ГПа}$	–	19,0	21,0	18,7	20,0

* карбид кремния марки «FCP–15NLC», состав 90 % SiC + 10 % YAG;

** SiC, полученный измельчением в планетарной мельнице с карбидокремниевыми мелющими телами;

*** SiC, полученный измельчением в планетарной мельнице с корундовыми мелющими телами.

Специфика измельчения SiC в планетарной мельнице, основанная на процессе истирания порошков, приводит к получению преимущественно пластинчатой, осколочной, игольчатой формы порошков с большой неравномерностью распределения по размерам (рисунок 36). В результате чего трудно достичь высокой уплотняемости при формовании заготовок и высокой плотности при спекании изделий. Для получения керамических материалов необходимо использовать измельчительные установки, позволяющие одновременно овализировать порошки путем обкатки частиц и истирания острых граней до сферического вида. Одной из таких установок является мельница струйного измельчения.

Использование струйного измельчения позволяет получать субмикронные порошки карбида кремния сферические по морфологии, что повышает уплотняемость LPSSiC-материалов и уровень их механических свойств. Разработанные в работе [387] принципы получения высокодисперсных порошков измельчением в планетарной мельнице легли в основу отработки режимов струйного измельчения порошков карбида кремния.

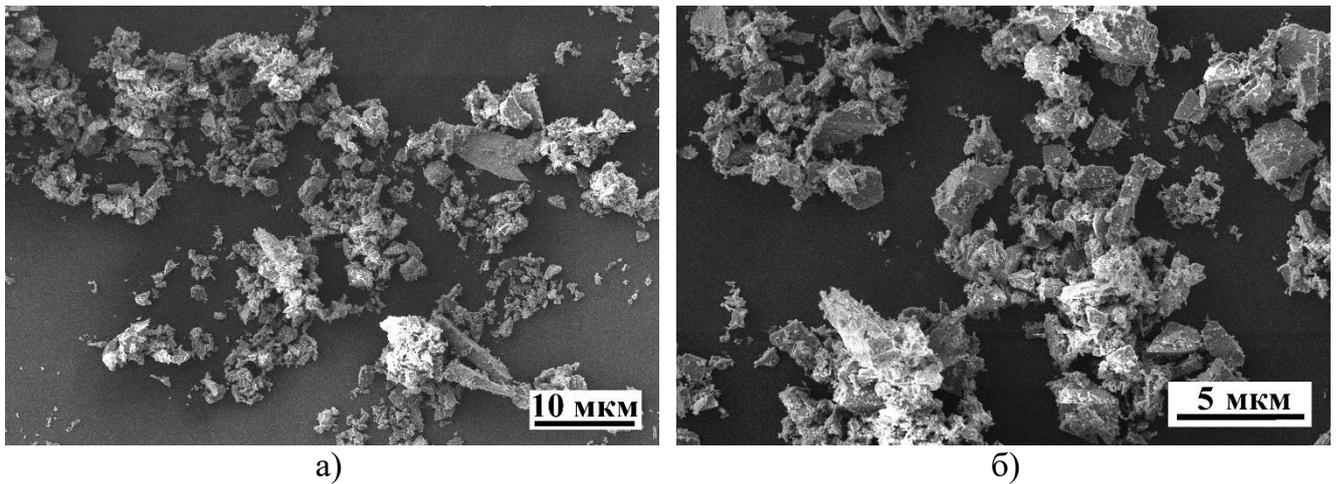


Рисунок 36 – Микрофотографии порошков SiC, измельченных в планетарной мельнице. Увеличение 2000* (а), увеличение 5000* (б)

3.4 Струйное измельчение порошка карбида кремния

Высокую консолидацию материала при жидкофазном спекании можно получить, используя для спекания частицы близкие к сферическому виду, что достигается измельчением в струйной мельнице. Основным принципом действия струйного измельчения является самоистирание и округление закрученных потоков порошков друг о друга. Промышленно производимые в России порошки карбида кремния на ОАО «ВАЗ» предназначены для абразивной промышленности. Условия измельчения карбида кремния в молотковых, конусных и др. мельницах приводят к получению шлифпорошка с большим количеством осколочных, чешуйчатых, игольчатых частиц (рисунок 37), не предназначенных для получения керамических материалов.

Измельчение порошков проводили в установке струйного измельчения [389] в АО «ЦНИИМ», сконструированной в рамках НИР «Керамика» [390].

При исследовании гранулометрического состава частиц получены следующие результаты (рисунок 38):

- средний размер частиц по фракциям составлял 0,85; 1,2; 4,3 мкм, соответственно для малой № 1, средней № 2 и крупной фракции № 3;

- энергозатраты при производстве микропорошков SiC на указанном типе мельниц составляют ~90 кВт·ч при общей производительности, включая все три фракции, ~10 кг/ч [388].

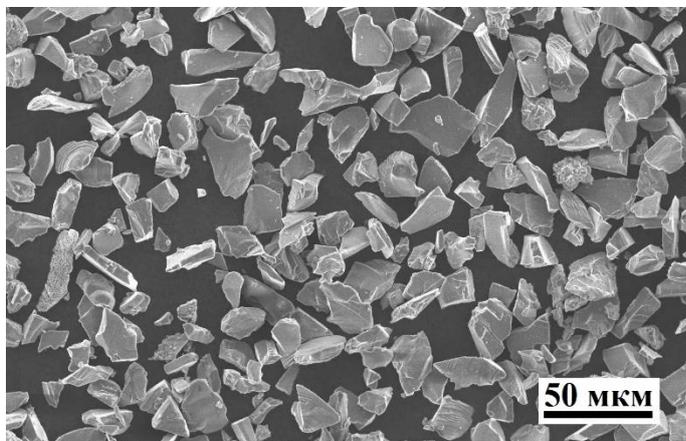


Рисунок 37 – Порошок карбида кремния марки «М 40»

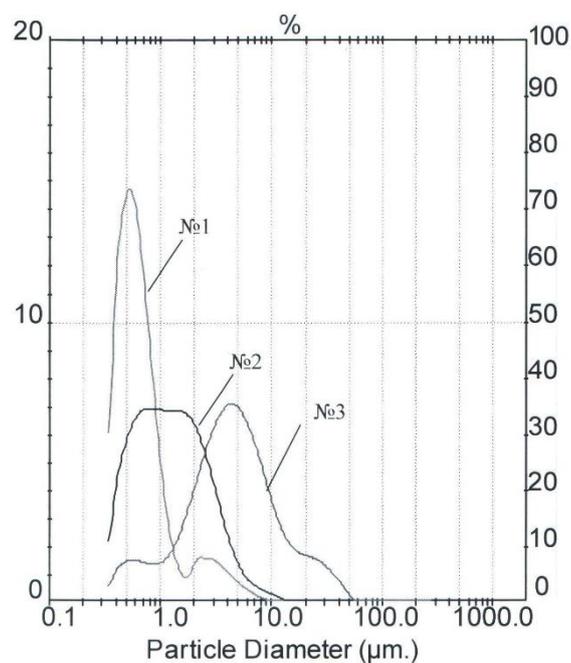
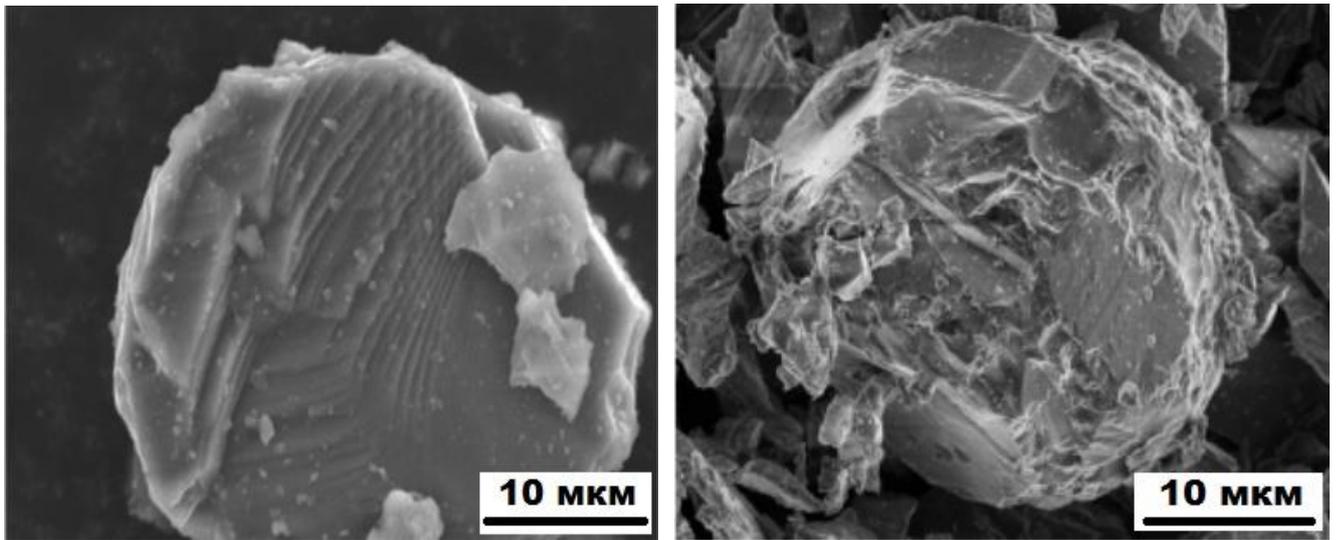


Рисунок 38 – Гранулометрический состав измельченного в струйной мельнице порошка SiC (фракции № 1, № 2 и № 3) [388]

Как отмечалось в работе [391], в процессе струйного измельчения происходит овализация частиц круговым истиранием друг о друга. Истирание частицы другой частицей вокруг оси первой при собственном вращении приводит к их округлению и измельчению. На рисунке 39,а представлена микрофотография частицы карбида кремния с вскругленными гранями. Транскристаллитное разрушение поверхности частицы говорит о первоначальном преимущественно ударном механизме измельчения, характерном для вибрационных, молотковых и др. мельниц. Вскругленная поверхность частицы говорит о первоначальном круговом вращении, преимущественно вдоль одной оси. При всестороннем вращении измельченные частицы приобретают вид, близкий к сферической поверхности (рисунок 39,б) [392].

Содержание примесей в измельченном в струйной мельнице порошке карбида кремния (фракция № 3), по сравнению с концентрацией в исходном порошке, увеличивается на 0,05 % и достигает значения $0,15 \pm 0,01$ % (Fe + Fe₂O₃). Исследование формы измельченных частиц SiC, выполненное на растровом электронном микроскопе (рисунок 40), показывает преобладание механизма измельчения путем взаимного истирания, приводящего к образованию округлой формы частиц, что способствует их более плотной упаковке при формировании керамических изделий.



а)

б)

Рисунок 39 – Частицы SiC измельченные в установке струйного измельчения:

а) вскружение граней частицы; б) овализированная частица

При спекании материалов происходит плавление оксидов, массоперенос и уплотнение карбида кремния путем поворота и скольжения частиц по границам друг друга.

Благодаря сферической форме частиц SiC формируются более плотные заготовки. Микроструктура спеченных материалов характеризуется наличием зерен с равномерно распределенными небольшими участками оксидной фазы, что определяет их высокий уровень механических свойств, в отличие от LPSSiC, на основе планетарно-измельченного порошка SiC.

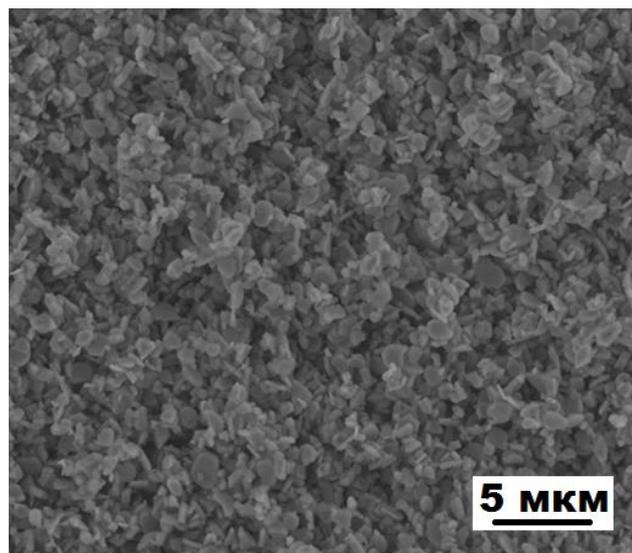


Рисунок 40 – Порошок карбида кремния, измельченный в струйной мельнице

3.4.1 Получение LPSSiC-материалов из порошка карбида кремния, измельченного в струйной мельнице

Для оценки качества керамики изучены механические свойства жидкофазно спеченных материалов на основе измельченного в струйной мельнице SiC-порошка. В качестве сравнения приведены свойства LPSSiC-материалов на основе SiC, измельченного в планетарной мельнице и SiC марки «FCP–15NLC» (таблицы 14 и 15).

Таблица 14 – Размер и площадь поверхности зерен SiC в LPSSiC-материалах

Тип измельчения SiC	Содержание компонентов, %		Относительная плотность $\rho_{отн}, \%$	Размер зерен SiC, мкм		
	SiC	YAG		$d_{0,5}$	d_{max}	d_{min}
Планетарное	90	10	94,5	1,4	2,8	0,48
Струйное	90	10	96,5	1,1	2,0	0,23

Характеристики зерен порошка карбида кремния в LPSSiC-материалах сведены в таблицу 14. Размер частиц порошков карбида кремния, измельченных в планетарной и струйной мельницах $d_{исх} = 0,70$ и $0,72$ мкм, соответственно. Прирост размера зерен SiC в процессе спекания показывает интенсивность массопереноса, определяемую количеством жидкой фазы в материале. Процесс массопереноса определяет более высокий рост зерен карбида кремния, измельченных в планетарной мельнице. В процессе спекания карбид кремния частично растворяется в оксидном расплаве, что, в дальнейшем, определяет процесс массопереноса материала и образование на зернах SiC граничного слоя. Слой «оксикарбида» на поверхности частиц карбида кремния, вероятнее всего, и показывает увеличение площади поверхности SiC-фазы, в отличие от исходного количества порошка, вводимого в материал (таблица 14).

Получение материалов методом жидкофазного спекания аналогично описанному выше в пункте 3.2.1. Измельченный в струйной мельнице SiC-порошок перемешивали в барабанном смесителе с оксидами алюминия и иттрия в количестве от 10 до 20 % мас. Оксиды Al_2O_3 и Y_2O_3 вводили в состав материала в соотношении, соответствующем YAG. Образцы спекали при температуре $1930 \pm 10^\circ C$ с выдержкой 40 мин. Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Физико-механические свойства LPSSiC-материалов в зависимости от метода получения SiC

№ состава	Способ измельчения SiC	Количество оксидов, %	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,1$, %	Пористость $P \pm 0,2$, % об.	Прочность $\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	Кoeff-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость $HV \pm 0,2$, ГПа
1	Планетарное	10	94,5	5,6	310	3,0	18,7
2		15	96,0	4,1	380	3,6	19,8
3		20	96,9	3,2	430	4,2	20,0
4	Струйное	10	96,5	3,7	420	3,8	19,1
5		15	97,8	2,1	480	4,5	20,4
6		20	98,1	1,8	490	4,7	20,6
7	Порошок марки «Densitac-L»	10	97,0	3,0	460	4,4	21,0

Применение карбида кремния, измельченного в струйной мельнице, в качестве основы для LPSSiC-материалов позволяет улучшить такие важные физико-механические характеристики как плотность, прочность, коэффициент трещиностойкости и твердость, способствует снижению пористости. При одинаковом содержании оксидов (например, 15 % мас.) прочность материала состава 5 больше прочности материала состава 2 на 25–30 % (таблица 15). Сравнивая материалы составов 1, 4 и 7 можно заключить, что уровень свойств LPSSiC на основе порошка, измельченного в струйной мельнице, приближается к уровню свойств материала на основе порошка марки «FCP–15NLC». Получение качественной, высокоплотной керамики на основе карбида кремния методом жидкофазного спекания возможно при выполнении следующих условий [270]:

- 1) использование высокодисперсных порошков SiC с размером частиц $d_{0,5} < 1$ мкм;
- 2) использование смесей оксидных композиций эвтектического состава;
- 3) равномерное распределение оксидов между частицами SiC;
- 4) использование полифракционных смесей порошков карбида кремния.

3.4.2 Обобщение результатов исследований по измельчению порошка SiC разными методами

Основные параметры измельчения микропорошков карбида кремния на 2 типах мельниц (планетарной и струйной) приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Эффективность использования планетарной и струйной мельниц для получения микропорошков карбида кремния

Название мельницы	Размер частиц SiC ($d_{0,5}$), мкм		Производительность, кг/ч	Энергозатраты кВт·ч/кг	Содержание примесей в продукте, % мас.
	Исходный	После помола			
Планетарная	29,0	0,7	0,4	6,0	3,20
Струйная	29,0	0,7	10 из них: 1	1,5	$\approx 0,05$
		1,2	4		$\leq 0,05$
		4,3	5		$< 0,05$

На основании экспериментов по измельчению порошков карбида кремния и изучении свойств материалов на их основе можно сделать следующие выводы:

1. Струйную мельницу целесообразно использовать в промышленной и полупромышленной технологии для получения микропорошков с размером частиц $d_{0,5} \leq 1$ мкм. Получение микропорошков SiC на указанной установке экономически более выгодно, чем планетарное измельчение. Мельница струйного измельчения непрерывного действия способна получать высокочистые (содержание примесей Fe+Fe₂O₃ $\approx 0,05$ %) микропорошки с размером частиц $d_{0,5} \approx 0,7$ мкм в количестве до 1 кг/ч. При смешивании порошков 2 фракций (70 % малой + 30 % средней фракции порошка SiC) выход готового продукта $d_{0,5} \approx 0,85$ мкм повысится до 2-2,5 кг/ч.

2. Использование планетарных мельниц для промышленного получения микропорошков не целесообразно по следующим причинам:

- низкая производительность помола с учетом ручной загрузки и выгрузки;
- очень сложно автоматизировать процесс загрузки и выгрузки материала;
- высокая концентрация примесей от намола мелющих тел и измельчительного барабана;
- использование футеровки барабана и мелющих тел из керамических материалов на основе карбида кремния приведет к существенному изменению кинетики измельчения, а также повысит себестоимость получаемой продукции.

Планетарные мельницы целесообразно использовать для измельчения оксидов, используемых в небольших количествах в качестве добавок при спекании.

3. Спеченные материалы из порошка, полученного в струйной мельнице, по своим физико-механическим свойствам превосходят LPSSiC-материалы на основе планетарно-измельченных порошков.

3.5 Изучение механизма спекания карбида кремния с оксидами

Карбид кремния относится к ковалентным соединениям с высокой степенью неполярности, что затрудняет массоперенос при спекании без применения спекающих добавок. Получение высокоплотного LPSSiC-материала зависит от выбора оксидной спекающей добавки, которая должна обладать следующими характеристиками:

- не взаимодействовать с SiC с образованием новых, сложных соединений;
- хорошо смачивать поверхность частиц карбида кремния.

Для анализа механизма жидкофазного спекания карбида кремния выбрана оксидная композиция в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃, образующая эвтектику с составом, расположенном на линии бинарных разрезов «гранат – шпинель» [393–395].

В работе [16] приведена модель формирования структуры зерен SiC при жидкофазном спекании, состоящих из ядер и граничного слоя на их поверхности. Металлографическими методами анализа определено наличие в граничном слое зерен карбида кремния элементов Y, Al и O. Подробное изучение механизма «растворения – перекристаллизации» при жидкофазном спекании карбида кремния со спекающей добавкой YAG проведено в работах [16, 121, 130, 200, 396].

Аналогичная модель структуры характерна для множества керамических материалов, к которым относятся Si₃N₄/SiAlON, системы на основе BaTiO₃, а также твердые сплавы на основе WC или карбонитридов на Co и Ni связке [397–400].

Образование аморфной граничной фазы на зернах нитрида кремния обнаружено при спекании композиции Si₃N₄–MgO [201, 401, 402]. Разработанная модель спекания нитрида кремния с оксидными добавками [92, 204] показала образование на зернах нитрида кремния аморфной пленки толщиной порядка 1–2 нм, являющейся результатом действия противоположных сил притяжения (Ван-дер-Ваальсовых сил) между зернами и сил отталкивания (капиллярных) на границе зерна и оксидной фазы. Позднее, в работах [403–409] показано, что при спекании Si₃N₄ с добавкой алюмоитриевого граната на зернах Si₃N₄ образуется граничный слой – SiAlON.

Для получения спеченных материалов и изучения механизма жидкофазного спекания использовали следующие порошки: SiC, измельченный в струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм, оксиды марки «Ч», имеющие размеры частиц: Al₂O₃ $d_{0,5} = 1,0$ мкм; Y₂O₃ $d_{0,5} = 1,0$ мкм; MgO $d_{0,5} = 0,6$ мкм. Шихтовые смеси керамических материалов соответ-

состояли следующего состава: SiC – 90,0 % мас., Al₂O₃ – 5,2 % мас., Y₂O₃ – 4,1 % мас., MgO – 0,7 % мас. Теоретическая плотность LPSSiC составляла $\rho = 3,30 \text{ г/см}^3$.

Образцы подготавливали по керамической технологии, описанной выше. Спекание проводили при температуре 1860 °С с выдержкой 1 ч. в атмосфере Ar.

Микроструктура LPSSiC-материала, представленная на рисунке 41, характеризуется наличием однородных зерен SiC размером 1–2 мкм и равномерно распределенной между ними оксидной фазой. Свойства LPSSiC-материала представлены в таблице 17.

По данным рентгеновской дифракции LPSSiC-материала (рисунок 42) основной кристаллической фазой является α -SiC, вторичной – оксидные соединения (YAG и MA), но возможно существование взаиморастворимых друг в друге фаз в небольших количествах. Анализ SiC на содержание политипов показал наличие большого количества политипа 6H-SiC до и после спекания (таблица 18), что подтверждается результатами многих исследований при спекании порошков α -SiC и β -SiC с оксидными добавками [410–412].

Количественный элементный рентгенофазовый анализ LPSSiC (рисунок 43) выявил наличие в материале трех областей: 1) центр карбидокремниевого зерна (ядро) – 70,3 % мас. Si и 29,7 % мас. C, соответствует составу чистого SiC; 2) край зерна (граничный слой) – в составе присутствует небольшое количество (до 1,5 % мас.) Y, Al, Mg, O; 3) пространство между карбидокремневыми зёрнами (межзеренная фаза) – соответствует практически чистым оксидным фазам. Небольшое содержание Si и C в составе межзеренной фазы является, вероятнее всего, результатом незначительного растворения карбида кремния в оксиде, с образованием оксидного силиката, не превышающего предела растворимости (таблица 19). Присутствующий в исходном порошке β -SiC (3C-SiC политип), в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода, полностью переходит сначала в 4H, а затем в 6H политипы карбида кремния (таблица 18).

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 спекании диффузия Y, Al и Mg из оксидного расплава в зерна SiC регулируется временем выдержки. Количество оксидов не влияет на толщину зернограничного слоя.

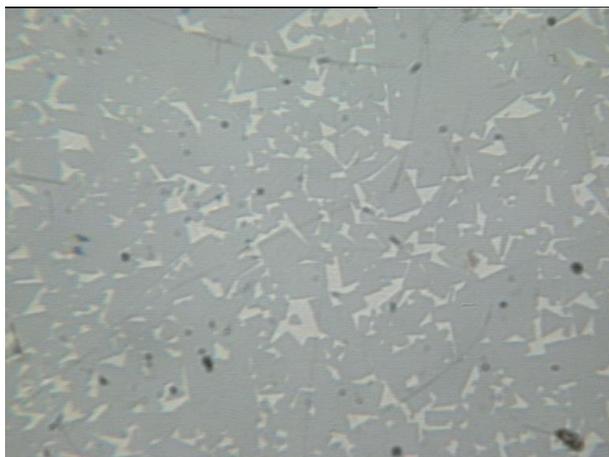


Рисунок 41 – Микроструктура жидкофазно-спеченного карбида кремния с оксидами в системе $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

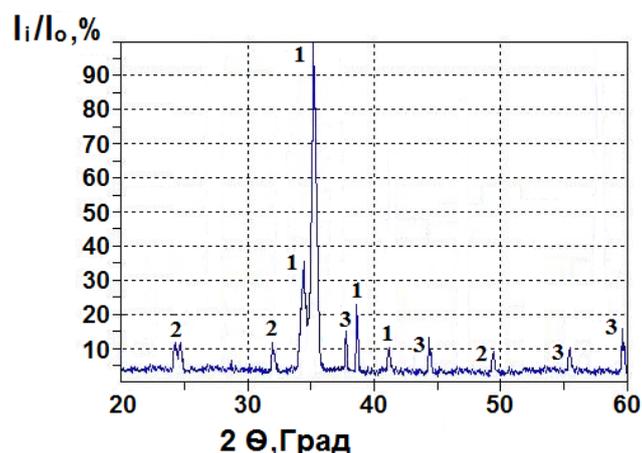


Рисунок 42 – Дифрактограмма спеченного LPSSiC-материала. 1 – $\alpha\text{-SiC}$; 2 – $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 17 – Свойства жидкофазно-спеченного карбида кремния

Материал	Плотность $\rho_{\text{отн}} \pm 0,2, \%$	Пористость $P \pm 0,2, \%$	Размер зерен, мкм		Размер пор, мкм	
			<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>
LPSSiC	98,4	1,9	2,7	0,3	2,3	0,5

Таблица 18 – Объемные доли политипов SiC до и после спекания

Политип SiC	SiC до спекания, % об.	SiC после спекания, % об.
3C	2,4	0,0
4H	4,6	5,3
6H	93,0	94,7

При жидкофазном спекании карбида кремния количество оксидов, вводимых в состав исходного материала (10 % мас.), достаточно для заполнения всего объема пор, поэтому уплотнение LPSSiC-материала проходит в соответствии со следующими стадиями:

1) перераспределение жидкости под действием капиллярных сил и перестройка твердых частиц в соответствии с механизмом скольжения по границам зерен друг относительно друга;

2) уплотнение материала по механизму растворение–перекристаллизация. Мелкие частицы SiC с высокой кривизной поверхности растворяются в оксидном расплаве, образуя твердый раствор;

3) заключительная стадия спекания, характеризующаяся Оствальдовским укрупнением зерен (как показано в работах [198, 199]). При насыщении расплава до предела растворимости, SiC осаждается на поверхности исходных частиц (ядер) с малой кривизной поверхности в виде кольцеобразного граничного слоя.

Таблица 19 – Элементный состав LPSSiC-материала

№ области	Содержания элементов в составе материала, % мас.					
	Si K	C K	O K	Al K	Mg K	Y L
1	70,3	29,7	0	0	0	0
2	69,0	29,5	0,6	0,5	0,3	0,1
3	0,3	0,1	37,1	27,4	3,6	31,5

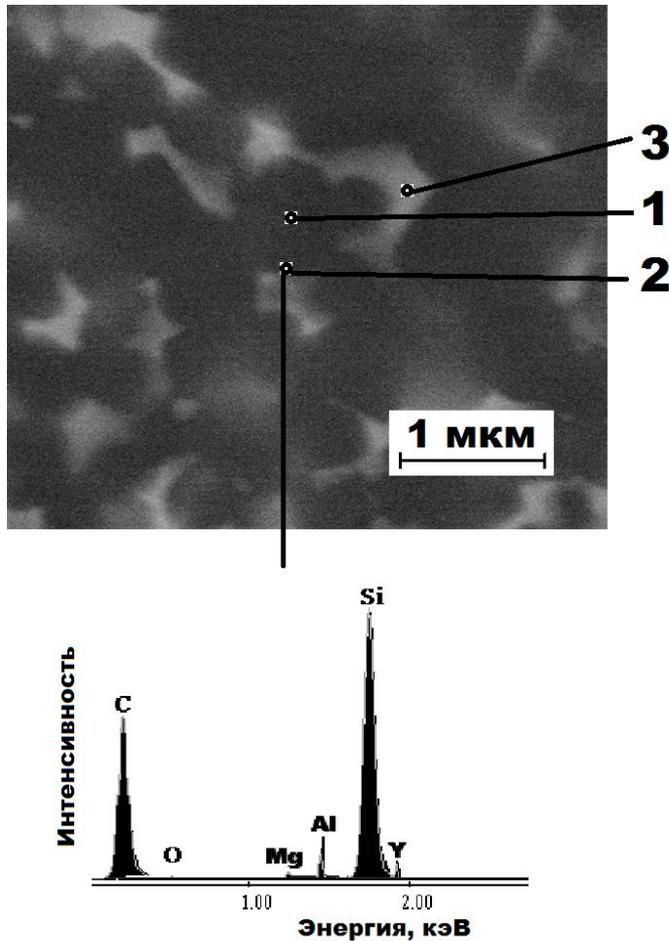


Рисунок 43 – Микроструктура и элементный рентгенофазовый анализ LPSSiC-материала

Микроструктура LPSSiC-материалов состоит из «зерен SiC» (ядра и граничный слой) и межзеренной оксидной фазы.

Для высокого уплотнения в процессе жидкофазного спекания не требуется большой растворимости твердого вещества в жидкой фазе. Как отмечалось в работе [84], высокой растворимости жидкости в твердой фазе необходимо избегать, поскольку это приводит, скорее всего, к набуханию материала и его последующему разрушению.

Подводя итоги анализа механизма жидкофазного спекания карбида кремния можно заключить, что взаимодействие оксидов с карбидом кремния незначительно [395]. Основной движущей силой процесса уплотнения является скольжение частиц по границам друг друга в жидкой фазе.

3.6 Изучение смачиваемости карбида кремния оксидным расплавом

Одним из условий уплотнения материала при жидкофазном спекании карбида кремния и получения керамики с высокими механическими характеристиками является малый угол смачивания оксидами основной фазы. При хорошей смачиваемости жидкостью твердой фазы (угол смачивания близок к 0°), силы поверхностного натяжения облегчают перестановку частиц и дальнейшее уплотнение материала. С помощью капиллярных сил жидкость растекается по поверхности частиц, смачивая пространство между частицами (поры), способствуя более легкой перестройке частиц и, следовательно,

уплотнению материала. Изучение процесса смачивания в системе карбид кремния – оксиды осуществляли методом лежащей капли [345, 413–416].

Для исследования смачиваемости и взаимодействия компонентов использовали композиции оксидов следующих составов:

- 1) 44 % мас. Y_2O_3 , 56 % мас. Al_2O_3 , соответствующих составу YAG;
- 2) 7 % мас. MgO, 52 % мас. Y_2O_3 , 41 % мас. Al_2O_3 , соответствующих эвтектическому составу в системе MgO– Y_2O_3 – Al_2O_3 (MYA).

Образцы для исследований готовили по керамической технологии. Формовали образцы в виде таблеток $h = 3$ мм и $d = 5$ мм. Высушенные образцы помещали на подложку из карбида кремния (рисунок 44) и термообрабатывали в вакууме при температуре 1930 °C (для YAG) и температуре 1860 °C (для MYA). В качестве подложки использовали спечённый при температуре 2150 °C карбид кремния с добавками бора (0,5 % мас.) и углерода (0,5 % мас.). Подложки (таблетки) размером $h = 5$ мм и $d = 12$ мм имели пористость ≈ 5 %. Поверхность подложки предварительно шлифовали. При термообработке оксидные образцы расплавились и растекались по подложке (рисунки 45 и 46). После охлаждения подложки с оксидами разрезали и из них изготавливали шлифы (рисунок 46). Дальнейшие исследования направлены:

- на определение краевых углов смачивания (смачиваемости подложки оксидным расплавом (рисунок 47);
- изучение взаимодействия оксидного расплава с материалом подложки (рисунки 48 и 49);
- изучение диффузии элементов подложки в оксидный расплав и наоборот (таблица 20).

Исследование смачиваемости и взаимодействия компонентов произведено с помощью растрового электронного микроскопа с рентгеновским микроанализом. Изображения переходных зон SiC-оксиды получены во вторичных и отраженных электронах (рисунки 48 и 49). Из рисунков видно, что структуру образцов «SiC-оксиды» условно можно разделить на три участка различных по цвету и рельефу: участок 1 – слой оксидов толщина которого 30–40 мкм; участок 2 – переходный слой; участок 3 – подложка из SiC.

В случае смачивания SiC расплавом YAG существенного взаимодействия между карбидом и оксидами не наблюдали (рисунок 48, таблица 20). Тем не менее, в поверхностном слое концентрация Y увеличивается. Следовательно, происходит взаимодействие между SiC и Al_2O_3 , результатом чего является восстановление оксида алюминия до Al_2O_2 с последующим его испарением, это характеризуется повышением общей концентрации Y в оксидном расплаве (таблица 20), что подтверждает результаты, полученные в работе [417].



Рисунок 44 – Образцы SiC–MeO для изучения смачивания



а)



б)

Рисунок 45 – Растекание оксида YAG по подложке SiC: а) вид сверху; б) вид с боку

На образцах с расплавом YAG по линиям характеристического рентгеновского спектра определены концентрации присутствующих элементов. Обнаружено, что в переходном слое (участок 2) присутствуют только элементы Y и Si, соответствующие соединениям Y_2O_3 и SiC, оксид алюминия практически полностью отсутствует (таблица 20).

Оксидный расплав состава YAG смачивает подложку из карбида кремния с углом смачивания $\theta = 12 \pm 2^\circ$ (рисунок 47).



а)



б)

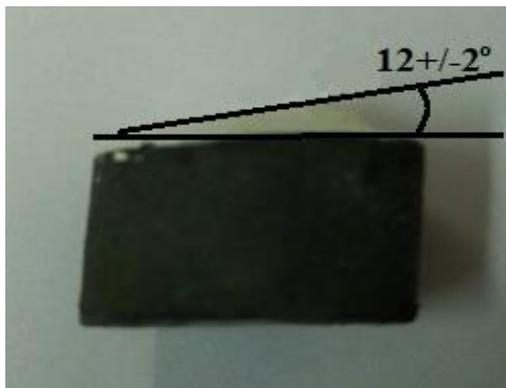


в)

Рисунок 46 – Растекание оксида МҮА по подложке SiC: а) вид с верху; б) вид изнутри одной половинки образца; в) вид изнутри двух половинок образца

Таблица 20 – Результаты поэлементного количественного анализа образцов состава SiC–YAG

№ участка	Концентрации компонентов в образцах, % мол.		
	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiC
1	54,88	44,75	0,37
2	0,09	79,51	20,40
3	0,0	0,25	99,75



а)



б)

Рисунок 47 – Определение угла смачивания оксидов YAG (а) и МҮА (б) подложки SiC

На рисунке 48 состав материала участка 1 соответствует практически чистому YAG с небольшим содержанием SiC, что свидетельствует о растворении карбида кремния в расплаве YAG. В точке на участке 2 обнаружено небольшое количество Al, соответствующее Al₂O₃, значительная часть Y₂O₃ и большее, по сравнению с участком 1, содержание SiC. Участок 3 – составу практически чистого карбида кремния с небольшим содержанием Y₂O₃.

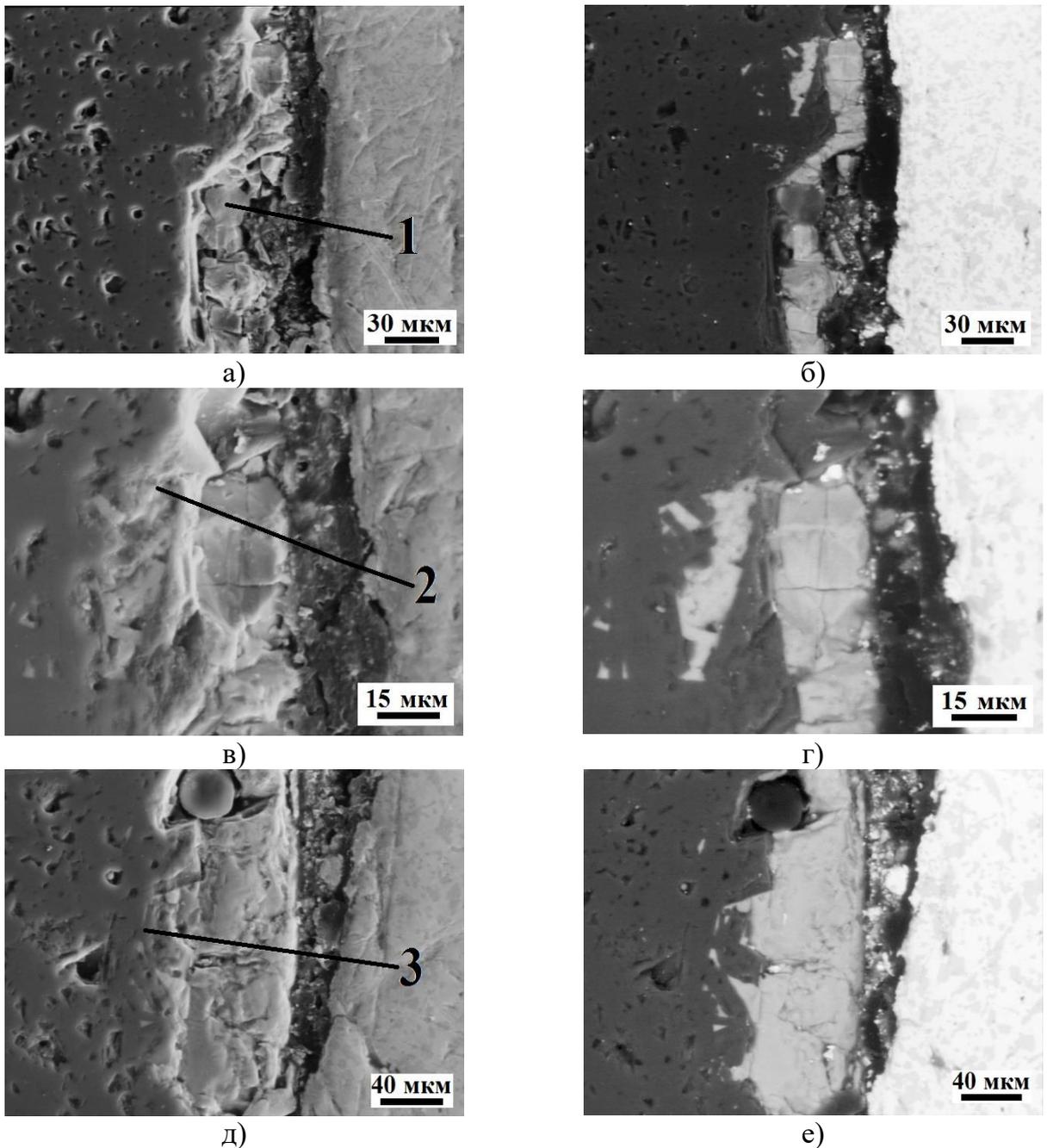


Рисунок 48 – Структура материала SiC–YAG при изучении смачивания
 а) участок 1 границы образца во вторичных электронах; б) участок границы 1 образца в отраженных электронах; в) участок 2 границы образца во вторичных электронах; г) участок границы 1 образца в отраженных электронах; д) участок 3 границы образца во вторичных электронах; е) участок 3 границы образца во вторичных электронах

При анализе образцов «SiC-подложка – слой оксидов», термообработанных при температуре 1860 °С, можно сделать вывод, что расплав растекался с углом смачивания $\theta = 5-7^\circ$ (рисунок 47), причем MYA расплав практически полностью пропитал всю верхнюю поверхность подложки (рисунок 49).

Таким образом, при исследовании образцов керамики обнаружены зоны химического взаимодействия карбида кремния с расплавами YAG и MYA при температурах спека-

ния 1930 и 1860 °С. Определён качественный и количественный состав полученных фаз. Полученные результаты хорошо согласуются с данными термодинамического анализа. Процесс растворения твердой фазы в оксидном расплаве повышает вязкость последнего и снижает скорость уплотнения материала на заключительной стадии спекания.

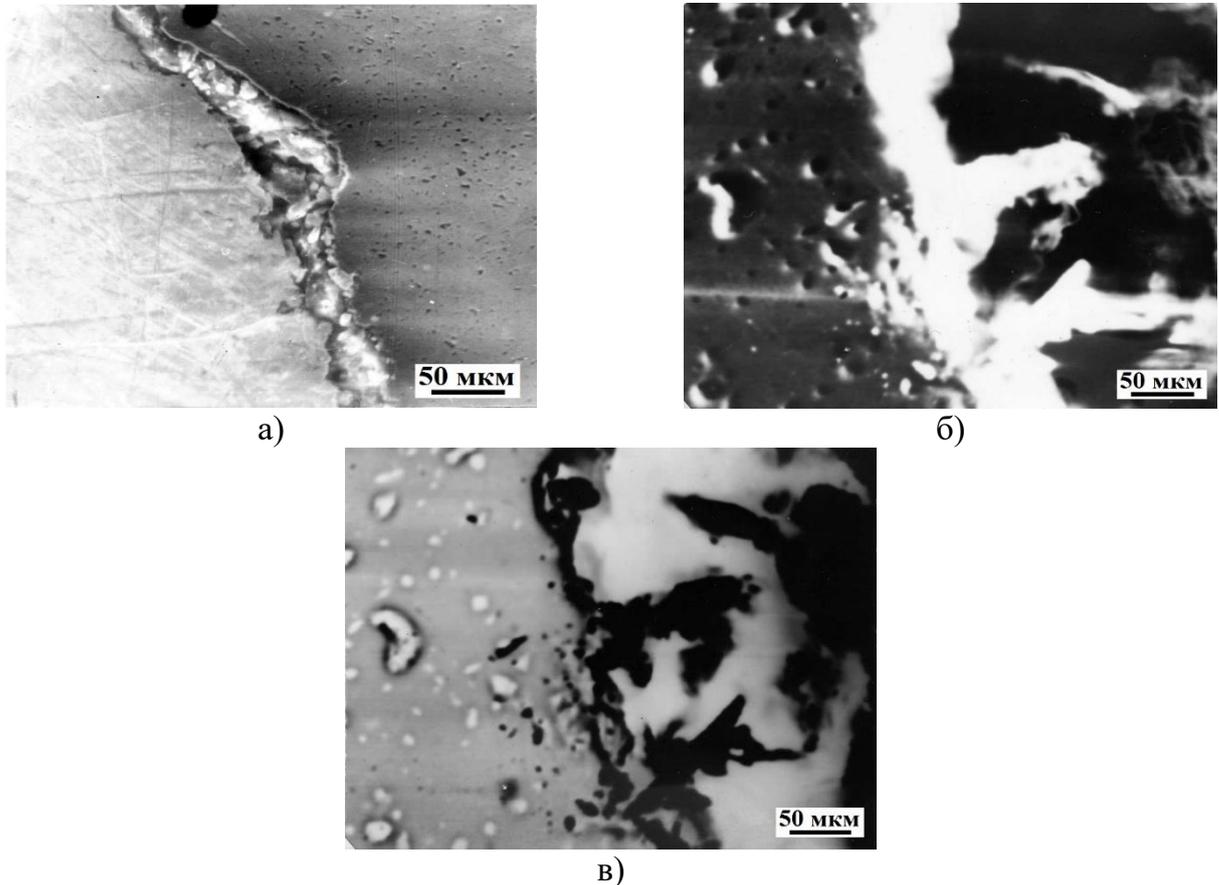


Рисунок 49 – Структура материала SiC–MYA при изучении смачивания. а) участок границы SiC–MYA; б) участок границы SiC–MYA во вторичных электронах; в) участок границы SiC–MYA в поглощенных электронах

3.7 Жидкофазное спекание материалов в системе SiC–(MgO–Y₂O₃–Al₂O₃)

Изучению жидкофазного спекания карбида кремния с использованием оксидных добавок (Al₂O₃, MgO, Y₂O₃ и др.) в последние годы посвящен ряд работ [360, 369, 410, 412, 418]. Основной проблемой при жидкофазном спекании SiC с оксидами является обеспечение термодинамической совместимости при температурах ≥ 1900 °С [234, 419]. В процессе спекания SiC взаимодействует с оксидами согласно реакции:



с образованием летучих компонентов, препятствующих процессу уплотнения материала. Проводя спекание в атмосфере избыточного давления монооксида углерода CO [237]

или с использованием различных «засыпок» из порошка SiC с добавками оксидов [93] удастся уменьшить испарение компонентов и получить плотные материалы ($\rho \geq 98,0\%$ от теоретической плотности).

Использование, в качестве добавок, оксидных композиций, образующих в процессе спекания стабильные высокотемпературные соединения, такие как YAG [100, 378, 420–423] и MA [424], также приводит к положительному результату при спекании SiC из-за большей стабильности оксидов в контакте с карбидом кремния. Кроме того, температура плавления эвтектических оксидных соединений ниже температуры плавления индивидуальных оксидов, что позволяет снизить температуру спекания материалов и как следствие минимизировать негативное взаимодействие компонентов.

Для исследования процесса спекания и определения физико-механических свойств материалов в системе SiC–(MgO–Y₂O₃–Al₂O₃) необходимо проанализировать состав соединений в трехкомпонентной оксидной системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ и выбрать оптимальный температурный режим спекания, исходя из оценки эвтектических температур.

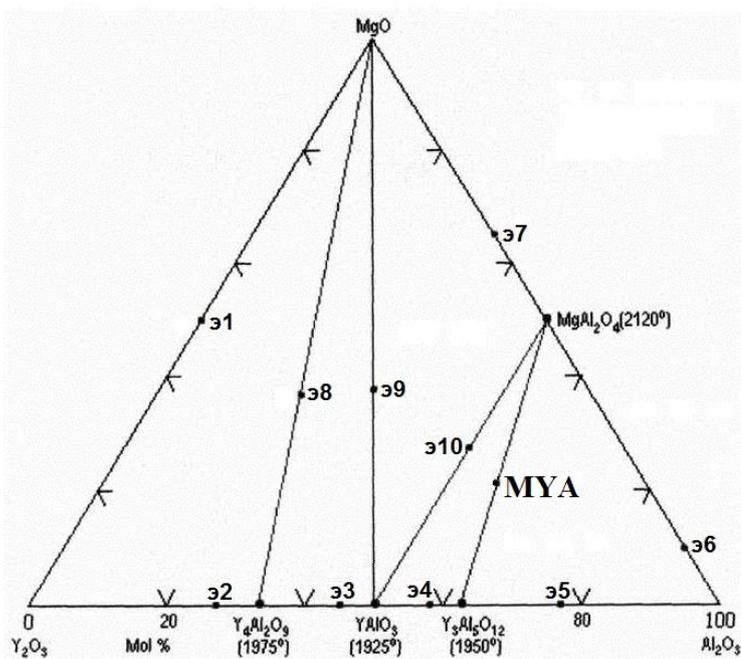


Рисунок 50 – Диаграмма состояния системы MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ [426]

В системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ [425] установлены 4 эвтектические точки (рисунок 50) на линиях квазибинарных разрезов между MgO–Y₄Al₂O₉ (э8), MgO–YAlO₃ (э9), YAlO₃–MgAl₂O₄ (э10) и Y₃Al₅O₁₂–MgAl₂O₄ (MYA), температуры и составы которых представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Характеристики эвтектических точек в системе $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [425]

	Температура, °С	Состав компонентов, % мол.		
		MgO	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Квазибинарная эвтектика (э8)	1790	37	42	21
Квазибинарная эвтектика (э9)	1740	38	31	31
Квазибинарная эвтектика (э10)	1760	27,5	22,5	50
Квазибинарная эвтектика (MYA)	1775	21	21	58

Компоненты, соответствующие составу эвтектической точки MYA с температурой плавления 1775 °С, расположенной по разрезу стабильных соединений алюмоиттриевый гранат – магнезиальная шпинель, использованы в дальнейшем в качестве спекающей добавки с целью снижения температуры спекания керамики [426, 427].

3.7.1 Определение усадки при спекании материалов в системе $\text{SiC}-(\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3)$

Для синтеза гомогенной композиции, соответствующей эвтектическому составу MYA (таблица 21) изучали потерю массы методами термического анализа – термогравиметрия (TGA), дифференциально-термический анализ (DTA) порошка оксида магния. Полученные результаты (рисунок 51) вносили коррективу в количественный расчет состава оксидной композиции.

В дальнейшем для получения оксидной композиции состава MYA использовали исходные порошки оксидов с учетом избытка MgO на 21,3 %.

Изучение процесса усадки керамических материалов на основе карбида кремния осуществляли на dilatометре DIL 402 C. Для анализа усадки использовали шихтовую композицию в системе SiC–MYA. Из порошка формовали образцы диаметром 6 мм и высотой 20 мм при давлении 100 МПа. Образцы термообработывали в камере dilatометра при следующих параметрах: температура – 2000 °С, скорость подъема температуры – 5°С/мин; среда – Ar. Материал прободержателя – графит.

До температуры 1356 °С наблюдается плавная линейная усадка материала (1,2 %). В интервале температур 1356–1476 °С усадка резко возрастает до 3,3 %, что связано, вероятнее всего, с процессом синтеза оксидов до MYA. Начиная с температуры 1476 °С, кривая усадки материала носит более плавный характер до температуры 1578 °С ($U = 4,8 \%$). В интервале температур 1578–1780 °С наблюдается активная усадка материала ($U_{1780^\circ\text{C}} = 19,2 \%$). Выше 1860°С ($U = 19,8 \%$) спекание малоэффективно и не приводит к существенной усадке материала (рисунок 52).

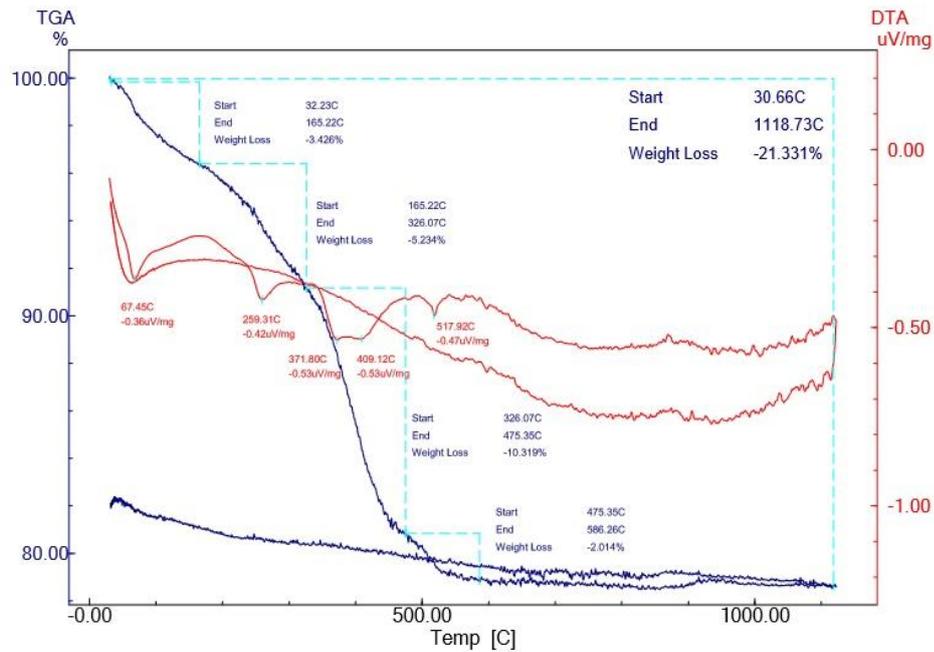


Рисунок 51 – Кривые TGA и DTA порошка оксида магния

Результаты определения зависимости относительной усадки от температуры спекания шихтового материала представлены на рисунке 52.

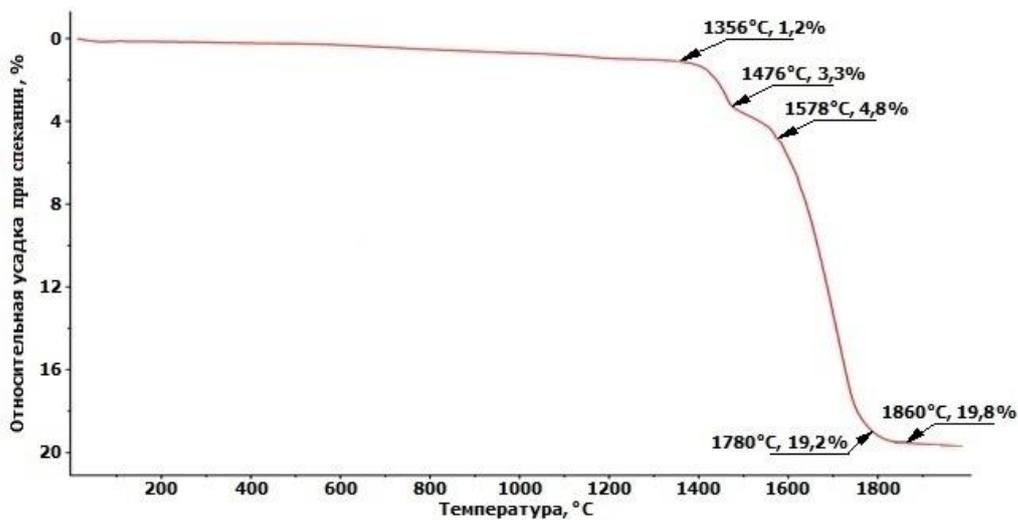


Рисунок 52 – Относительная усадка при спекании материала в системе SiC–MYA

Основные этапы усадки хорошо коррелируют с термоэффектами, фиксируемыми при спекании (рисунок 53). Первый пик с малой интенсивностью, возникающий при температурах 30–100 °C, соответствует процессу потери в материале гигроскопической влаги. Более интенсивная усадка в интервале температур 1360–1520 °C (пик № 2) соответствует процессу синтеза MYA. Наивысшая усадка в интервале температур 1520–1850 °C (пик № 3) сопровождает все

процессы уплотнения материала, описанные в работе [428] и приводит к максимальной консолидации карбидокремниевой керамики с усадкой 19,8 %. Значения усадки исследуемых в работе карбидокремниевых материалов полностью соответствуют результатам, полученным при спекании стандартной LPSSiC-керамики [393].

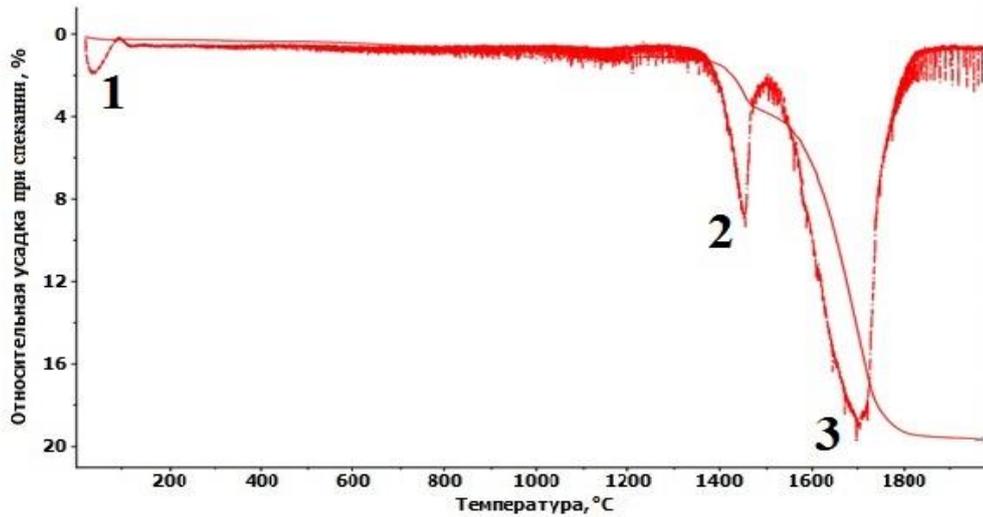


Рисунок 53 – Термоэффекты, наблюдаемые при спекании LPSSiC-материала

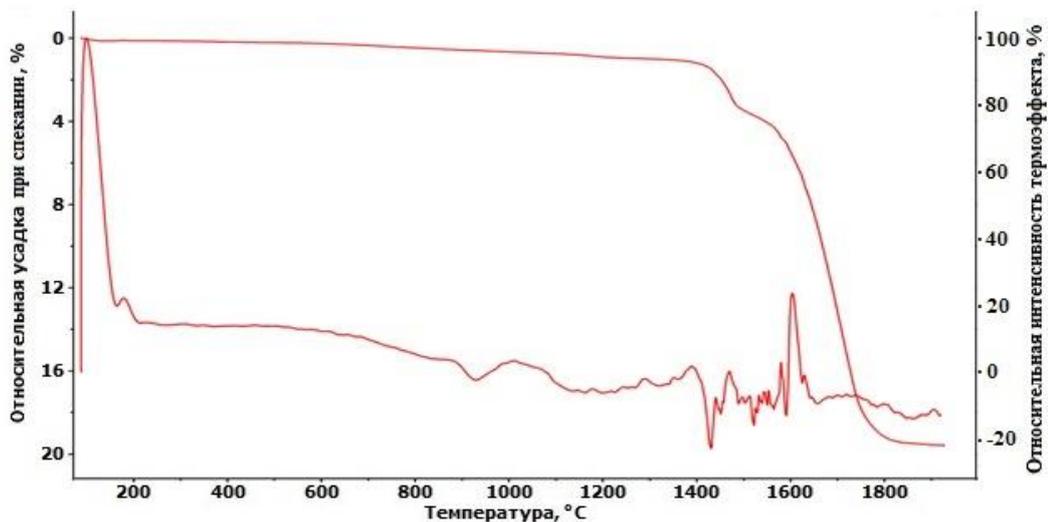


Рисунок 54 – Дифференциально-термический анализ карбидокремниевое материала

Дополнительно, для регистрации фазовых превращений в образце и исследования их параметров проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) (рисунок 54). В качестве эталона использовали высокоплотный графит. Для увеличения точности полученных значений эталон перед спеканием LPSSiC-керамики термообработывали 3 раза при 2000 °С.

Экзотермический всплеск на диаграмме фазовых превращений (рисунок 54) соответствует пику № 1 на рисунке 53. Синтез МҮА сопровождается серией эндотермических пиков. В температурном интервале 1540–1660 °С наблюдается экзотермические эффекты, связанные, вероятнее всего, с процессами частичного растворения зерен SiC в оксидном расплаве. Дальнейшие процессы консолидации материала проходят без существенных термических процессов (рисунок 54). ДТА позволил точно установить температуру начала синтеза МҮА – 1432 °С.

3.7.2 Спекание высокоплотных материалов на основе SiC с добавкой МҮА

Для получения керамического материала методом жидкофазного спекания использовали порошок α -SiC, измельченный в струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм (рисунок 55) и порошки MgO, Y₂O₃ и Al₂O₃ размером $d_{0,5} = 0,6, 0,8$ и 1,2 мкм соответственно, образующие на стадии спекания МҮА. Соотношение компонентов и расчетные плотности материалов приведены в таблице 22.

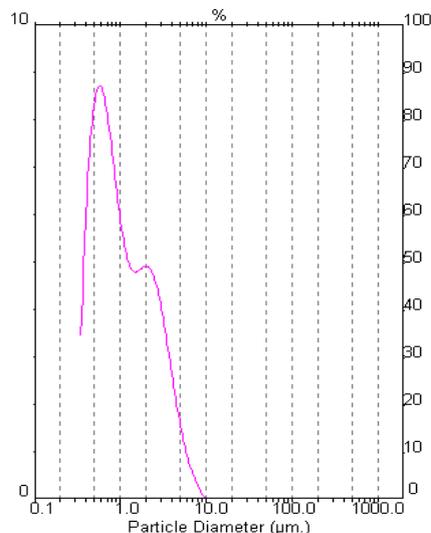


Рисунок 55 – Распределение по размерам частиц порошка SiC, полученного струйным измельчением

Образцы готовили по керамической технологии, описанной выше (рисунок 19). Методом полусухого формования формовали образцы размером 6×6×60 мм при давлении 50–125 МПа. Отформованные образцы сушили и спекали в интервале температур 1800–1900 °С с изотермической выдержкой 40 мин в атмосфере Ar. Спекание образцов осуществляли в засыпке из порошка SiC-крупной фракции с добавлением 2 % мас. Al₂O₃ с целью уменьшения испарения оксидов из образцов в процессе спекания.

Максимальные значения плотности спеченных образцов ($\rho_{\text{отн}} = 99,1 \pm 0,1$ % от теоретической), получены на материалах с добавлением 15–20 % мас. МҮА, при давлении формования заготовок 100 МПа и температуре спекания 1860 °С (таблица 23), что соизмеримо с уровнем плотности горячепрессованных SiC-материалов с оксидной добавкой в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ [368]. Снижение температуры спекания до 1800 °С приводит к повышению пористости и уменьшению плотности материалов (92,1 ± 0,1 % для состава № 4 и 90,1 ± 0,1 % для состава № 3), что, вероятно, связано с возрастанием вязкости и ухудшением смачиваемо-

сти оксидным расплавом частиц SiC. Увеличение температуры спекания до 1900 °С повышает испарение оксидов и, как следствие, увеличивает общую пористость, что также снижает плотность ($88,2 \pm 0,1$ % для состава № 4 и $93,1 \pm 0,1$ % для состава № 3) (таблица 23). Для материалов с низким содержанием оксидной добавки проявляются аналогичные зависимости плотности от температуры спекания, при 5 % мас. МҮА плотность не превышает $94,0 \pm 0,1$ %.

Таблица 22 – Состав компонентов и теоретическая плотность SiC-керамики, легированной оксидными добавками

№ состава	Концентрация компонентов, % мас.		Теоретическая плотность $\rho_{\text{теор}}$, Г/см ³
	α -SiC	МҮА	
1	95	5	3,25
2	90	10	3,30
3	85	15	3,34
4	80	20	3,38

При высоком содержании оксидной добавки (15–20 % мас.) обеспечивается активное жидкофазное уплотнение. Снижение концентрации оксидов приводит к неравномерному их распределению между зёрнами SiC, что повышает пористость и снижает уровень механических свойств материалов. Увеличение концентрации оксидной добавки выше 20 % снижает такие важные свойства конструкционных материалов как твердость [429], поскольку уровень твердости оксидов значительно ниже чем у карбида кремния.

С увеличением температуры спекания материала до 1900 °С возрастает усадка образцов (рисунок 56) и потеря их массы (рисунок 57), повышение последнего показателя приводит к снижению плотности, из-за взаимодействия расплава оксидов с SiC и их частичного испарения.

Важным параметром для керамических материалов является пористость (рисунок 58), при увеличении которой значительно снижается уровень механических свойств. Показатели пористости и размера частиц SiC приведены в таблице 24, исходя из значения оптимального давления формования (100 МПа), позволяющего получить материалы наивысшей плотности. В таблице 24 показано, что при низких температурах спекания керамики ее пористость высокая, это хорошо согласуется с приведенными данными по плотности (таблица 23).

При оптимальной температуре спекания (1860 ± 10 °С) наблюдается повышение плотности и уменьшение пористости за счет снижения вязкости оксидного расплава и контактного взаимодействия в системе SiC–МҮА.

Повышение интенсивности уплотнения материала при оптимальной температуре спекания приводит к получению плотных изделий ($\rho_{\text{спеч}}$ не менее 99,1 %, для составов 3 и 4).

Снижение пористости наблюдается у образцов с высокой концентрацией оксидов в качестве спекающей добавки (> 10 % мас.), равномерно распределенных между частиц карбида кремния, что обеспечивает наибольшее уплотнение частиц при спекании.

Таблица 23 – Плотность жидкофазно-спекенных SiC-материалов с оксидной добавкой МУА

Температура спекания $T_{сп.} \pm 10, ^\circ\text{C}$	Давление прессования, МПа	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,1, \%$	Температура спекания $T_{сп.} \pm 10, ^\circ\text{C}$	Давление прессования, МПа	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,1, \%$
95 % мас. SiC + 5 % мас. оксидов			85 % мас. SiC + 15 % мас. оксидов		
1800	50	78,7	1800	50	84,3
	75	81,5		75	87,8
	100	87,6		100	90,1
	125	86,7		125	89,7
1830	50	84,3	1830	50	91,1
	75	89,2		75	92,9
	100	91,5		100	95,7
	125	90,7		125	95,4
1860	50	88,0	1860	50	94,2
	75	91,6		75	97,1
	100	94,0		100	99,1
	125	93,6		125	98,1
1900	50	83,2	1900	50	89,1
	75	88,7		75	92,0
	100	90,4		100	93,1
	125	89,5		125	92,6
90 % мас. SiC + 10 % мас. оксидов			80 % мас. SiC + 20 % мас. оксидов		
1800	50	82,6	1800	50	84,9
	75	86,4		75	88,4
	100	89,2		100	92,1
	125	88,9		125	92,0
1830	50	90,6	1830	50	91,8
	75	92,1		75	93,9
	100	94,4		100	96,8
	125	93,8		125	96,7
1860	50	92,4	1860	50	95,2
	75	96,3		75	97,9
	100	98,8		100	99,1
	125	98,2		125	98,9
1900	50	87,3	1900	50	85,6
	75	90,7		75	87,7
	100	92,3		100	88,2
	125	91,8		125	88,8

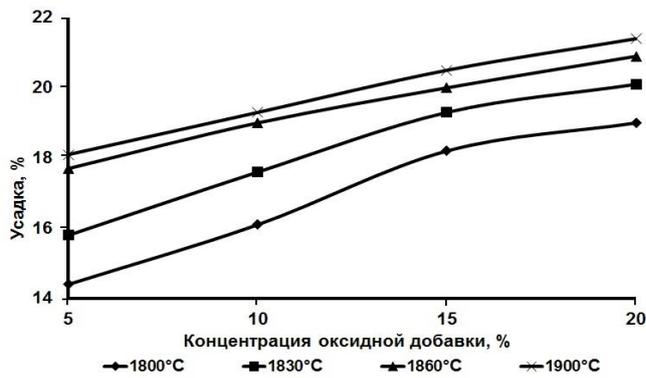


Рисунок 56 – Зависимость усадки спеченных образцов SiC–MYA от концентрации оксидной добавки и температуры спекания

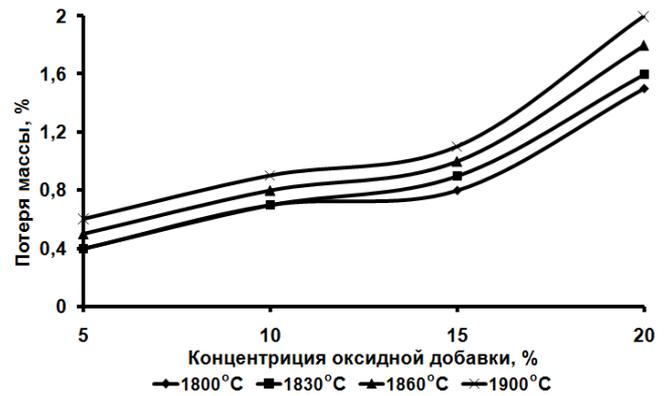
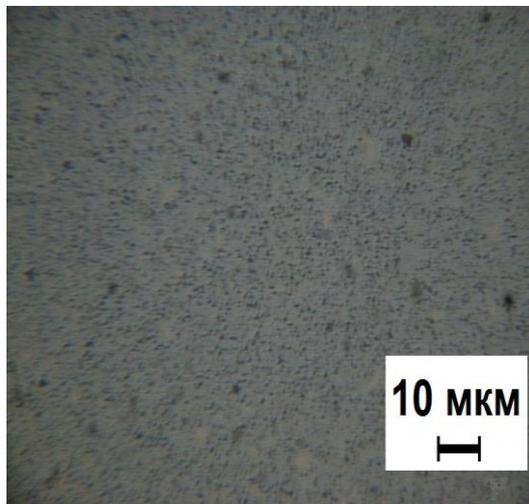
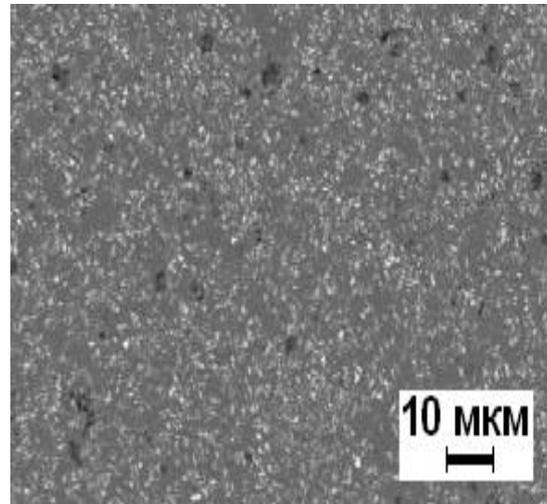


Рисунок 57 – Потеря массы LPSSiC-материалов с добавкой MYA при разной ее концентрации и температуре спекания



а)



б)

Рисунок 58 – Пористость материалов. а) SiC+5 % MYA; б) SiC+20 % MYA

В таблице 24 также приведены значения размеров зерен твердой фазы, полученные при исследовании структуры на электронном микроскопе (рисунок 59). Структура материала характеризуется наличием зерен преимущественно правильной огранки. Единичные частицы достигают размера $d \approx 2,0\text{--}2,5$ мкм. Размер зерен SiC зависит от длительности изотермической выдержки и от количества и состава жидкой фазы. При минимальном количестве оксидной добавки (рисунок 59,а) частицы карбида кремния смачиваются тонким слоем оксида, что не обеспечивает высокую интенсивность процесса жидкофазного уплотнения (материалы обладают высокой пористостью и низким уровнем механических свойств).

Таблица 24 – Пористость и размер зерен твердой фазы LPSSiC с оксидами MYA

№ состава	Температура спекания, °С	Пористость $P \pm 0,3$, %	Размер пор, мкм		Размер зерна $d_{0,5 \pm 0,1}$, мкм
			P_{max}	P_{min}	
1	1800	12,4	2,0	0,7	0,8
	1830	8,5	1,8	0,8	0,9
	1860	6,0	2,4	0,7	1,5
	1900	9,6	4,0	1,0	2,0
2	1800	11,0	1,9	0,6	0,8
	1830	5,5	2,3	0,6	1,0
	1860	1,4	3,5	0,9	1,3
	1900	7,8	4,1	1,1	2,3
3	1800	10,0	2,3	0,5	0,9
	1830	4,3	2,5	0,6	1,2
	1860	1,1	3,1	0,9	1,4
	1900	7,0	4,2	1,0	2,9
4	1800	7,9	3,1	0,5	1,0
	1830	3,2	3,5	0,7	1,5
	1860	1,0	4,0	0,9	2,0
	1900	1,9	4,7	1,0	3,3

При увеличении концентрации оксидов до 10 % мас. (рисунок 59,б) возрастает количество жидкой фазы, что способствует активному жидкофазному уплотнению по механизму скольжения частиц SiC по межзеренным границам.

Увеличение количества оксидов до 15–20 % мас. приводит к возрастанию интенсивности прохождения процесса уплотнения материала, а также небольшому росту зерен карбида кремния (рисунок 59,в, г). Монолитный каркас из SiC и межзеренной оксидной связки (толщиной до 0,5 мкм), формирующийся в процессе спекания LPSSiC, позволяет получать плотные материалы с высоким уровнем механических свойств.

Важными параметрами структуры конструкционной керамики, влияющими на ее прочность и работоспособность, являются: размер зерен SiC, распределение оксидной фазы между зернами карбида кремния и пористость материала. Исследование структуры образцов LPSSiC показало, что при содержании в них оксидной фазы от 10 до 20 % мас. пористость не превышает 1,5 % об., а размер зерен SiC составляет ~ 2 мкм. Оксидная фаза равномерно распределена между зернами SiC. Повышенная пористость зафиксирована только у образцов LPSSiC при содержании оксидной фазы 5 % мас., что связано с недостаточным количеством жидкой фазы для обеспечения механизма уплотнения зерен SiC за счет механизма скольжения частиц по межзеренным границам. Повышенная пористость у образцов LPSSiC, спеченных при 1900 °С, связана с частичным взаимодей-

ствием расплава оксидов с SiC и образованием газообразных продуктов. Установлена оптимальная температура спекания композиции SiC–MYA – 1860 ± 10 °C, обеспечивающая получение высокоплотной мелкозернистой структуры материала с равномерным распределением оксидной фазы.

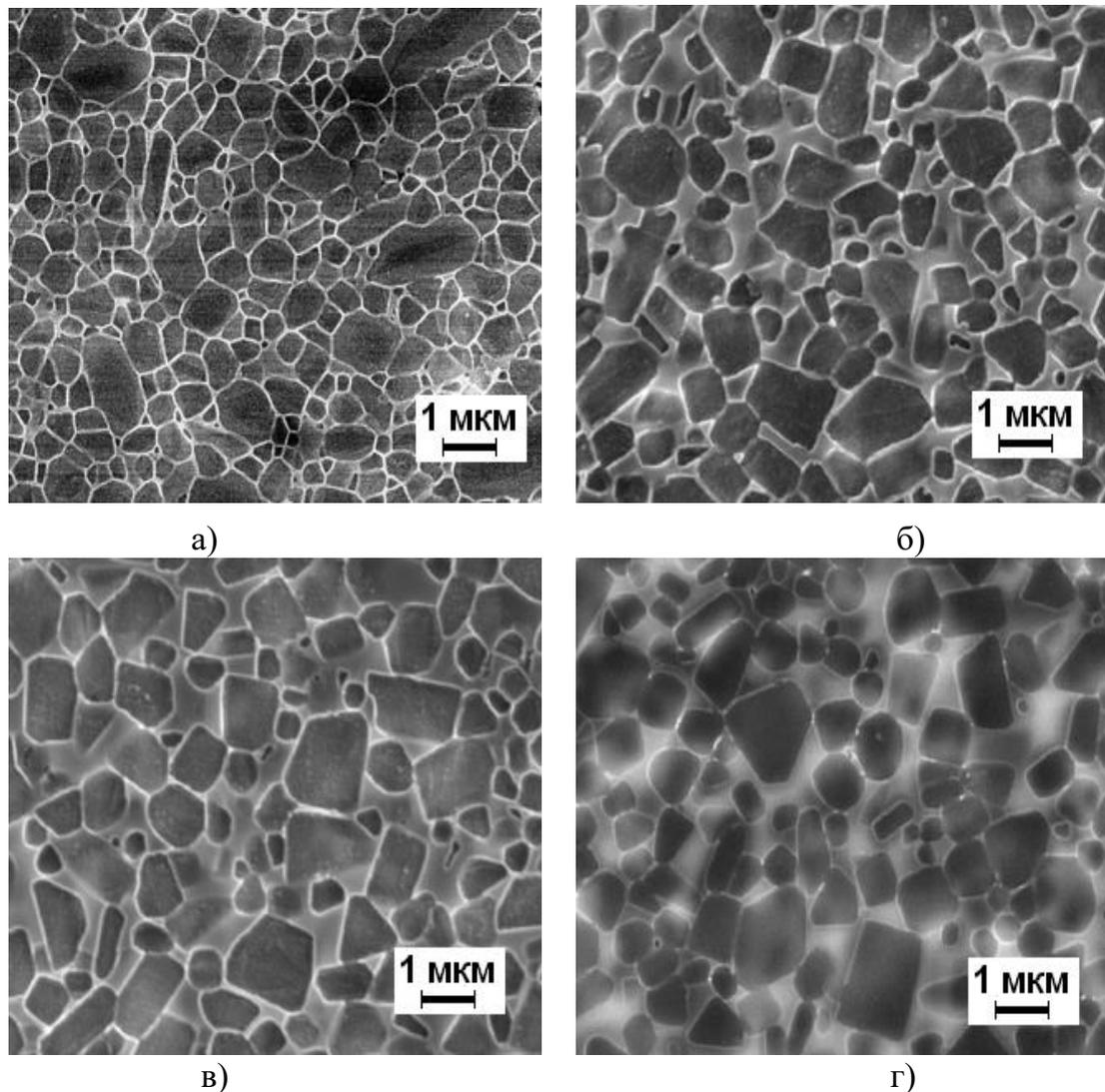


Рисунок 59 – Микроструктура спеченных при температуре 1860 °C материалов:
 а) SiC+5 % MYA; б) SiC+10 % MYA; в) SiC+15 % MYA; г) SiC+20 % MYA

3.7.3 Механические свойства материалов на основе SiC с добавкой MYA

Анализ результатов механических испытаний LPSSiC показал, что повышение температуры спекания материалов приводит к возрастанию модуля упругости (рисунок 60). Также значение модуля упругости зависит от дефектов структуры (пористость) керамики и содержания оксидов. Композиции SiC–MeO квазиизотропны и линейно упруги. Уменьшение значения модуля упругости с увеличением объемной доли пор (до 45 %) для SiC-материалов с достаточной точностью описывается зависимостями, приведенными в

работе [51], что согласуется с полученными в данной работе результатами (рисунок 60).

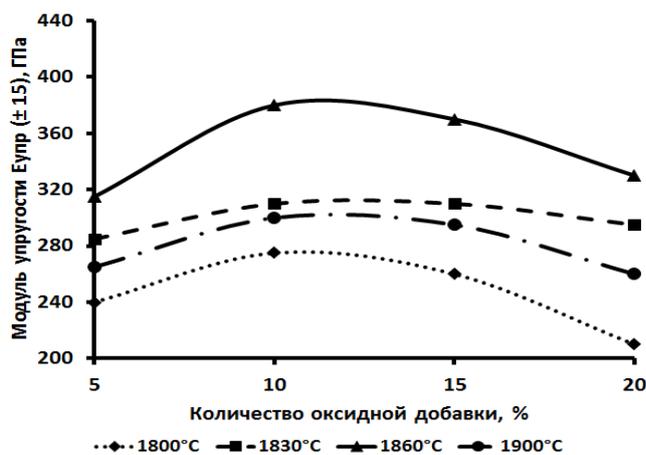


Рисунок 60 – Зависимости модуля упругости от количества оксидной добавки LPSSiC-материалов при разных температурах спекания

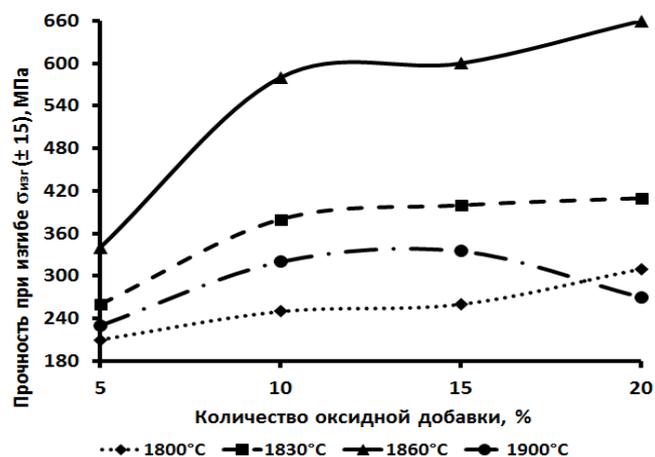


Рисунок 61 – Зависимости прочности при изгибе от количества оксидной добавки LPSSiC-материала при разных температурах спекания

Повышение пористости в результате испарения оксидов при температуре спекания 1900 °C негативно влияет на механические свойства, в частности, на значения модуля упругости материала.

Большое количество оксидной добавки активизирует процессы уплотнения материала, что приводит к возрастанию прочности (рисунок 61). При спекании композиции SiC–YAG достигнута прочность на изгиб не выше 400–450 МПа [430–432]. Спекание таких материалов осуществляется при более высокой температуре (1930 °C), при которой происходит значительное испарение оксидов. Образцы SiC–YAG имеют высокую пористость и меньший уровень прочности.

Прочностные свойства спеченных композиций зависят от количества оксидной фазы, пористости и температуры спекания (рисунки 61 и 62). Высокий уровень прочности при изгибе $\sigma_{изг} = 660 \pm 20$ МПа характерен для SiC-керамики, спеченной при температуре 1860 °C, что можно объяснить большей стабильностью композиции SiC – эвтектика $MgO \cdot Al_2O_3 - 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, с температурой плавления эвтектики 1775 °C, это позволяет спекать керамику при температурах на 80–100 °C ниже, чем при спекании SiC с алумоиттриевым гранатом (см. п. 3.2). Вязкость расплава в системе $MgO - Y_2O_3 - Al_2O_3$ при температуре 1860 ± 10 °C низкая, в то время как испарение ее компонентов незначительно, это и позволяет получать материалы с низкой пористостью и высоким уровнем физико-механических свойств.

Зависимость предела прочности при сжатии образцов от количества оксидной

добавки при температуре спекания в интервале 1800–1900 °С имеет практически линейный характер (рисунке 62). Прочность при сжатии возрастает с увеличением в материале количества оксидной фазы, достигая при температуре спекания 1860 °С значения $\sigma_{сж} = 1650 \pm 35$ МПа.

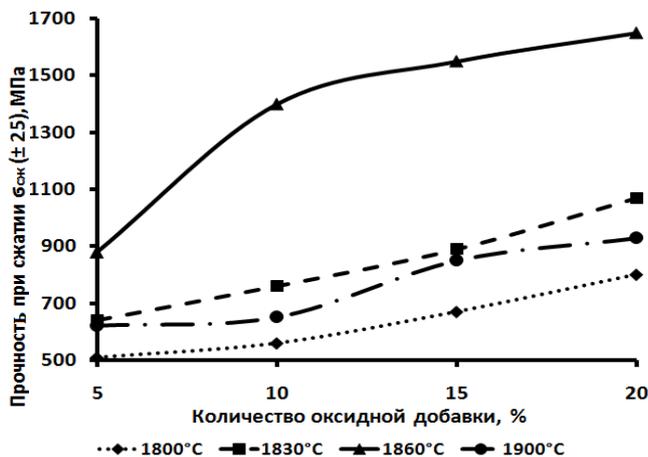


Рисунок 62 – Прочность при сжатии LPSSiC-материалов с разным содержанием оксидной добавки

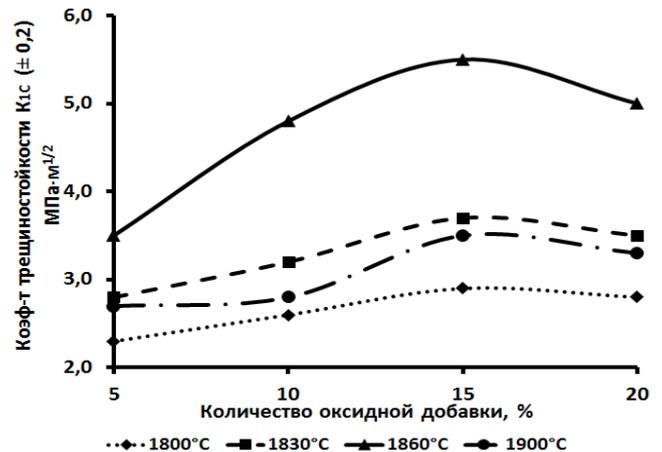


Рисунок 63 – Зависимости коэффициента трещиностойкости от количества оксидной добавки LPSSiC-материалов при разной температуре спекания

Важной характеристикой композиционной керамики является коэффициент трещиностойкости (вязкость разрушения), который также зависит от структурных параметров: пористости материала и размера зерен SiC. При увеличении количества оксидной добавки пористость снижается, повышая прочность материала, что ведет к росту величины коэффициента трещиностойкости (рисунке 63). Полученные значения хорошо согласуются с данными в работы [433].

Большое количество оксидов, выступающих как цементирующая фаза, определяет высокое сопротивление распространению трещин. Однако, при значительном количестве оксидной добавки (более 15 % мас.), находящейся частично в стеклообразном состоянии, путь трещины, из-за не препятствия ее движению, уменьшается, снижая вязкость разрушения, как показано на рисунке 63, аналогичная зависимость коэффициента трещиностойкости от количества оксидной добавки получена в работах [254, 434].

Трещины в материале распространяются преимущественно по интеркристаллитному механизму, т.е. по оксидной связке, огибая SiC-зерна (рисунке 64). Разрушению зерен подвергаются материалы, армированные волокнами и нитевидными кристаллами [105, 114]. Также исключение могут составлять материалы с небольшим содержанием

МҮА (< 5 %), где при спекании идет как жидкофазное взаимодействие, так и контактное спекание частиц SiC, обедненных оксидным расплавом [12].

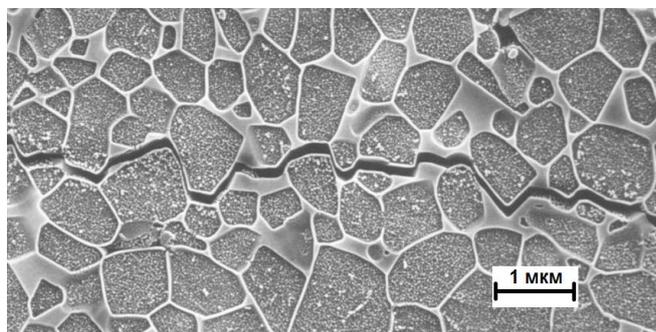


Рисунок 64 – Распространение локальной трещины в материале 85 % мас. SiC + 15 % мас. МҮА

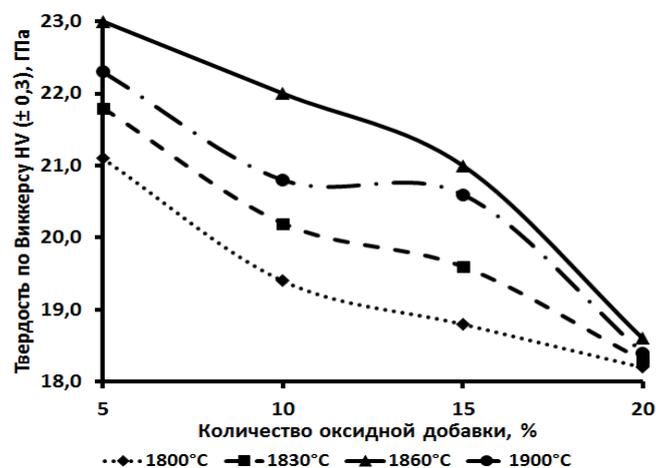


Рисунок 66 – Твердость по Виккерсу LPSSiC-материалов с разным содержанием оксидной добавки

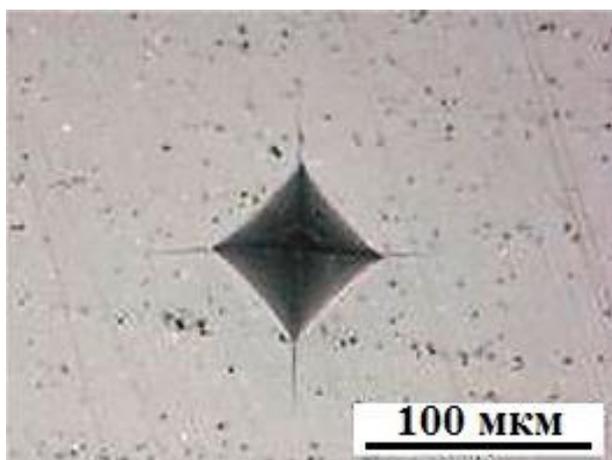
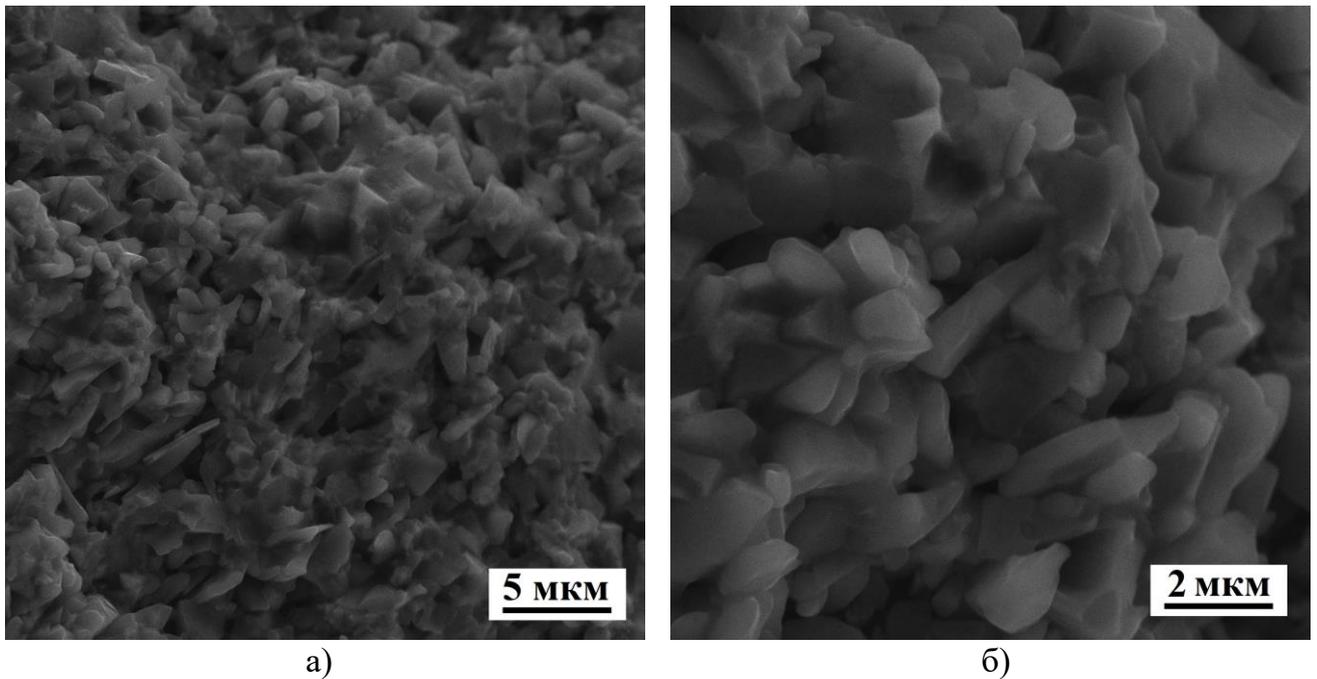


Рисунок 65 – Отпечаток пирамиды Виккерса LPSSiC-материала

На рисунке 65 показан отпечаток пирамиды Виккерса при определении микротвердости LPSSiC-материала.

Твердость исследуемых керамик определяется как аддитивная величина между значениями твердостей входящих в нее фаз, поэтому при увеличении содержания оксидов твердость композиции снижается (рисунок 66). При концентрации оксидов в составе LPSSiC-материала более 20 % мас. твердость резко

падает и определяется, в большей степени, твердостью оксидов [430]. Для состава 1, с низким содержанием оксидов, характерна упругая деформация частиц материала при внедрении индентора, что может приводить к повышению твердости. Аналогичная закономерность проявляется у SiC-материалов, полученных твердофазным спеканием с добавками В-С, В₄С, Al-С и др. [435].



а) б)
Рисунок 67 – Фрактограмма материала 70 % мас. SiC + 30 % мас MUA.
Увеличение 8000* (а) и 20000* (б)

При повышении содержания оксидов (> 20 % мас. MUA) снижаются основные механические свойства конструкционной керамики, такие как K_{IC} , HV (таблица 25). Разрушение материала 70 % мас. SiC + 30 % мас MUA происходит по интеркристаллитному механизму – по межзеренной связке. Зерна SiC с оплавленными краями (рисунок 67), что присуще для структуры оксидного материала. Данное явление определяет пониженный уровень механических характеристик (таблица 25). Исходя из полученных результатов – оптимальным содержанием оксидов в жидкофазно-спеченном материале является 10–15 % мас.

Таблица 25 – Физико-механические свойства жидкофазно-спеченных материалов на основе карбида кремния

Состав материала	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,1$, %	Пористость $P \pm 0,2$, % об.	Прочность $\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	Коэфф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость $HV \pm 0,2$, ГПа
90% мас. SiC+10% мас MUA	98,8	1,4	580	4,8	22,2
85% мас. SiC+15% мас MUA	99,1	1,1	600	5,6	21,4
70% мас. SiC+30% мас MUA	99,3	0,8	520	4,3	17,3

В данной диссертационной работе получены плотные ($\rho_{отн} = 99,1$ %) материалы с высоким уровнем механических свойств ($\sigma_{изг} = 660 \pm 30$ МПа, $K_{IC} \geq 4,8 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} и др.) [393, 394, 436].

Приоритет разработанного материала – жидкофазно-спеченного карбида кремния со спекающей добавкой MҮА защищен патентом РФ № 2402507 [429].

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что для увеличения механических свойств LPSSiC-материала необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) Оксиды, вводимые в состав материала, должны быть в строгом соотношении компонентов, соответствующем эвтектическому составу в системе $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$;
- 2) Оксидная композиция должна однородно распределяться между зёрнами карбида кремния, образуя гомогенную шихтовую смесь «SiC – сложная композиция».

3.8 Спекание LPSSiC-материала с наноразмерной оксидной добавкой

Существуют три основных способа получения плотных материалов на основе карбида кремния методом жидкофазного спекания:

- 1) Спекание материалов в среде монооксида углерода (CO) подавляет взаимодействие между карбидом кремния и оксидами и снижает образование газообразных продуктов по реакции 8. Однако из-за токсичности процесса спекания в атмосфере CO, этот способ не получил применения в промышленности;

- 2) Применение оксидных композиций (2,3-компонентных) эвтектических систем в качестве активаторов при жидкофазном спекании. Примером могут являться смеси оксидов алюминия и иттрия, образующие на стадии спекания YAG [234, 437, 438], и оксидов магния, алюминия и иттрия, образующие MҮА [378];

- 3) Немаловажным является размерная составляющая исходных порошков. Высокая плотность достигается при использовании оксидных порошков (применяемых, как правило, в количестве 5–20 %) с размером частиц на порядок меньшим размера частиц карбида кремния, что при перемешивании может обеспечить максимально равномерное распределение оксидных компонентов между частицами SiC.

Целью данного раздела работы является получение высокоплотных керамических материалов на основе карбида кремния методом жидкофазного спекания с наноразмерными активирующими добавками YAG и MҮА [439, 440].

В качестве исходных материалов использовали порошок SiC, марки «М 40», измельченный в струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм и порошки оксидов (фирма «Плазматерм»), полученные методом плазмохимического синтеза с удельной поверхно-

стью: $\text{Al}_2\text{O}_3 - S_{\text{уд}} = 15\text{--}38 \text{ м}^2/\text{г}$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - S_{\text{уд}} = 15\text{--}38 \text{ м}^2/\text{г}$; $\text{MgO} - S_{\text{уд}} = 25\text{--}45 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 68).

Составы материалов и их теоретическая плотность представлены в таблице 26.

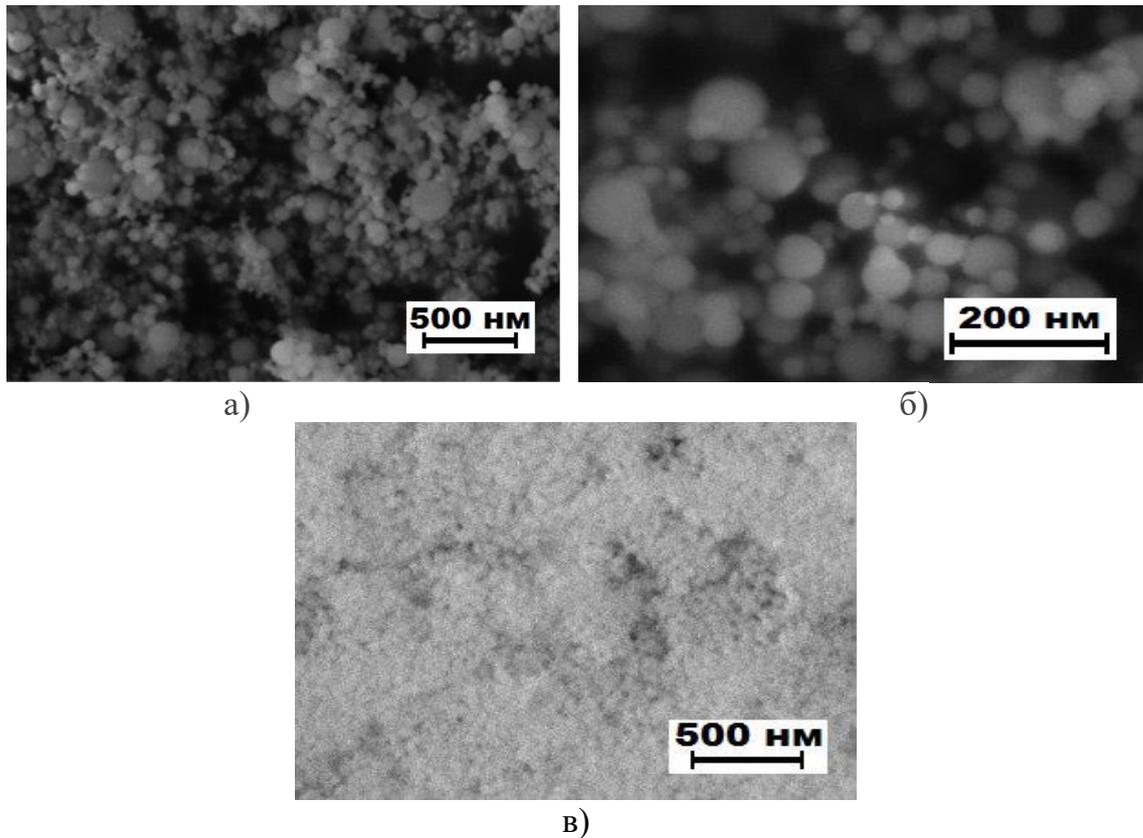


Рисунок 68 – Микрофотографии частиц ультрадисперсных порошков оксидов:
а) Al_2O_3 ; б) Y_2O_3 ; в) MgO

Таблица 26 – Составы керамических материалов на основе SiC

№ состава	Содержание SiC, % мас.	Содержание оксидов, % мас.			Теоретическая плотность, г/см ³
		Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	
1	95	2,15	2,85	–	3,27
2	90	4,30	5,70	–	3,33
3	85	6,45	8,55	–	3,38
4	80	8,60	11,40	–	3,42
5	95	2,60	2,05	0,35	3,25
6	90	5,20	4,10	0,70	3,30
7	85	7,80	6,15	1,05	3,34
8	80	10,40	8,20	1,40	3,38

Образцы подготавливали по керамической технологии описанной в п. 3.2, спекали в интервале температур 1850–1950 °С (для материалов SiC–YAG) 1800–1880 °С (для материалов SiC–MYA) с изотермической выдержкой 1 ч. в атмосфере Ar.

Традиционно жидкофазно-спеченные LPSSiC-материалы получают из микронных порошков карбида кремния и оксидов [99], что при подготовке пресс-порошка перемешиванием исходных компонентов приводит к неравномерности распределения оксидов

между частиц карбида кремния. Большая активность дисперсных оксидных порошков приводит к получению YAG и MYA и дальнейшему появлению расплава при температуре на 200–300 °С ниже, чем при спекании материалов с добавкой микронных порошков Al_2O_3 и Y_2O_3 и MgO [393].

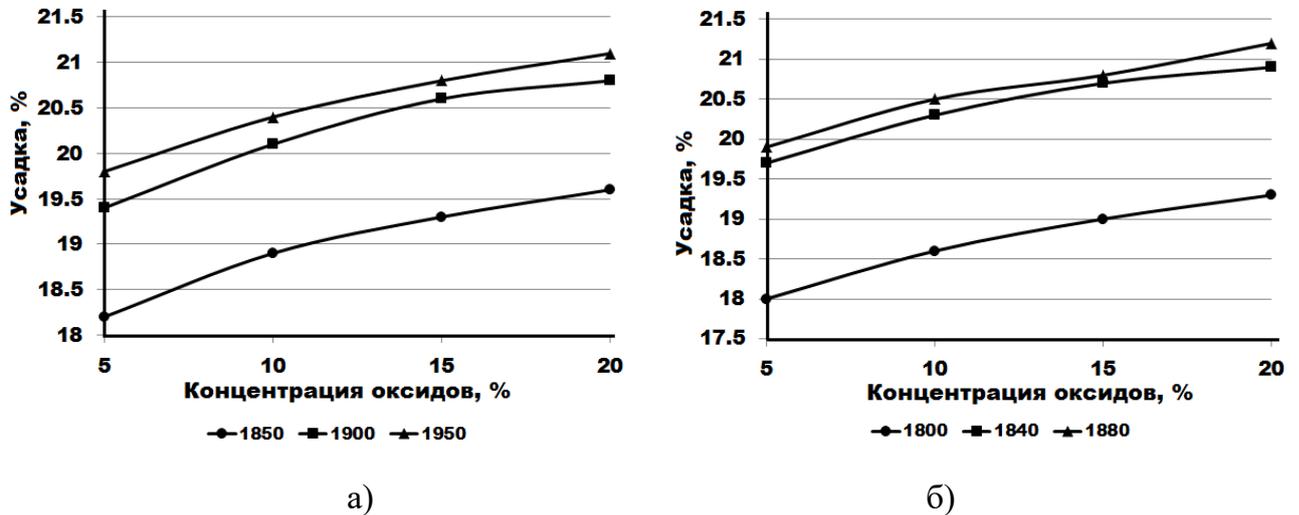


Рисунок 69 – Зависимости усадки LPSSiC-материалов от концентрации оксидной добавки при разных температурах спекания: а) система SiC + YAG; б) система SiC + MYA

На значение усадки материала влияет количество и состав спекающих добавок, образующих жидкую фазу (рисунок 69), причем при возрастании количества оксидов усадка материала увеличивается. Высокая дисперсность оксидов позволяет более равномерно распределить их между зёрнами SiC при перемешивании и, как следствие, достигать полного уплотнения материала при спекании, что определяет высокий уровень физико-механических свойств (рисунок 70). Относительная плотность материалов достигает значения 98,8 % от теоретической при введении 15 % мас. оксидов.

Высокая плотность LPSSiC-материалов достигается благодаря не большой потере массы в процессе испарения оксидов (рисунок 71). Снижение температуры спекания уменьшает вероятность взаимодействия SiC с оксидами, что минимизирует общую потерю массы по сравнению со стандартным LPSSiC-материалом на основе микронных оксидных порошков.

С увеличением количества оксидной спекающей добавки (до 15 % мас.) пористость снижается до 1,7 % об. (рисунок 72). При использовании микронных оксидных порошков невозможно достичь равномерного перемешивания оксидов между частицами карбида кремния, а, следовательно, заполнить все поры между частицами и получить LPSSiC-материал с пористостью ниже 2 % [269].

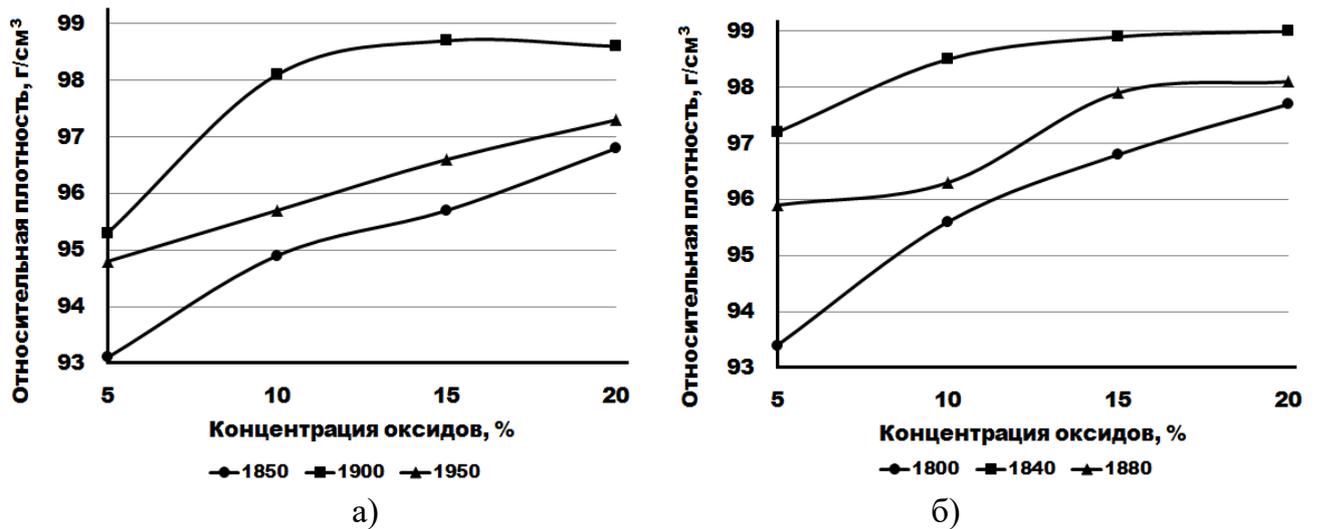


Рисунок 70 – Зависимости относительной плотности LPSSiC-материалов от концентрации оксидной добавки при разных температурах спекания. а) система SiC + YAG б) система SiC + MYA

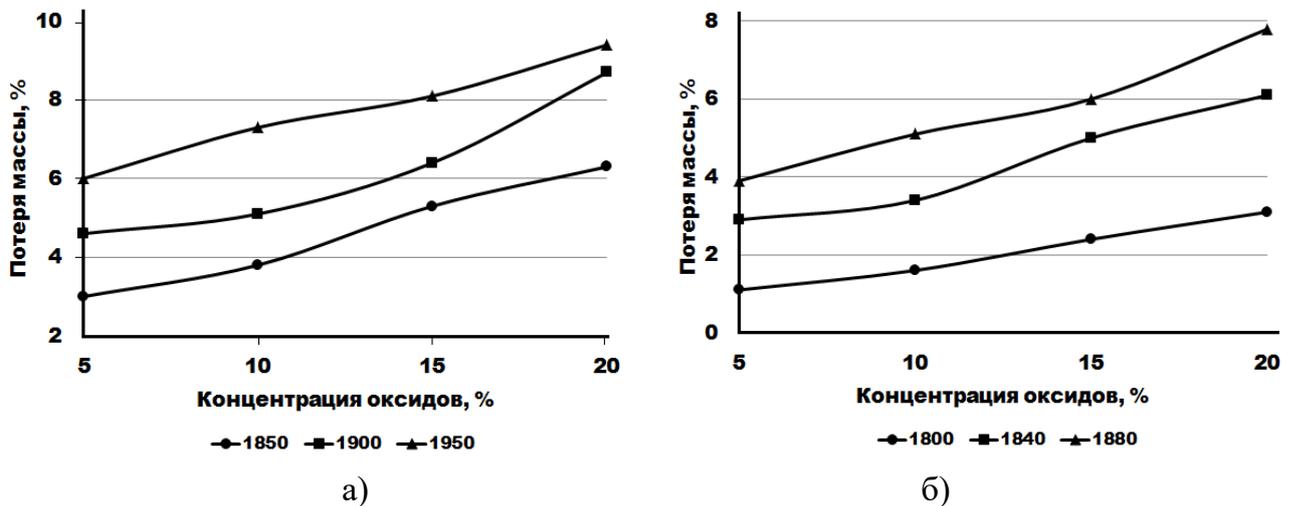


Рисунок 71 – Зависимости потери массы LPSSiC-материалов от концентрации оксидной добавки при разных температурах спекания. а) система SiC + YAG; б) система SiC + MYA

Для оценки упругих и механических свойств выбраны следующие характеристики: модуль нормальной упругости, прочность при поперечном изгибе, коэффициент трещиностойкости и твердость по Виккерсу (рисунки 73–76). Главным показателем качества LPSSiC-материалов является высокая плотность, поэтому дальнейшее изучение свойств проводили на материалах, спеченных при температурах 1900 °C (для системы SiC–YAG) и 1840 °C (для системы SiC–MYA) (имеющих максимальные значения плотности).

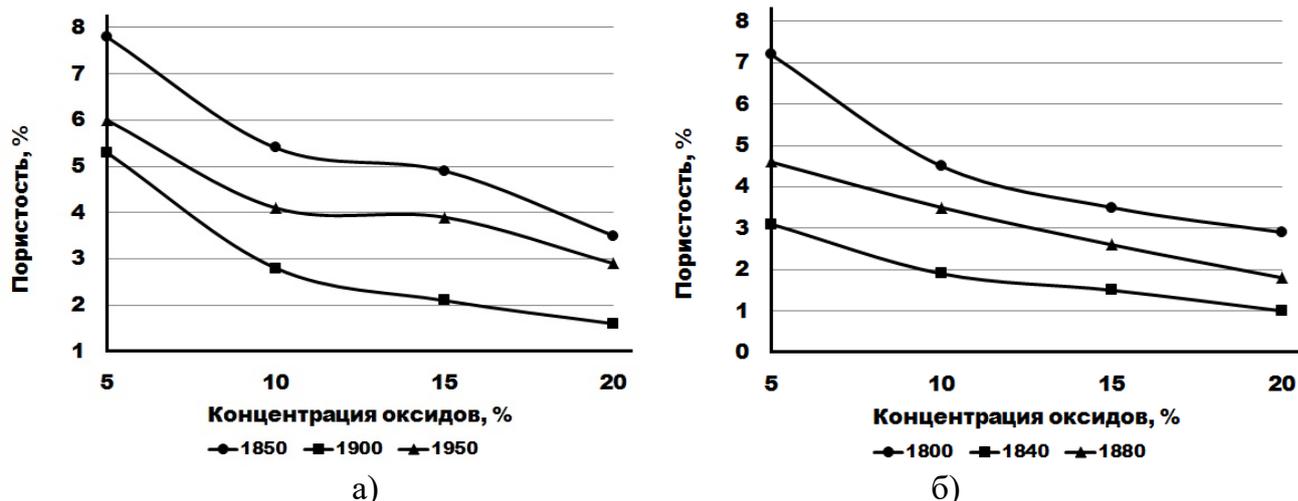


Рисунок 72 – Зависимости пористости LPSSiC-материалов от концентрации оксидов при разных температурах спекания. а) система SiC + YAG; б) система SiC + MYA

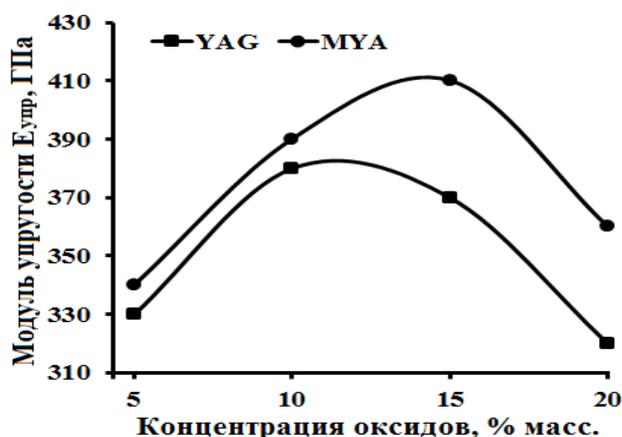


Рисунок 73 – Зависимости модуля упругости LPSSiC от концентрации оксидов ($T_{\text{сп}} = 1860^{\circ}\text{C}$)

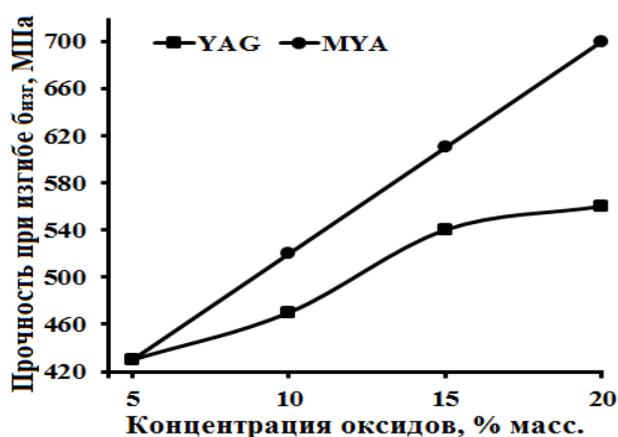


Рисунок 74 – Зависимости прочности при изгибе LPSSiC от концентрации оксидов

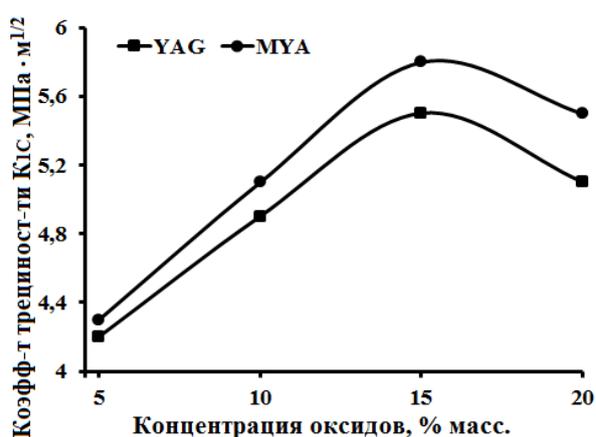


Рисунок 75 – Зависимости коэффициента трещиностойкости LPSSiC от концентрации оксидов

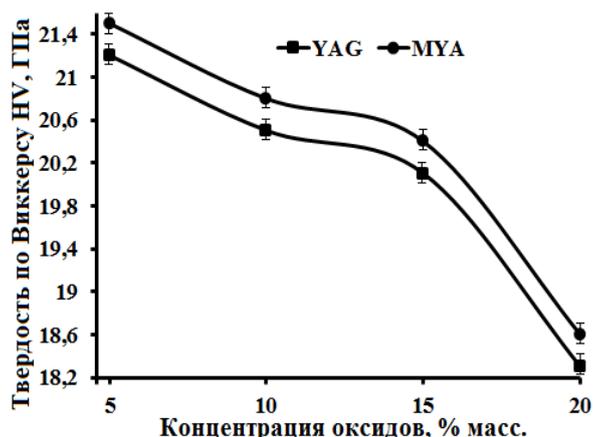


Рисунок 76 – Зависимости твердости по Виккерсу LPSSiC от концентрации оксидов

На значение модуля упругости оказывают влияние: пористость и количество спекающей добавки (поскольку модуль упругости оксидов на порядок ниже, чем у карбида

кремния). Увеличение $E_{упр}$ для SiC+10% YAG (рисунок 73) связано с получением более плотного материала (рисунок 70). При увеличении количества оксидов с 15 до 20 % мас. в составе материала, несмотря на меньшую пористость, модуль упругости LPSSiC уменьшается (рисунок 73).

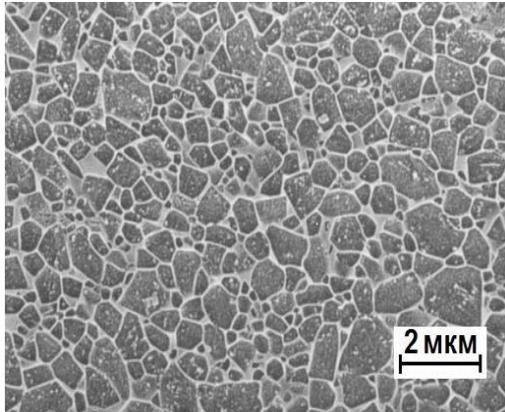


Рисунок 77 – Микроструктура LPSSiC-материала состава 90 % мас. SiC+10 % мас. наноразмерного порошка MYA

Прочность при поперечном изгибе также зависит от дефектов структуры. Для LPSSiC-материалов прочность монотонно возрастает с увеличением содержания оксидной добавки с 5 до 20 % мас. (рисунок 74). Применение наноразмерных оксидных добавок облегчает уплотнение при спекании, что приводит к получению LPSSiC с прочностью на 20 % выше прочности материалов, с добавкой микронных оксидных порошков (см. пп. 3.2 и 3.7).

Как отмечалось в работе [441], структура LPSSiC-материала характеризуется наличием мелких зерен карбида кремния ($d \leq 1,0-1,5$ мкм), в основном правильной формы, и межзеренной фазы (YAG или MYA) (рисунок 77).

По сравнению с материалами, состоящими из грубодисперсных порошков (например, SiSiC, где структура состоит из крупных первичных зерен SiC и межзеренной фазы представляющей из себя вторичный карбид кремния, растворенный в кремнии [442]), мелкодисперсная структура LPSSiC-материала способствует увеличению пути трещины и повышению значения коэффициента трещиностойкости (рисунок 75). При введении 20 % мас. спекающих добавок между зернами карбида кремния формируются большие оксидные области, что снижает значение K_{IC} . Максимальные показатели $\sigma_{изг}$ и K_{IC} можно получить при формировании структуры из малых зерен карбида кремния, соединенных тонкими (близкими к наноразмерным) прослойками оксидов. Аналогичная структура формируется при спекании твердого сплава BK8, где Co растекается по поверхности частиц WC с нулевым углом смачивания [443].

Твердость композиционного материала определяется твердостью входящих в него фаз и при увеличении содержания оксидов в составе материала твердость снижается с $21,5 \pm 0,3$ до $18,6 \pm 0,3$ ГПа (рисунок 76). Однако, при вышеописанном формировании материала, где оксидные слои толщиной $\ll d_{0,5}$ частиц карбида кремния, твердость материала будет близкой к твердости монокристалла SiC.

3.9 Методы подготовки оксидных материалов

Эффективность спекающих добавок заключается в возможности положительного влияния на уплотнение при спекании и снижении рекристаллизационного роста зерен SiC. При использовании спекающих добавок в системе AlN–Y₂O₃ [427, 444] материал сохраняет мелкозернистую структуру (например, при наличии в исходном составе наноразмерных частиц карбида кремния). Наличие азотной составляющей, в данном случае, является замедлителем процессов рекристаллизации, что может способствовать формированию материала с максимальным уровнем механических свойств.

Главная сложность получения жидкофазно-спеченных SiC-материалов заключается в равномерном распределении оксидов между частицами карбида кремния. Достигнуть получения, при одновременном перемешивании карбида кремния с оксидами, гомогенной шихтовой смеси крайне сложно. Модель жидкофазного спекания должна выглядеть следующим образом – в пространстве между тремя соприкасающимися частицами карбида кремния располагаются частицы оксидов в количестве, соответствующем строго эвтектическому соотношению. Исходя из условия, что для жидкофазного спекания необходимо использовать частицы карбида кремния размером $d_{0,5} \leq 1$ мкм, оксидные частицы должны быть в 10–20 раз меньше. Проведенные выше исследования (п. 3.8) показали, что введение в состав шихтовой смеси наноразмерных индивидуальных оксидов не гарантирует получение высокоплотного LPSSiC-материала. Оксидные частицы размером $d = 20–50$ нм невозможно равномерно перемешать, обеспечив их гомогенное распределение между частицами SiC. Решением данной проблемы может являться использование готовой смеси оксидных композиций, находящихся в эвтектическом соотношении компонентов, полученных плазмохимическим синтезом (фирма «Neomat Co», г. Рига, Латвия). Однако высокая стоимость порошков, полученных плазмохимическим синтезом, делает невозможным применение их в качестве спекающих добавок при промышленном производстве.

Как показано ранее, эффективность спекающих добавок определяется равномерностью распределения их между зернами основной фазы. Для более полного синтеза оксидных композиций YAG, MYA и др. и равномерного распределения их между зерен карбида кремния рационально использовать предварительный синтез с последующим введением оксидов в состав шихты на стадии перемешивания компонентов SiC–MeO.

Реализация данного плана опиралась на три способа синтеза сложных оксидных композиций, выступающих в дальнейшем в качестве спекающих добавок при жидкофазном спекании SiC:

- 1) синтез оксидных композиций в высокотемпературной печи;
- 2) синтез оксидных композиций методом высокоскоростной закалки расплава;
- 3) синтез оксидных композиций методом плазменного переплавления.

3.9.1 Предварительный синтез оксидных композиций в высокотемпературной печи

В данной работе для получения гомогенного продукта использовали предварительный синтез сложных оксидов с целью равномерного распределения их между частицами карбида кремния. При перемешивании порошков, состоящих из двух компонентов, осуществляется наиболее полное распределение оксидных частиц между частицами SiC, что приводит к получению однородного продукта с высоким уровнем физико-механических свойств. При перемешивании трех компонентов шихты достигнуть гомогенного состава крайне сложно, что приводит к плохой смачиваемости твердой фазы оксидами, низким значениям усадки и, как следствие, уменьшению уровня механических свойств.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксиды марки «Ч» с размером частиц: $\text{Al}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,0$ мкм; $\text{Y}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,2$ мкм; $\text{MgO} - d_{0,5} = 0,6$ мкм. Оксиды для двухкомпонентной системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ взяты в соотношении 3:5, образующем в процессе спекания YAG. Исходные компоненты перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч. в среде дистиллированной воды. Оксиды трехкомпонентной системы $\text{MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (в соотношении MYA) также перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч. в среде этилового спирта. После перемешивания шихты подсушивали до влажности 3–5 %.

Полученную шихту гранулировали путем протирки через сито с размером ячеек $d = 100$ мкм. Методом полусухого формования прессовали образцы в виде таблеток. Образцы спекали в интервале температур 1300–1700 °С.

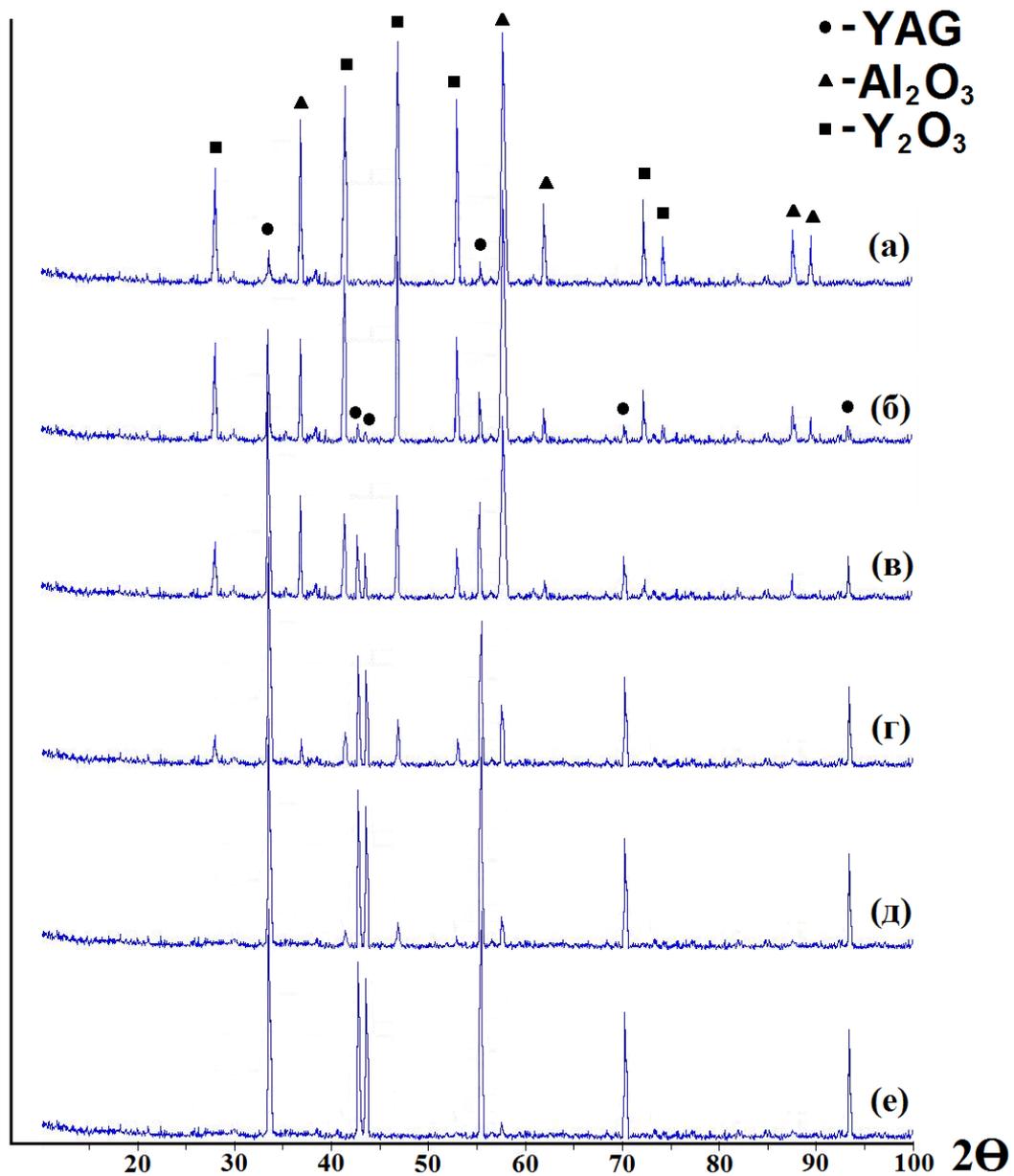


Рисунок 78 – Дифрактограммы синтеза YAG при разной температуре: 1300 °C (а); 1400 °C (б); 1500 °C (в); 1600 °C (г); 1650 °C (д); 1700 °C (е)

Дробление образцов осуществляли на конусной инерционной дробилке КИД–60, до размера частиц $\sim 200\text{--}300$ мкм, затем образцы измельчали в планетарной мельнице до размера частиц $d_{0,5} \approx 1$ мкм.

Изучить стадии синтеза YAG из индивидуальных оксидов можно анализируя интенсивность пиков дифрактограмм при разных температурах (рисунок 78). Формирование YAG начинается при температуре 1300 °C, однако, интенсивность дифракционных пиков, соответствующих YAG {420} слабая (рисунок 78,а), напротив, пиков, соответствующих Al_2O_3 и Y_2O_3 – очень высокая. Синтез при 1400 °C приводит к более интенсивному взаимодействию Al_2O_3 и Y_2O_3 с образованием алюмоиттриевого граната (рису-

нок 78,б). С увеличением температуры интенсивность пиков Al_2O_3 {622} и Y_2O_3 {222} уменьшаются, а пиков, соответствующих YAG {420} возрастает. При температуре 1650 °C интенсивность пиков Al_2O_3 и Y_2O_3 минимальная (рисунок 78,д). Полное формирование YAG происходит при температуре 1700 °C (рисунок 78,е). В дальнейшем синтез YAG для LPSSiC проводили при температуре 1700 °C.

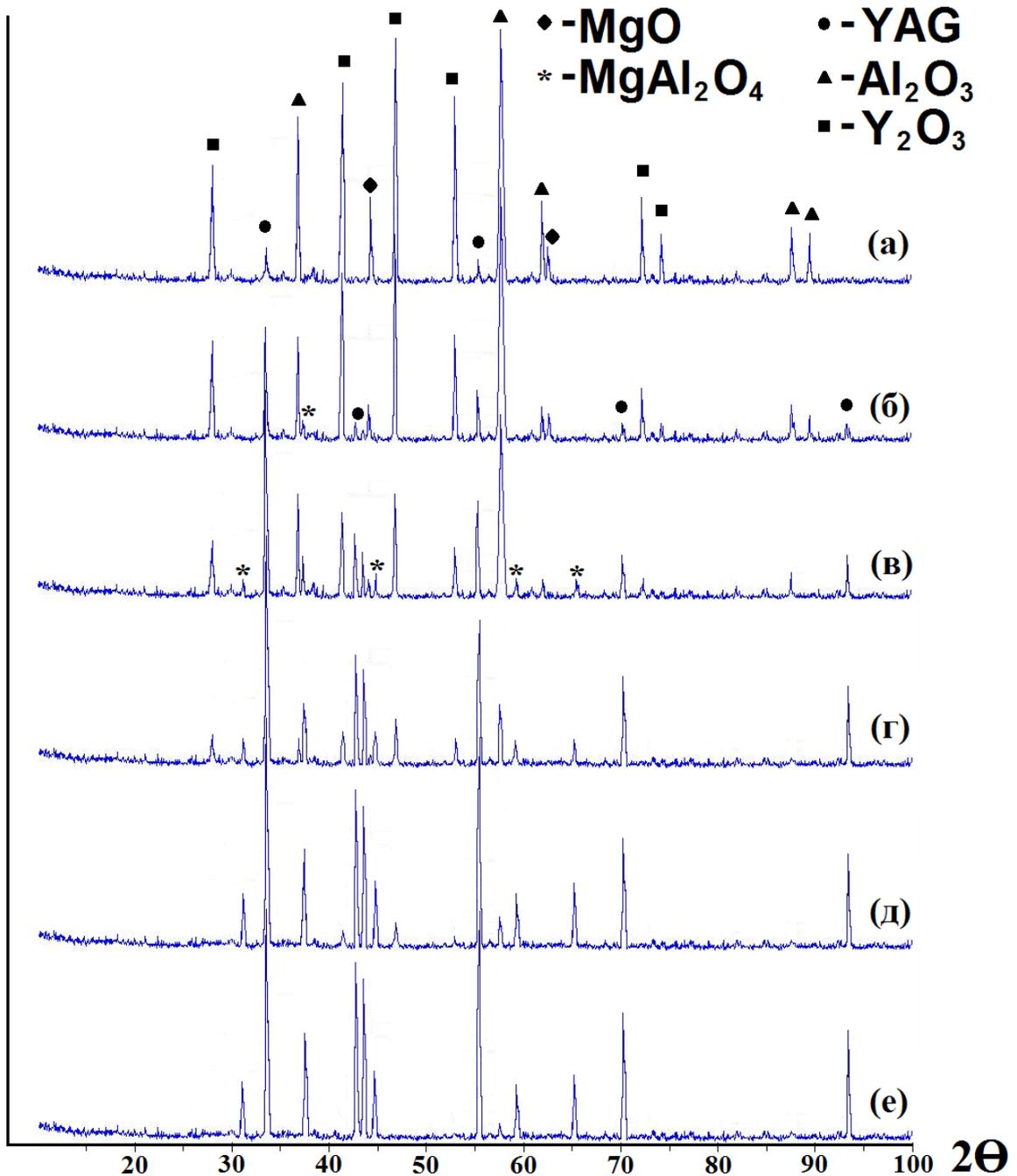


Рисунок 79 – Дифрактограммы синтеза MYA при разной температуре: 1300 °C (а); 1400 °C (б); 1500 °C (в); 1600 °C (г); 1650 °C (д); 1700 °C (е)

При синтезе трехкомпонентной оксидной смеси $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ на дифрактограммах образуются 2 соединения: аллюмоиттриевый гранат и магнезиальная шпинель (рисунок 79). Шпинель образуется позже YAG, при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ пик с индексами $hkl - \{311\}$. С возрастанием температуры интенсивность дифракционных пиков Al_2O_3 и $\text{MgO} \{200\}$ падает. Интенсивность пиков MgO при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ минимальна. Синтез сложного оксида завершается при температуре $1650\text{ }^\circ\text{C}$, при которой в продукте не содержится MgO , присутствует только небольшое количество Al_2O_3 и Y_2O_3 . Интенсивность дифракционных пиков магнезиальной шпинели с увеличением температуры (до $1700\text{ }^\circ\text{C}$) (рисунок 79,е) не меняется, поскольку всё количество MgO вступило в реакцию при меньшей температуре (до $1650\text{ }^\circ\text{C}$) (рисунок 79,д). Дальнейший синтез материала проводили при температуре $1650\text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 80 представлена фрактограмма образца YAG, синтезированного при $1650\text{ }^\circ\text{C}$. Микроструктура материала характеризуется наличием однородных зерен в основном правильной формы. Материал не содержит видимых посторонних включений и является прочным однородным монолитом.

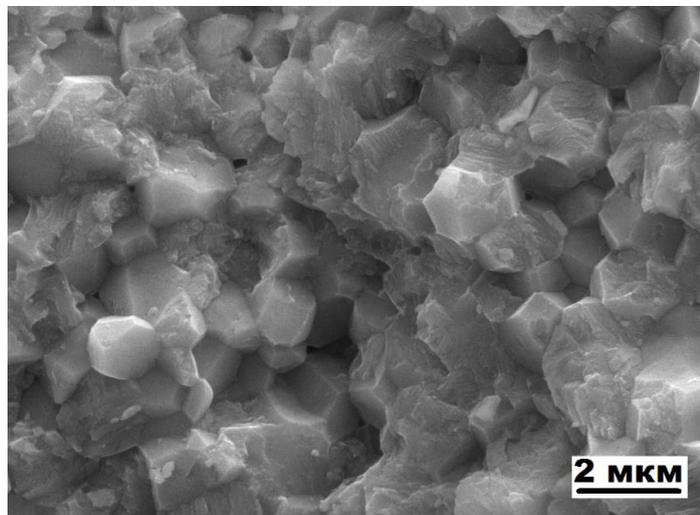


Рисунок 80 – Фрактограмма синтезированного YAG

Полученный после дробления и последующего измельчения порошок смешивали с карбидом кремния, затем из него формовали и спекали образцы для определения плотности, пористости и проведения механических испытаний на прочность при изгибе, коэффициент трещиностойкости и твердость по Виккерсу (см. п. 3.10).

3.9.2 Синтез оксидных композиций методом высокоскоростной закалки расплава

Скорость охлаждения расплава оказывает большое 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 кристаллов этих гранул в пределах 1–10 нм. Расплавы оксидных композиций склонны к переохлаждению (это явление было установлено для многих эвтектических систем, например, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [445]).

Получение сложных оксидных порошков YAG и MYA в виде гранул осуществляли методом высокоскоростной закалки расплава (ВЗР) [446], разработанной на кафедре химической технологии тонкой технической керамики СПбГТИ(ТУ) (г. Санкт-Петербург).

Для получения образцов использовали оксиды марки «Ч» с размером частиц: $\text{Al}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,0$ мкм; $\text{Y}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,2$ мкм; $\text{MgO} - d_{0,5} = 0,6$ мкм. Оксиды смешивали в барабанном смесителе в соотношении, соответствующем составу YAG и MYA. Перемешанную шихту оксидов пластифицировали и гранулировали, из нее методом полусухого формования прессовали образцы размером 6×6×45 мм для дальнейшего переплавления в установке ВЗР. Образцы сушили и обжигали в вакуумной печи при температуре 1000 °С для придания механической прочности.

Образец опускали в камеру печи установки ВЗР. По мере опускания образца его нижний конец начинает оплавляться. Образующаяся капля падает на быстровращающийся диск – дисмембратор. Частота вращения диска регулируется оборотами двигателя в пределах от 6000 до 8000 оборотов в минуту.

Капля расплава, подвергаясь многократному удару бил дисмембратора, отбрасывается к стенкам камеры и через выходной патрубок попадает в сборник с водой. Вода служит для охлаждения гранул и предотвращения уноса мелких фракций с воздушным потоком, вызванным вращением диска.

Получаемый материал в основном представляет собой сферические гранулы, максимальный диаметр которых не превышает 250 мкм. Скорость охлаждения таких гранул составляет 10^5 °С/с (медленная скорость охлаждения). Часть материала при закалке налипает на лопасти и при отделении от них представляет собой тонкие чешуйки. Скорость их охлаждения достигает 10^6 °С/с (быстрая скорость охлаждения).

Таким образом, в данной установке кристаллизуемые оксидные композиции подвергаются не только высокоскоростной кристаллизации из расплава, но и ударному активированию в тот момент, когда их температура достаточно высока, и они обладают гораздо более высокой пластичностью, следовательно, их ударное активирование оказывается более эффективным, чем при низкой температуре.

Форма гранул зависит от того, затвердела гранула, находясь непосредственно на лопасти диска (формируются чешуйки), или она в момент кристаллизации находилась между лопастями (гранулы приобретают сферическую или осколочную форму). Основная масса гранул при медленном охлаждении представляет собой сферическую форму (рисунок 81).

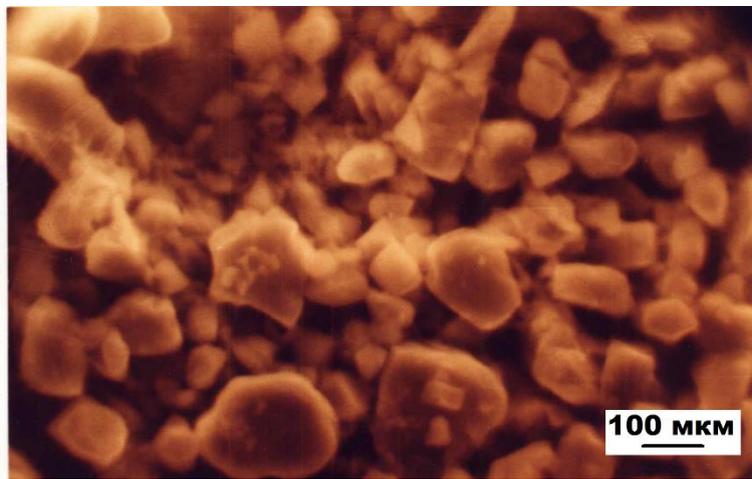


Рисунок 81 – Микрофотография гранул порошка МҮА после ВЗР

Рентгенофазовый анализ порошков YAG, полученных методом ВЗР при разных скоростях охлаждения капель расплава (рисунок 82), показывает полное проплавление исходных порошков и синтез алюмоиттриевого граната стехиометрического состава.

При медленном охлаждении расплавленных капель (рисунок 82) времени на проведение химической реакции достаточно для получения стехиометрического монофазного соединения YAG [447].

При рассмотрении плавленных капель, полученных медленным охлаждением, можно увидеть, что по форме они приближаются к сферам (рисунок 83). Напротив, при быстром охлаждении гранул их форма становится более вытянутой (рисунок 84). Такая форма гранул может быть при кристаллизации гетерофазной структуры материала, характеризующегося проведенным рентгенофазовым анализом (рисунок 85), где помимо YAG образуется не прореагировавший до конечного продукт – алюминат иттрия ($Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$).

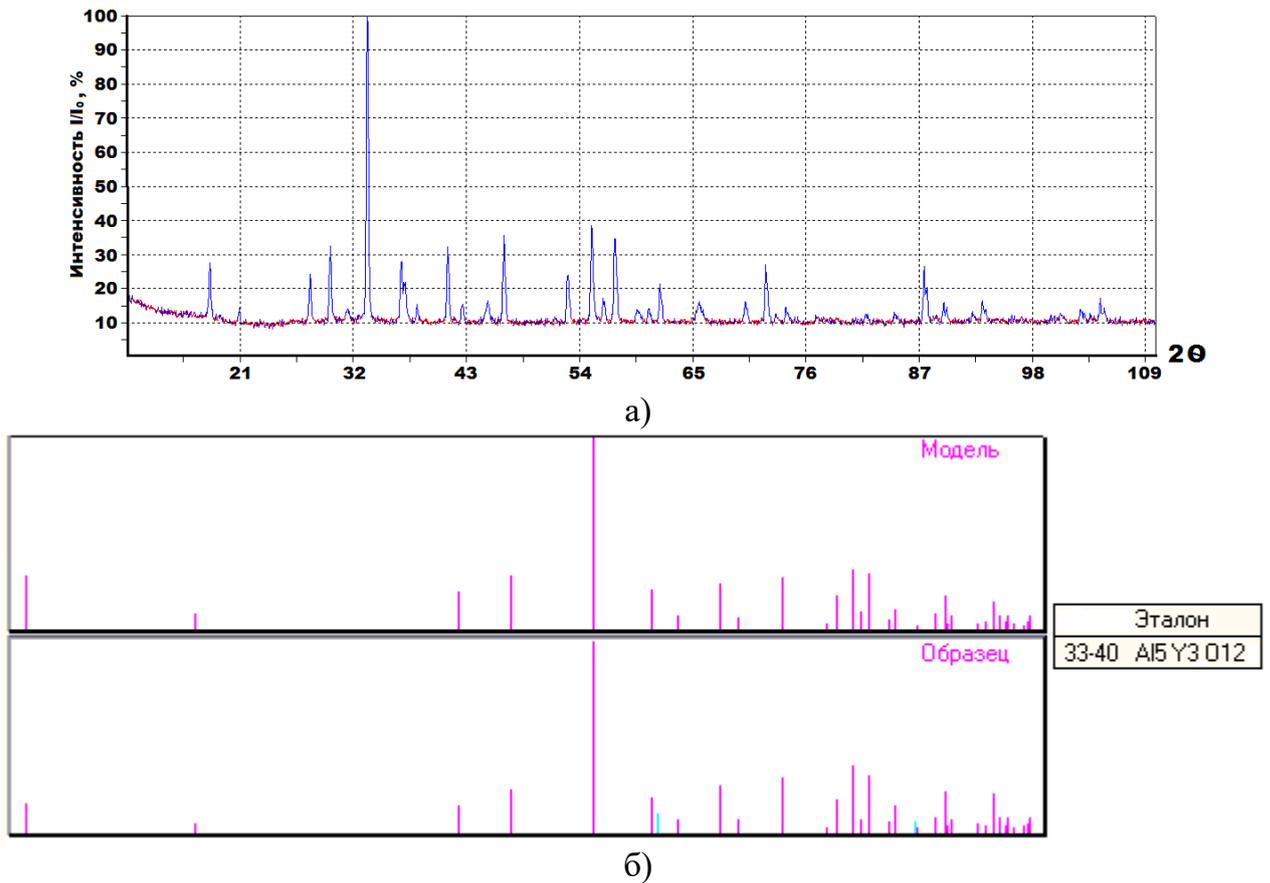


Рисунок 82 – Результаты РФА образца плавленного YAG, полученного медленным охлаждением: а) дифрактограмма; б) штрих-рентгенограммы образца и эталона

Анализируя фазовый состав полученных методом ВЗР гранул можно сделать вывод, что гранулы представлены поликристаллической структурой [447].

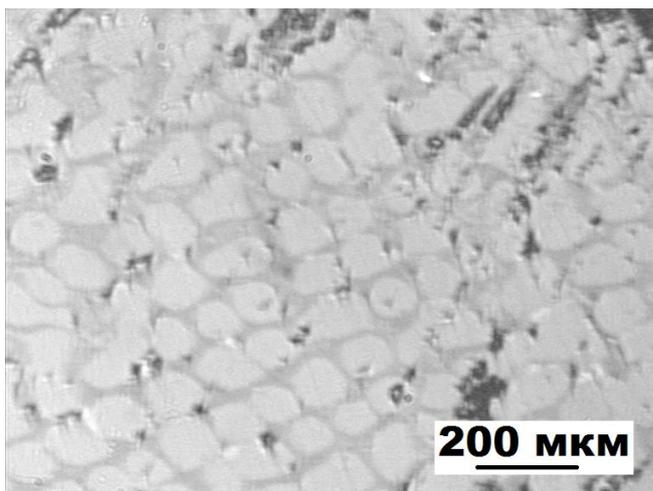


Рисунок 83 – Микроструктура плавленного образца YAG, полученного медленным охлаждением капель расплава

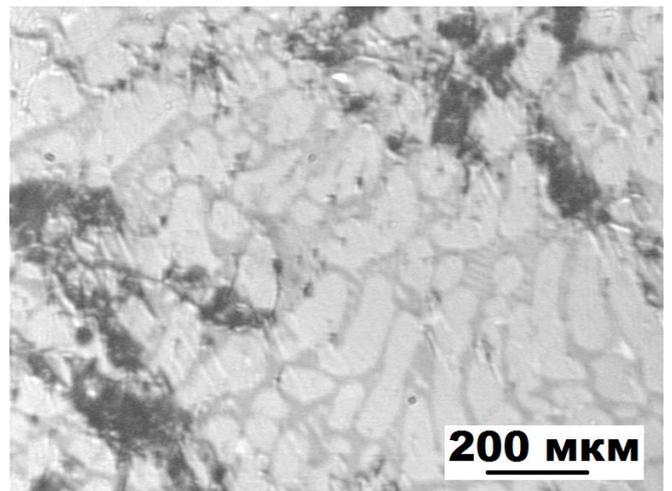


Рисунок 84 – Микроструктура плавленного образца YAG, полученного быстрым охлаждением капель расплава

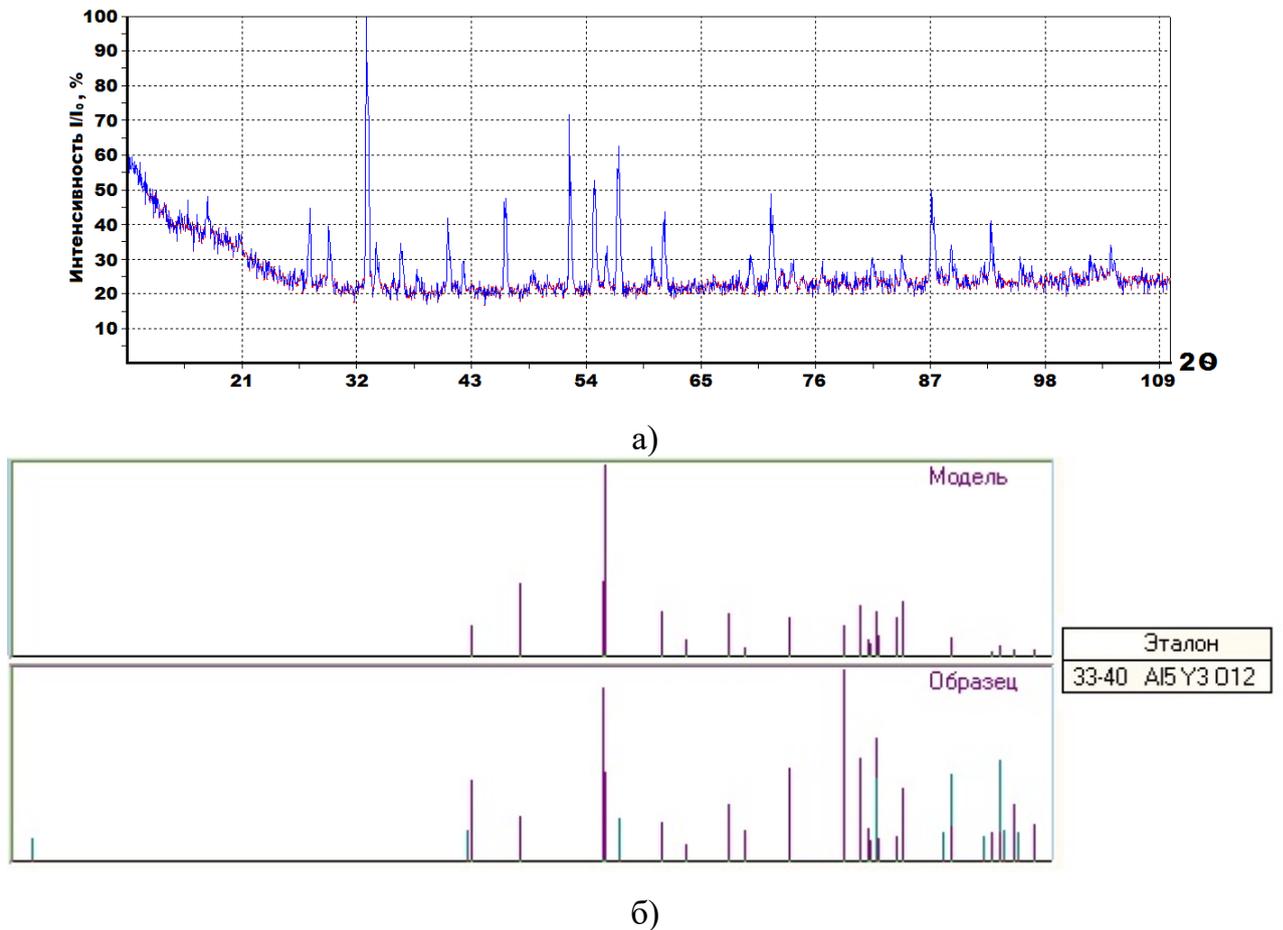


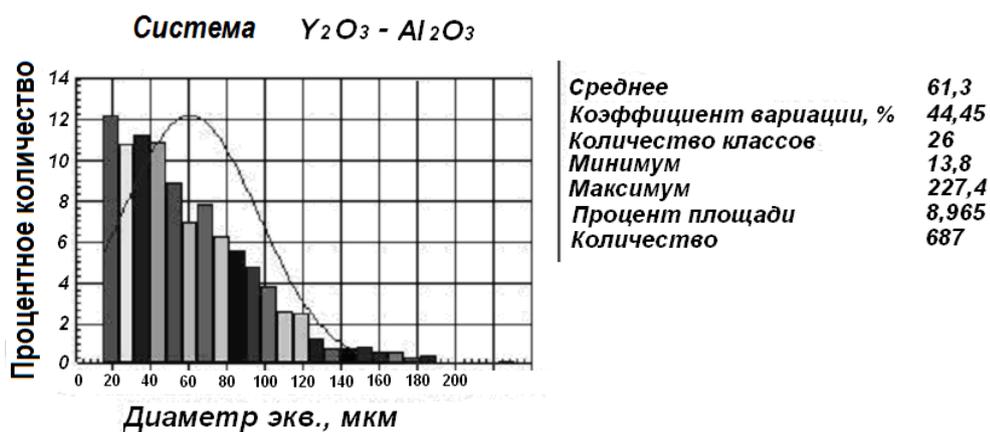
Рисунок 85 – Результаты РФА образца плавленого YAG, полученного быстрым охлаждением: а) дифрактограмма; б) штрих-рентгенограммы образца и эталонов

Дисперсность полученных гранул YAG и MYA определяли на оптическом микроскопе МИМ–10 с помощью анализатора изображения «ВидеоТест» (рисунок 86).

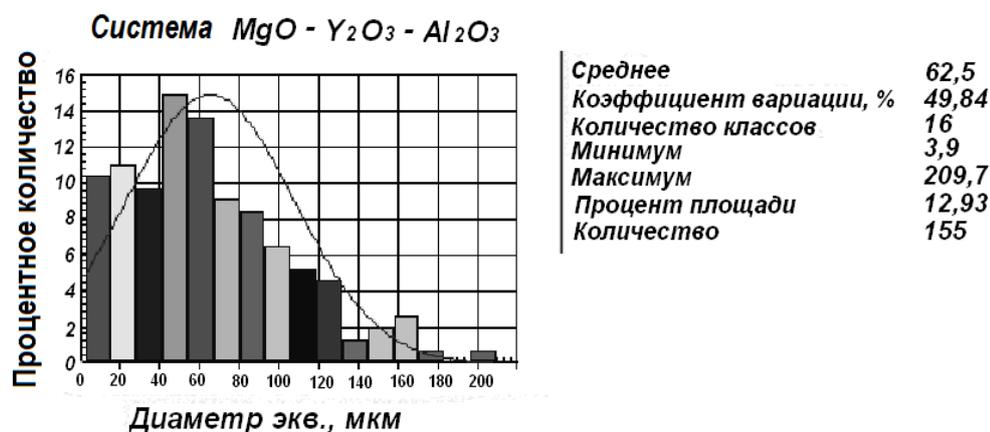
Для использования оксидного порошка в качестве активирующей спекание добавки при получении LPSSiC-керамики он подвергался помолу в планетарной мельнице в течение 2 ч. в среде этилового спирта. После чего, на оптическом микроскопе с помощью анализатора изображения «ВидеоТест» определяли дисперсность. Микроструктура помолотого порошка YAG и количественная характеристика дисперсности представлены на рисунках 87 и 88.

Частицы YAG после помола имеют гладкую сферическую или квадратичную форму (рисунок 87), поскольку основным принципом измельчения порошка в планетарной мельнице является истирание.

Получение порошков методом ВЗР позволяет синтезировать метастабильные порошковые смеси, способные обеспечить высокую активность при последующем спекании гетерофазной керамики.



а)



б)

Рисунок 86 – Количественные характеристики дисперсности оксидных гранул после ВЗР: а) YAG; б) MYA

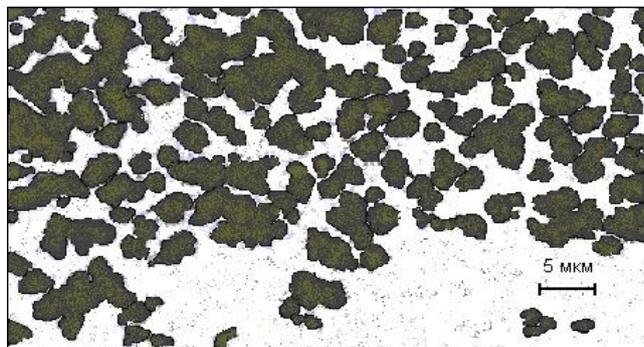


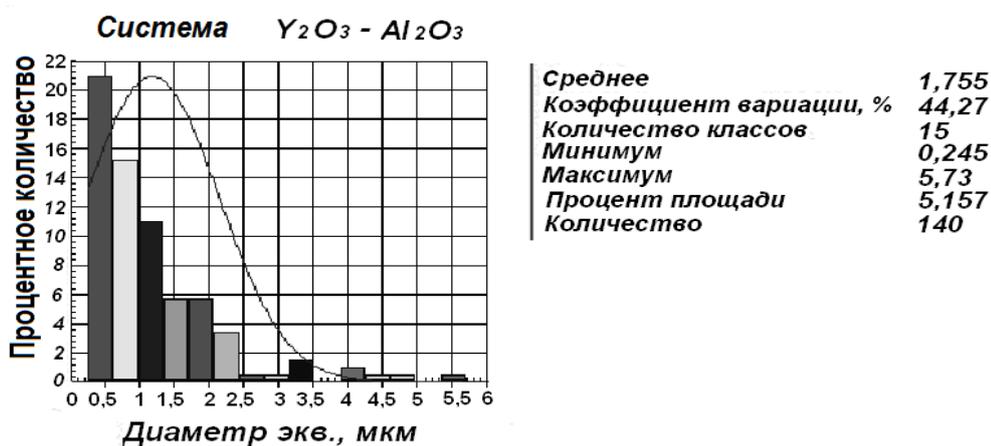
Рисунок 87 – Микрофотография частиц порошка YAG после помола

После помола порошки исследовали на содержание примесей и на стехиометричность состава методами химического анализа.

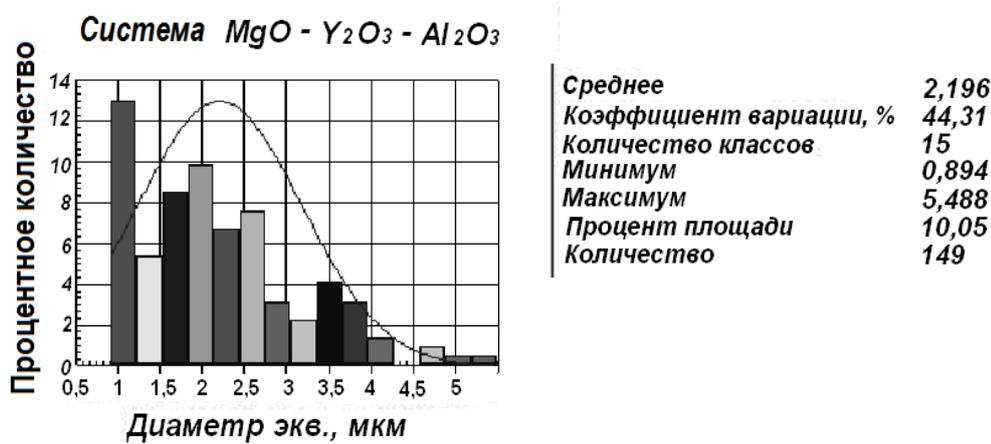
Количественный анализ на содержание алюминия и магния проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «AAnalyst 800» фирмы Perkin-Elmer. Измерение атомной абсорбции магния про-

водили при длине волны – 285,5 нм, алюминия при длине волны – 309,3 нм.

Количественный анализ на содержание иттрия производили фотометрическим методом, который основан на измерении интенсивности окраски комплексного соединения иттрия с индикатором «арсеназ-1». Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре при длине волны 560÷600 нм.



а)



б)

Рисунок 88— Количественные характеристики дисперсности оксидных порошков после помола в планетарной мельнице: а) YAG; б) MYA

Химический анализ доказал отсутствие в синтезируемых смесях индивидуальных оксидов. Также методом химического анализа в гранулированных порошках определяли содержание примеси железа. Для этого порошки кипятили в растворе кислот HNO_3 и HCl («царской водке») в течение 2 ч. Раствор сливали, а осадок контролировали на содержание Fe добавлением индикатора – 50 % водного раствора роданистого аммония до исчезновения розовой окраски. При допустимой концентрации железа в растворе $< 0,2$ % промывание раствора заканчивается (раствор практически не меняет цвет). Концентрацию железа определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Analyst 800». Плавленый методом ВЗР гранулированный оксидный порошок содержал Fe 0,3–0,4 %, а после промывания в кислотах $< 0,2$ %.

Использование РФА показывает необходимость применения более медленной скорости охлаждения расплава для полного прохождения синтеза и образования стехиометрического продукта.

Порошки, полученные методом ВЗР, использовали в дальнейшем (п. 3.10) в керамической технологии в качестве активирующих добавок при спекании материалов на основе карбида кремния.

3.9.3 Синтез оксидных композиций методом плазменного переплавления

По сравнению с ВЗР метод плазменного переплавления позволяет увеличить объём переплавленного гранулированного порошка. Получить более мелкие гранулы и снизить присутствие примесей в готовом продукте (в частности большое содержание Fe в гранулированном ВЗР порошке) [447]. Целью работы являлась отработка технологии плавленных оксидных микропорошков YAG и MYA с высокой дисперсностью методом плазменного переплавления для использования его в качестве активирующей добавки при спекании композиционных материалов в системе SiC–MeO.

Плазменное переплавление высокодисперсных материалов может осуществляться индукционными или дуговыми плазматронами, достоинством которых является отсутствие загрязнения переплавляемого порошка продуктами эрозии конструктивных элементов, недостатками – низкая производительность, высокая стоимость источников питания и необходимость использования инертных газов.

Дуговые плазматроны просты по конструкции, для их энергообеспечения используются сварочные источники питания.

В связи с тем, что плазменной обработке подлежали оксидные материалы (не взаимодействующие с кислородом атмосферы), выбран воздушно-плазменный плазматрон марки ПУН–1, отличительной особенностью которого является наличие межэлектродной вставки, что позволяет проводить процесс плазменного переплавления при повышенных напряжениях и пониженных токах и снижает загрязнение переплавляемого порошка продуктами эрозии электродов. В ПУН–1 используется в качестве плазмообразующего газа воздух с добавками пропан–бутановой смеси. Регулировкой соотношения воздуха и пропан–бутановой смеси можно добиться окислительного, нейтрального или восстановительного характера плазмы. Использование пропан–бутановой смеси не

только повышает общую энтальпию плазмы, но и позволяет повысить суммарную мощность плазменной струи за счет химической энергии горения горючего газа на 10 кВт.

В результате плазматроном формируется плазменная струя с температурой 3500–4000 °С и длиной высокотемпературной зоны 150–200 мм.

Для приготовления гранулированной шихты использовали оксиды марки «Ч» с размером частиц: $\text{Al}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,0$ мкм; $\text{Y}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,2$ мкм; $\text{MgO} - d_{0,5} = 0,6$ мкм. Порошки, в соотношении, соответствующем составам YAG и MYA, дополнительно пластифицировали 2 % водным раствором поливинилпирролидона. Затем просеивали через сито с размером ячеек $d = 100$ мкм для отделения мелкой фракции. Оставшуюся на сите шихтовую смесь порошков дополнительно подвергали просеиванию через сито с размером ячеек $d = 315$ мкм для отделения крупных включений. Основная трудность при

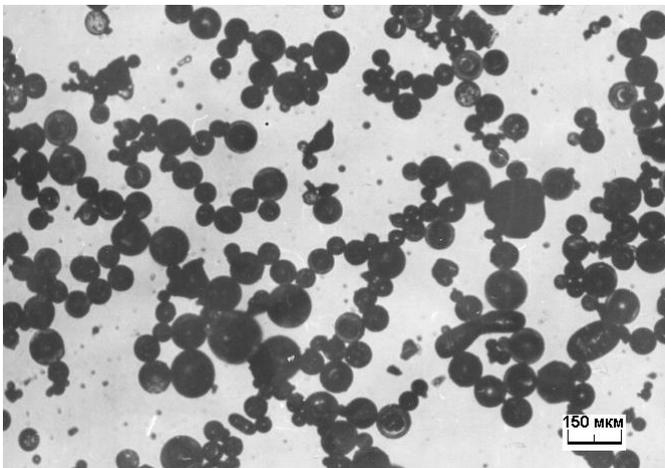


Рисунок 89 – Микрофотография порошка MYA после плазменного переплавления

плазменном переплавлении состоит в обеспечении хорошей сыпучести шихтовых композиций, это позволит избежать налипания порошка на стенки бункера дозатора. Просеянную шихту ($d = 100 \div 315$ мкм) высушивали в сушильном шкафу в течение 4–5 ч. при температуре 120–140 °С для удаления избытка влаги, уменьшения слипания гранул, и, тем самым, увеличения сыпучести шихтового порошка. Полученную

шихту засыпали в плазматрон для дальнейшего плазменного переплавления. Переплавленные гранулы порошков YAG и MYA имели округлую форму (рисунок 89). Для использования в керамической технологии (п. 3.10) гранулы измельчали в планетарной мельнице в течение 2 ч. до размера частиц $d = 1,0\text{--}1,5$ мкм. Исследования фазового состава измельченных YAG и MYA (рисунок 90) показали наличие в материалах не прореагировавших исходных оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3 (рисунок 90,а) и Al_2O_3 , Y_2O_3 и MgO (рисунок 90,б), что объясняется разной скоростью плавления оксидов в результате плохой сыпучести гранулированного шихтового порошка.

После помола порошки исследовали на содержание примесей и на стехиометричность состава методами химического анализа по описанной в п. 3.9.2 методике. Химический анализ полученных оксидных микропорошков подтвердил наличие в их составе $\text{Fe} < 0,2$ %.

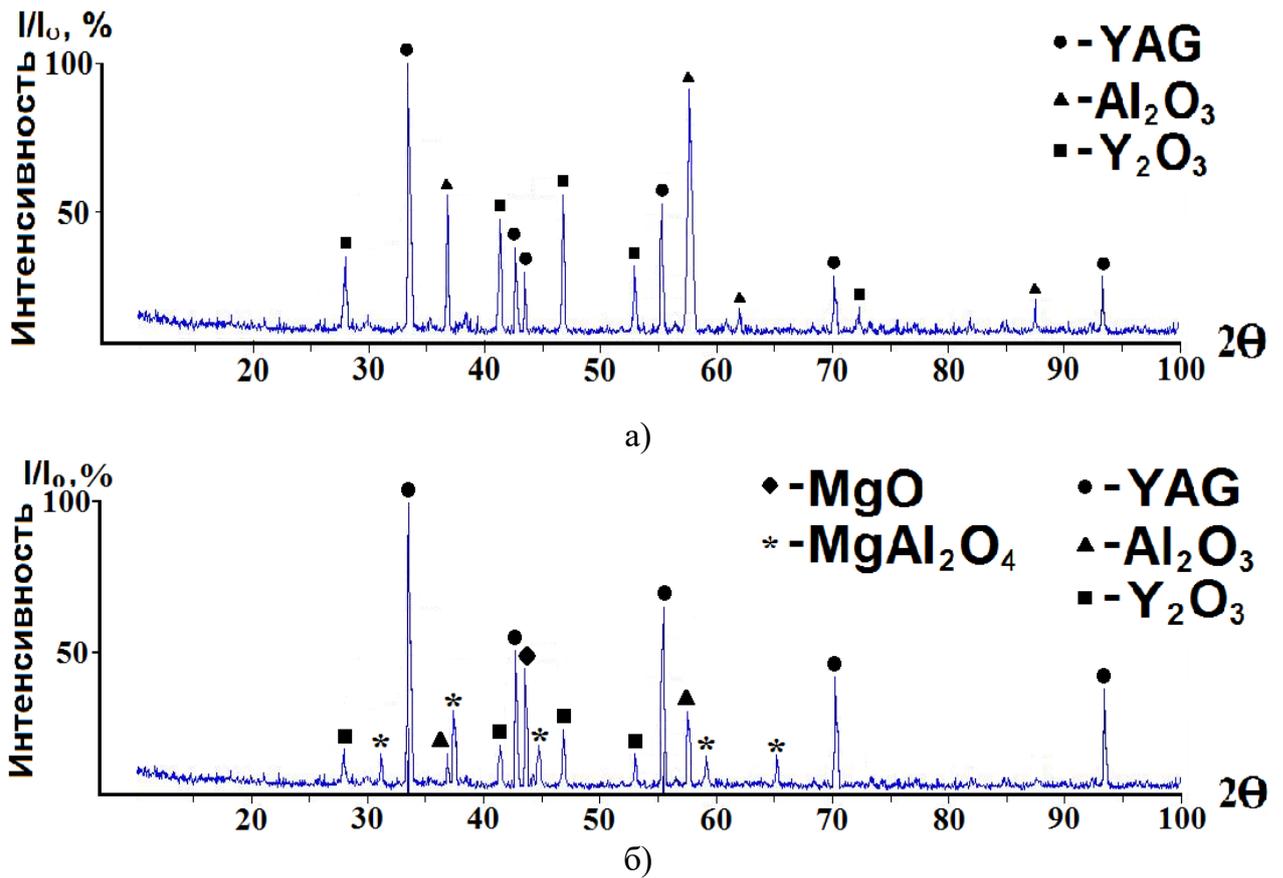


Рисунок 90 – Дифрактограммы образцов, полученных методом плазменного переплавления: а) YAG, б) MYA

Полученные плазменным переплавлением порошки сложных оксидов YAG и MYA, несмотря на гетерогенный состав (присутствие исходных оксидов), можно использовать в качестве активирующих спекание добавок при получении керамики на основе карбида кремния [447].

3.10 Влияние предварительного синтеза оксидного порошка на механические свойства жидкофазно-спеченных материалов

При получении спеченного SiC-материала с оксидными активирующими спекание добавками в первую очередь внимание уделяется оптимизации ее состава. Более высокая термодинамическая устойчивость в системе SiC-оксиды достигается при условии образования оксидами соединений, таких как алюмоиттриевый гранат (п. 3.2), магнезиальная шпинель и трехкомпонентная оксидная эвтектическая композиция в системе Al₂O₃–Y₂O₃–MgO (п. 3.7).

Стандартный метод получения SiC-керамики включает в себя стадию подготовки шихты путем перемешивания исходных компонентов SiC и оксидов (Al₂O₃, Y₂O₃ и

MgO). Однако, при одновременном механическом перемешивании сложно обеспечить однородное перемешивание исходных оксидных компонентов в нужном стехиометрическом соотношении. Решением может являться спекание SiC-материалов с предварительно синтезированными оксидами состава YAG и MYA (п. 3.9).

В качестве исходных компонентов использовали порошок α -SiC, измельченный в струйной мельнице (п. 3.4), с размером частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм и концентрацией примесей Si_{своб}, C_{своб}, O_{общ} и Fe₂O₃ не более 1,0 % мас. и порошки YAG и MYA, полученные тремя способами: синтезом в высокотемпературной вакуумной печи (BC) (п. 3.9.1); методом высокоскоростной закалки расплава (ВЗР) (п. 3.9.2) и методом плазменного переплавления (ПП) порошка (п. 3.9.3).

Порошок α -SiC с синтезированными сложными оксидами перемешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч. Шихту пластифицировали 2 % водным раствором органического связующего, затем методом полусухого формования прессовали образцы размером 6×6×60 мм. Отформованные образцы сушили и спекали в высокотемпературной вакуумной печи в среде аргона при изотермической выдержке 60 мин. Температура жидкофазного спекания SiC-керамики с добавкой YAG – 1930±10 °С, с добавкой MYA – 1860±10 °С. Концентрацию оксидов в SiC-материале варьировали в интервале от 5 до 20 % мас. Для сравнения использовали жидкофазно-спекенный SiC, полученный по стандартной технологии – МП (как показано в сносках к таблицам 27 и 28).

Таблица 27 – Свойства жидкофазно-спекенных материалов SiC+YAG

Наименование свойств	Количество оксидной добавки, % мас.	Метод синтеза оксидов			МП*
		BC	ВЗР	ПП	
Относительная плотность $\rho \pm 0,1, \%$	5	96,1	94,9	96,0	93,8
	10	98,5	97,1	98,5	96,9
	15	98,7	98,2	98,6	97,9
	20	98,9	98,5	98,9	98,0
Пористость $P \pm 0,1, \%$	5	4,0	5,1	4,1	6,3
	10	2,5	3,0	2,6	3,2
	15	1,5	2,0	1,5	2,2
	20	1,2	1,6	1,2	2,0
Потеря массы $\Delta m \pm 0,1, \%$	5	3,1	3,5	3,1	4,0
	10	3,8	4,2	4,0	4,7
	15	4,3	4,9	4,6	5,4
	20	5,8	6,2	6,0	6,9

* «Шихта» SiC + (Al₂O₃ + Y₂O₃) для спекания получена путем механического перемешивания исходных компонентов.

Таблица 28 – Свойства жидкофазно-спеченных материалов SiC + MYA

Наименование свойств	Количество оксидной добавки, % мас.	Метод синтеза оксидов			МП**
		BC	B3P	ПП	
Относительная плотность $\rho \pm 0,1, \%$	5	96,8	95,4	96,5	94,0
	10	98,8	98,5	98,7	97,9
	15	99,0	98,9	99,0	98,9
	20	99,3	99,0	99,1	99,1
Пористость $P \pm 0,1, \%$	5	3,3	4,7	3,6	6,1
	10	1,4	1,4	1,4	2,3
	15	1,0	1,1	1,1	1,3
	20	0,8	1,0	0,9	1,0
Потеря массы $\Delta m \pm 0,1, \%$	5	2,3	2,9	2,6	3,1
	10	3,2	3,7	3,6	3,9
	15	3,9	4,3	4,2	4,7
	20	4,2	5,0	4,9	5,3

** «Шихта» SiC + (Al₂O₃ + Y₂O₃ + MgO) получена путем механического перемешивания исходных компонентов.

Относительная плотность SiC-материалов с предварительно синтезированными оксидами достигает значений 98,9 % при 20 % мас. оксидных добавок (таблица 27). При малой концентрации оксидов (< 5 % мас.), образовавшейся жидкой фазы не достаточно для полного уплотнения SiC-материала. Плотность LPSSiC (15 % мас. оксидов), полученного по методу МП, не выше 97,9 %, что, вероятнее всего, объясняется большой потерей массы при спекании материалов SiC+YAG и приводит в дальнейшем к значительной пористости и снижению механических свойств. Предварительно синтезированный алюмоиттриевый гранат, в составе SiC-керамики, более термодинамически устойчив в системе SiC–YAG при температурах > 1800 °С, что снижает потерю массы и повышает плотность спеченных материалов (таблица 27).

Аналогичная ситуация и при спекании SiC-материалов с добавкой MYA. Меньшая температура спекания (1860 ± 10 °С) по сравнению с композитами в системе SiC–YAG и использование для спекания предварительно синтезированных оксидных порошков в соотношении эвтектического состава, приводят к малой потере массы и высокой плотности карбидокремниевых материалов (таблица 28).

Карбидокремниевые материалы с предварительно синтезированный оксидной добавкой MYA достигают $\rho_{\text{отн}} = 99,3 \%$, что позволяет получать материалы с высоким уровнем упругих (рисунок 91) и прочностных свойств (рисунок 92).

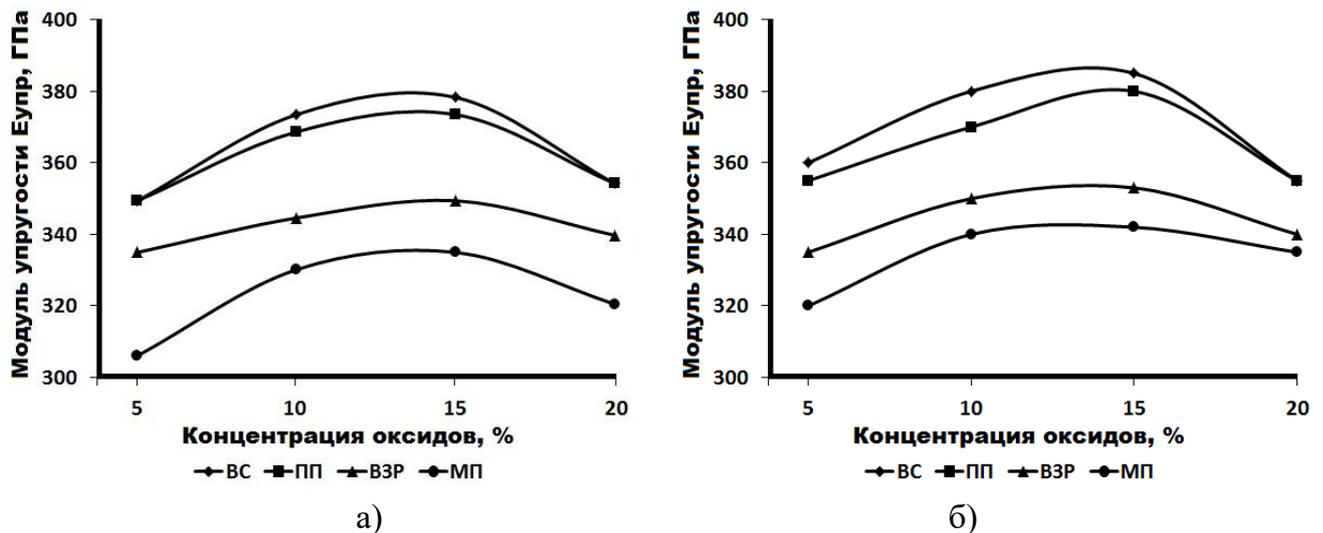


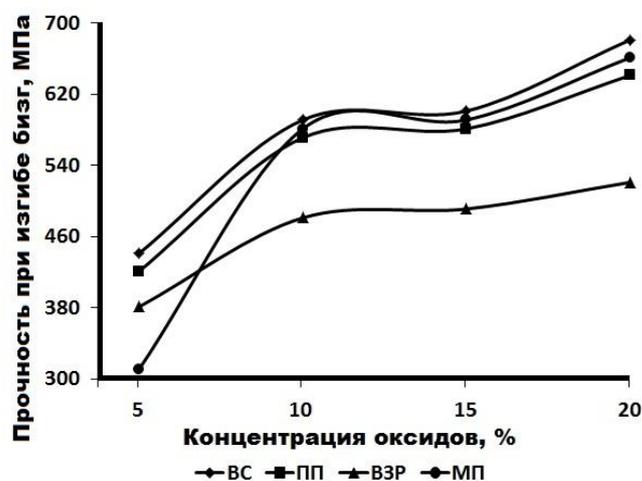
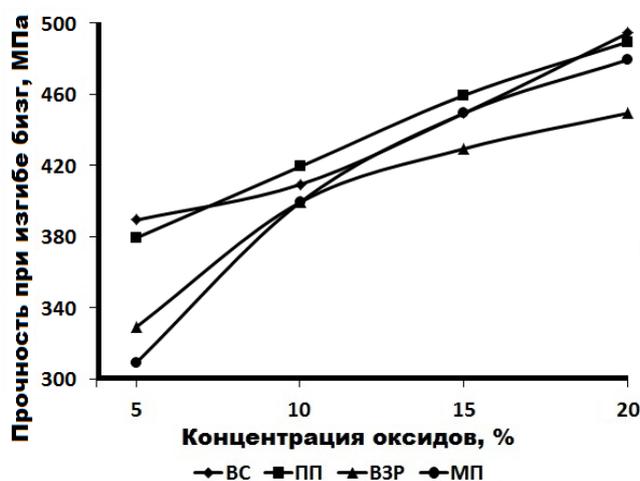
Рисунок 91 – Зависимости модуля упругости LPSSiC-материалов от концентрации оксидов: а) YAG; б) MYA

Анализируя свойства жидкофазно-спеченных материалов на основе карбида кремния (таблица 27 и 28), можно сделать вывод, что основными критериями при получении плотных SiC-материалов являются: выбор в качестве спекающей добавки оксидов с низкой температурой плавления; предварительный синтез соединений и эвтектик из оксидных компонентов и равномерное распределение предварительно синтезированных компонентов между частицами карбида кремния.

Модуль упругости LPSSiC зависит от пористости материала и количества вводимых оксидов. Используя в качестве спекающей добавки предварительно синтезированные оксиды можно снизить общую объемную пористость и повысить плотность, получая материал с высоким уровнем упругих свойств (материал BC), на 7–10 % выше, чем у материала MP (рисунок 91).

Механические свойства LPSSiC-материалов зависят от дефектов структуры, равномерного распределения оксидов и смачиваемости оксидами частиц карбида кремния. По данным работы [414] угол смачивания расплавом YAG подложки из карбида кремния равен 10–12 °. Проведенные исследования доказали высокую смачиваемость SiC расплавом MYA (п. 3.6). С увеличением содержания оксидов снижается пористость и повышается плотность материалов (уменьшается количество дефектов), следовательно, прочность при изгибе монотонно растет. Низкие показатели прочности при изгибе зафиксированы у LPSSiC с добавкой оксидов V3P, поскольку в оксидах присутствует значительное количество примесей Fe (п. 3.9.2). LPSSiC с добавкой ПП также не показал высоких результатов (рисунок 92), поскольку в синтезированных гранулированных порошках присутствуют непрореагировавшие исходные ок-

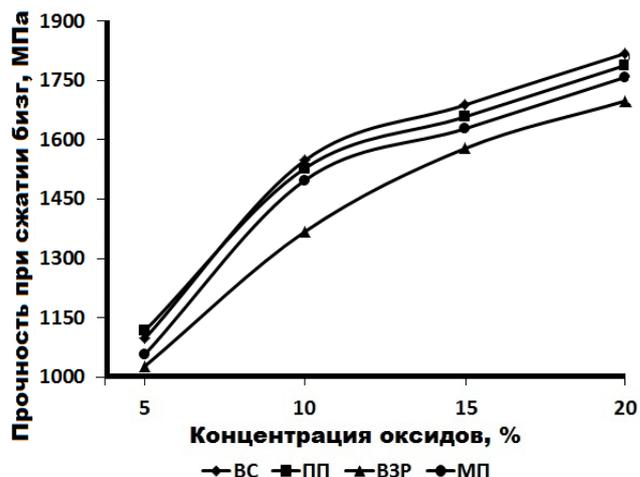
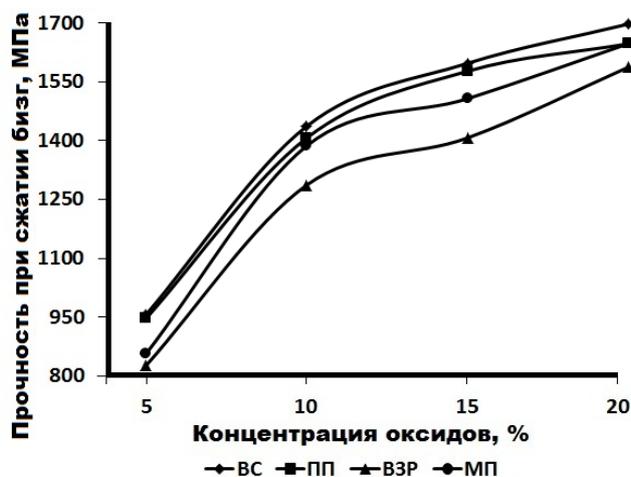
сиды Al_2O_3 , Y_2O_3 и MgO не взаимодействующие между собой образованием YAG и MYA (п. 3.9.3). Максимальный уровень свойств достигнут на LPSSiC с добавкой ВС – $\sigma_{\text{изг}} = 483 \pm 10$ МПа (для YAG, рисунок 92,а) и $\sigma_{\text{изг}} = 670 \pm 10$ МПа (для MYA, рисунок 92,б). Сравнивая полученные значения со значениями прочности при изгибе стандартных LPSSiC с добавкой МП ($\sigma_{\text{изг}} = 470 \pm 10$ МПа (для YAG, рисунок 92,а) и $\sigma_{\text{изг}} = 660 \pm 10$ МПа (для MYA, рисунок 92,б)), можно сделать вывод, что при введении предварительно синтезированных оксидов прочность LPSSiC меняется незначительно. Возможно это связано со сложностью измельчения синтезированных YAG и MYA и последующего процесса гомогенного перемешивания их с порошком карбида кремния.



а)

б)

Рисунок 92 – Зависимости прочности при изгибе LPSSiC-материалов от концентрации оксидов: а) YAG; б) MYA



а)

б)

Рисунок 93 – Зависимости прочности при сжатии LPSSiC-материалов от концентрации оксидов: а) YAG; б) MYA

Аналогичная закономерность прослеживается при испытании материалов на прочность при сжатии (рисунок 93). Наивысшая прочность зафиксирована у LPSSiC с добавкой BC – $\sigma_{сж} = 1695 \pm 20$ МПа (для YAG, рисунок 93,а) и $\sigma_{сж} = 1820 \pm 20$ МПа (для MYA, рисунок 93,б).

Коэффициент трещиностойкости материала зависит от прочности входящих в его состав фаз SiC, MeO и прочности на границах раздела фаз SiC–SiC и SiC–MeO. По сравнению с SiSiC, где K_{IC} определяется прочностью на границах раздела SiC^I–SiC^{II} и SiC^I–Si (поэтому K_{IC} для SiSiC равен $3,5 \pm 0,1$ МПа·м^{1/2} [382]), коэффициент трещиностойкости LPSSiC выше – $K_{IC} = 4,8 \pm 0,1$ МПа·м^{1/2} (для LPSSiC с добавкой 15 % мас. YAG, рисунок 94,а) и $K_{IC} = 5,5 \pm 0,1$ МПа·м^{1/2} (для LPSSiC с добавкой 15 % мас. MYA, рисунок 94,б). При возрастании содержания оксидов до 20 % мас. K_{IC} падает.

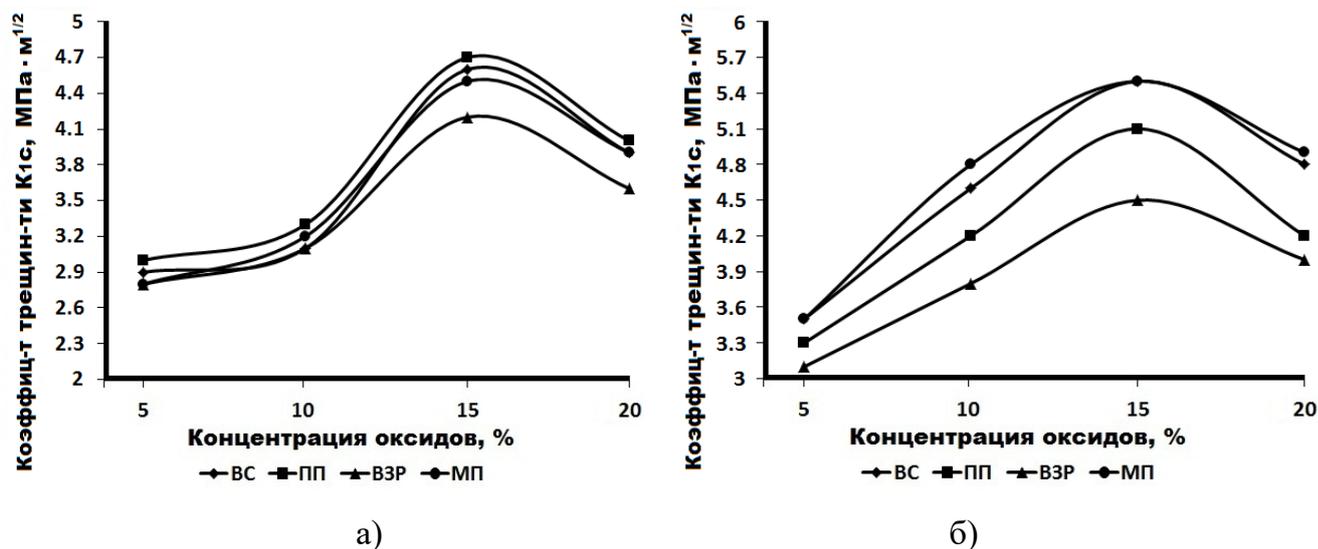


Рисунок 94 – Зависимости коэффициента трещиностойкости LPSSiC-материалов от концентрации оксидов: а) YAG; б) MYA

Твердость материалов зависит от твердости входящих в их состав фаз и при возрастании содержания оксидов она падает (рисунок 95). Аналогичные зависимости кривых K_{IC} и HV зафиксированы в работе [448], где получали LPSSiC с добавлением в качестве активирующих спекание добавок до 30 % мас. оксидов.

Как отмечалось в работах [436, 449–451], применяя предварительный синтез оксидов и вводя их в качестве активирующих спекание добавок в SiC-материал, можно получить LPSSiC с высоким уровнем механических свойств. Однако, применение дополнительной стадии синтеза в высокотемпературной печи, либо в установке высокоскоростной закалки расплава, либо в установке плазменного переплавления и последующий

процесс измельчения синтезируемых гранул до микронного и субмикронного размера приводят к удорожанию технологического процесса при незначительном увеличении механических свойств LPSSiC. Для гомогенного перемешивания SiC с оксидами необходимо использовать растворные методы смешения, например, метод соосаждения из растворов солей.

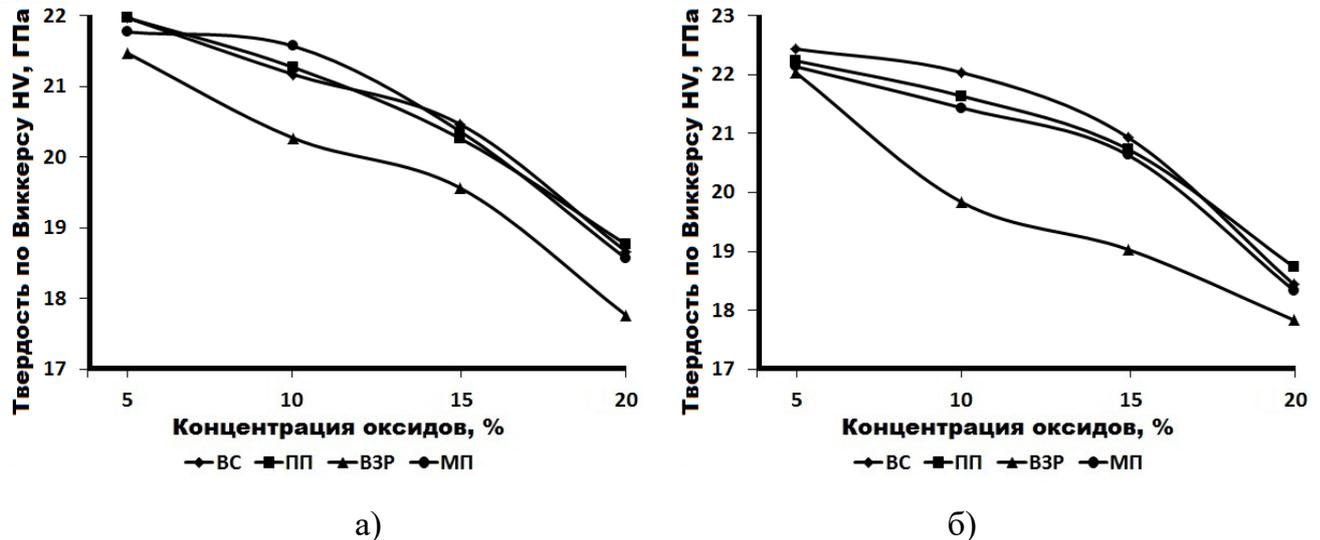


Рисунок 95 – Зависимости твердости по Виккерсу LPSSiC-материалов от концентрации оксидов: а) YAG; б) MYA

Представляет интерес также способ низкотемпературного отдельного, либо совместного с SiC, получения сложных оксидов методом гидротермального синтеза [452]. Однако, малые объемы получаемой продукции и высокая себестоимость конечного шихтового порошка делают невозможным использование автоклавного синтеза на производстве в промышленных или в полупромышленных масштабах.

3.11 Метод соосаждения оксидов из раствора солей на поверхность частиц карбида кремния

Целью настоящего раздела работы является: 1) получение растворным методом материалов систем SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ и SiC–MgO–Al₂O₃–Y₂O₃, в которых оксидная составляющая является связкой и наносится на зерна SiC в виде гидроксидов с последующей их термодеструкцией до оксидных форм. Основная задача – достижение высокой однородности распределения оксидов на частицах SiC; 2) изучение физико-механических свойств материалов систем SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ и SiC–MgO–Al₂O₃–Y₂O₃.

Следует отметить, что химия водных растворов магния, алюминия и иттрия достаточно хорошо изучена и не требует дополнительных исследований. Известно, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осаждают щелочами (обычно NaOH) из водных растворов солей магния (нитратов, хлоридов, сульфатов). В зависимости от условий осаждения может выпадать мелко или крупнокристаллический осадок, без примесей основных солей. Осаждение гидроксида магния начинается при $\text{pH} = 8,7$, а заканчивается при $\text{pH} = 10,9$. Величина произведения растворимости $\text{PP} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ довольно велика ($-\lg \text{PP} = 11$).

Гидроксид магния не полностью осаждается водным раствором аммиака, его осаждение вообще может не происходить в присутствии больших количеств солей аммония, т.к. подавляется электролитическая диссоциация аммиака. Фазовый состав осадков гидроксида магния независимо от условий осаждения отвечает формуле $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [453].

Известно, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно получить двумя способами осаждения – прямым и обратным. При прямом способе осаждения ($\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) осадок получают гидрофобным, при обратном способе осаждения ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$) гидрофильным. Зависимость свойств осадков гидроксида магния от способа осаждения иллюстрирует таблица 29 [454].

Таблица 29 – Зависимость свойств осадков гидроксида магния от способа осаждения

Способ осаждения	Вид осадка	Плотность, г/см ³	Размер первичных частиц, мкм	Пористость, %
Прямой способ $\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	Гидрофобный $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_n \times \text{Mg}^{2+}$	1,60	0,035	32
Обратный способ $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$	Гидрофильный $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_n \times \text{OH}^-$	0,61	0,031	74

Как можно увидеть из таблицы 29, основное различие способов осаждения заключается в разной плотности вторичных частиц и различной пористости. Это может быть связано с различным коагулирующим действием электролитов, находящихся в растворе. При прямом способе осаждения среда содержит ионы Mg^{2+} , Na^+ и NO_3^- при обратном – Na^+ , OH^- и NO_3^- , что отражается на процессе коагуляции первичного золя $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Механизмы осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с гидроксидами других металлов при их совместном осаждении могут быть различными. Это может быть сорбция, хемосорбция или оба процесса одновременно. В системах с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, где вторым компонентом являются гид-

рооксиды трехвалентных металлов, наблюдается образование «двойных гидроксидов» или «двойных слоистых структур». Слоистая гексагональная решетка построена из упорядоченных слоев $Mg(OH)_2$ между которыми располагаются неупорядоченные слои гидроксидов трехвалентных металлов. При этом каждый четвертый слой повторяет первый.

Гидроксид магния стареет по механизму собирательной рекристаллизации, т.е. укрупнения частиц, что ведет к уменьшению удельной поверхности.

Термодеструкция $Mg(OH)_2$ заканчивается при температуре около $400\text{ }^\circ\text{C}$ образованием только одного соединения – MgO .

Состав гидроксида алюминия, как правило, выражают одной формулой – $Al(OH)_3$. Однако гидроксид алюминия существует в нескольких модификациях. Превращения различных модификаций кристаллических оксидов и гидроксидов алюминия показаны на рисунке 96.

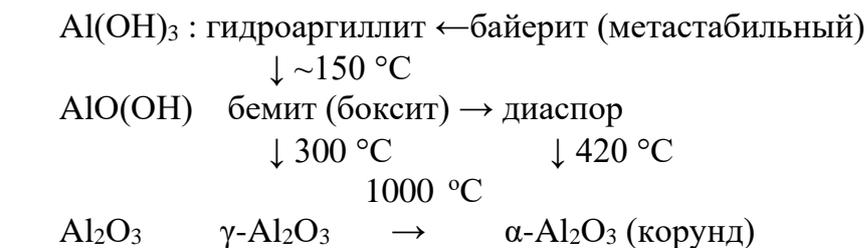
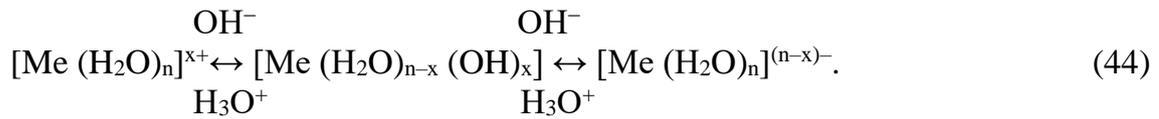


Рисунок 96 – Схема превращения различных модификаций кристаллических оксидов и гидроксидов алюминия

Величина pH начала осаждения гидроксида алюминия равна $4,6 \div 4,8$. Количественное осаждение гидроксида происходит при $pH = 7,8 \div 8,7$. Величина pH полного осаждения может несколько изменяться в зависимости от природы аниона соли [455]. Произведение растворимости гидроксида алюминия крайне мало ($-\lg K_{sp} = 32,5$).

Гидроксид алюминия со щелочами образует алюминаты. Гидроксид алюминия с некоторыми основаниями, особенно с $Mg(OH)_2$, способен образовывать двойные гидроксиды из чередующихся слоев $Al(OH)_3$ и $Mg(OH)_2$. Специфика состояния ионов алюминия в водных растворах в том, что они склонны к образованию гидроксокомплексов различного состава в зависимости от величины pH раствора. Это обстоятельство может играть определенную роль в зависимости от способа осаждения.

Соли алюминия, в том числе образованные сильными кислотами, в водных растворах гидролизуются. Гидроксид алюминия обладает аморфным характером. Аморфность описывается уравнением:



Данные об условиях осаждения гидроксида иттрия $\text{Y}(\text{OH})_3$ свидетельствуют о том, что для получения наиболее чистых осадков гидроксида без примеси основных солей следует брать соль $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и осадитель NH_4OH , приливая быстро при интенсивном перемешивании раствор азотнокислого иттрия к раствору аммиака, взятого с небольшим избытком. Природа аниона соли иттрия оказывает влияние на величину pH начала осаждения гидроксида иттрия. Эта величина располагается в следующей последовательности YCl_3 (6,7) \rightarrow $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ (6,8) \rightarrow $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (7.4). Величина произведения растворимости гидроксида иттрия составляет $-\lg\text{PP} \sim 20$. Изучение фазовых равновесий показывает, что при температуре до 400°C устойчивым соединением является $\text{Y}(\text{OH})_3$, в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ YOOH , а выше 650°C – Y_2O_3 [453].

Приведенные выше сведения послужили основой для выбора условий осаждения гидроксидов магния, алюминия и иттрия, на частицы дисперсной системы SiC. При построении схем осаждения и соосаждения принято во внимание следующее обстоятельство – отсутствие возможности одновременного осаждения ионов Mg^{2+} и Al^{3+} в тройной системе $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3$.

Это связано с тем, как было указано выше, что ион Mg^{2+} не осаждается водным раствором аммиака в присутствии аммонийных солей, а ион Al^{3+} проблематично полностью осадить одновременно с ионом Mg^{2+} раствором NaOH из-за растворения водорастворимых алюминатов.

Поэтому задача получения гомогенных смесей составов $\text{SiC}\text{--}(\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{SiC}\text{--}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3)$ и $\text{SiC}\text{--}(\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3)$ может быть решена только следующими способами: осаждение на одну часть SiC гидроксида магния, используя в качестве осадителя раствор NaOH ; осаждение на вторую часть порошка SiC гидроксида алюминия, используя раствор NH_4OH .

После промывания обоих осадков их смешивали, приготовив водную суспензию. Аналогичным образом была получена система $\text{SiC}\text{--}\text{Mg}(\text{OH})_2\text{--}\text{Al}(\text{OH})_3\text{--}\text{Y}(\text{OH})_3$, в которой гидроксид магния осаждался на 1/3 часть SiC. Для дисперсной системы $\text{SiC}\text{--}\text{Y}(\text{OH})_3\text{--}\text{Al}(\text{OH})_3$ использовали совместное осаждение ионов Al^{3+} и Y^{3+} водным раствором аммиака. Отметим, что для этой пары ионов в качестве осадителя может использоваться и NaOH [456]. В работе

применяли гетерогенный метод осаждения [454], приливая суспензию SiC в растворе солей к осадителю. Схема основной технологической стадии получения дисперсной композиции SiC–MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ приведена на рисунке 97. Возможность гомогенных методов осаждения на уровне получения наночастиц рассматривалась в работе [457].

Для приготовления растворов использовали азотнокислые соли магния, алюминия и иттрия. Такой выбор обусловлен хорошей растворимостью этих солей и достаточно низкими температурами разложения возможных остаточных следов ионов NO₃⁻ в осадках.

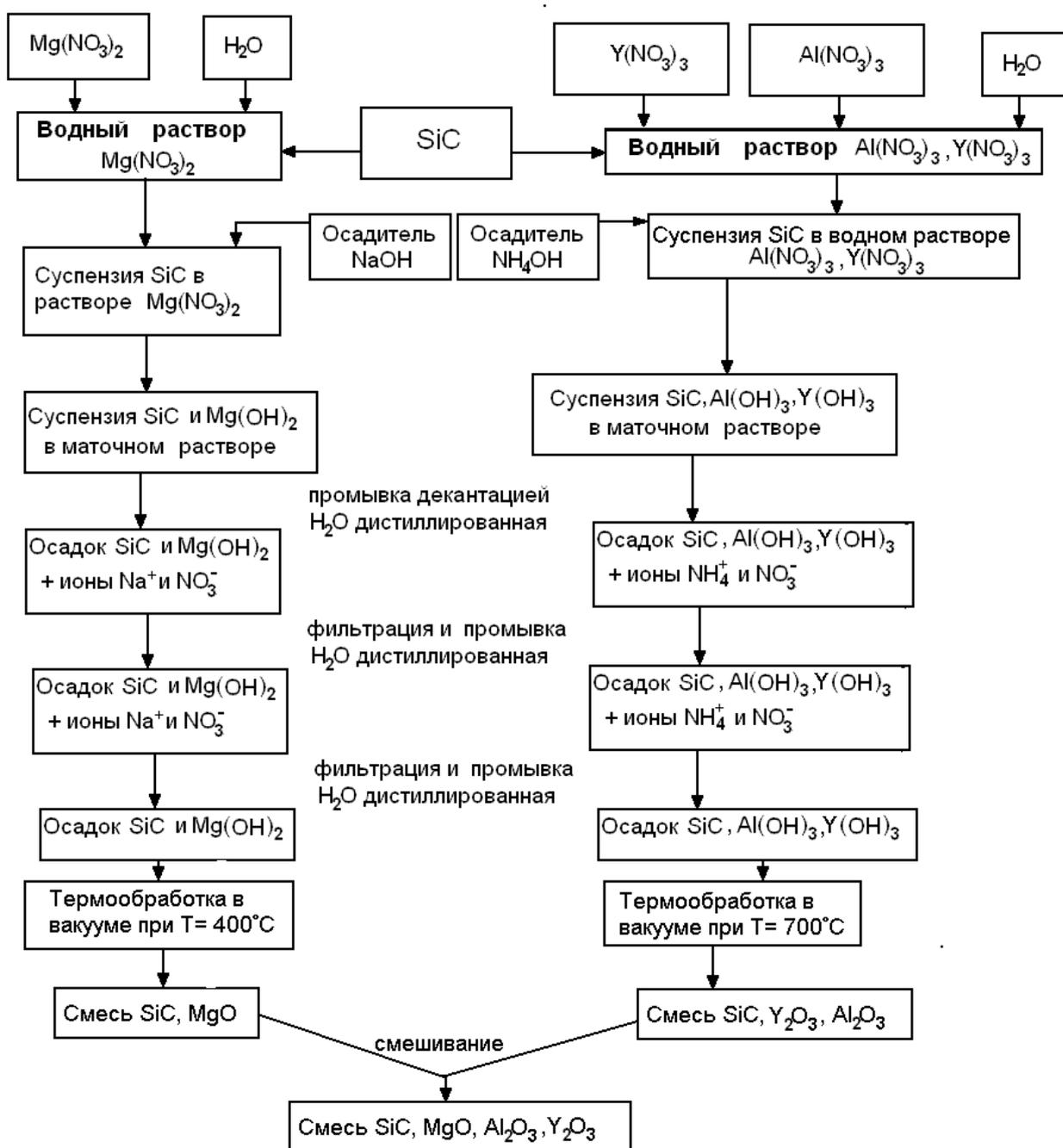


Рисунок 97 – Схема осаждения MgO, Y₂O₃ и Al₂O₃ на частицы порошка SiC

Рабочие растворы готовили в пересчете на массовые проценты из солей и дистиллированной воды непосредственно перед проведением процесса осаждения. Величину pH растворов контролировали универсальной индикаторной бумагой. Концентрацию растворов и суспензий SiC выбирали таким образом, чтобы после осаждения и термообработки конечные составы дисперсных систем соответствовали (пример для 15 % мас. спекающих добавок):

1 Система SiC – 3Y₂O₃·5Al₂O₃ (YAG);
85 % мас. 15 % мас.

2 Система SiC – (7 % мас. MgO + 4 % мас. Y₂O₃ + 52 % мас. Al₂O₃)
85 % мас. 15 % мас.

3.11.1 Подготовка шихтовых материалов и спекание керамических образцов

Как показано выше, получить гомогенную шихтовую композицию при одновременном механическом перемешивании исходных компонентов SiC, Y₂O₃, Al₂O₃ и MgO крайне сложно. Структура стандартных LPSSiC состоит из зерен карбида кремния точно, по углам граней, скрепленных оксидными каплями (рисунок 98). Прочность и вязкость разрушения (главные характеристики при оценке качества изделий – узлов трения, бронепластин и др.) такой керамики не высокие.

В данном разделе для получения однородной шихтовой композиции применяли метод соосаждения из раствора солей.

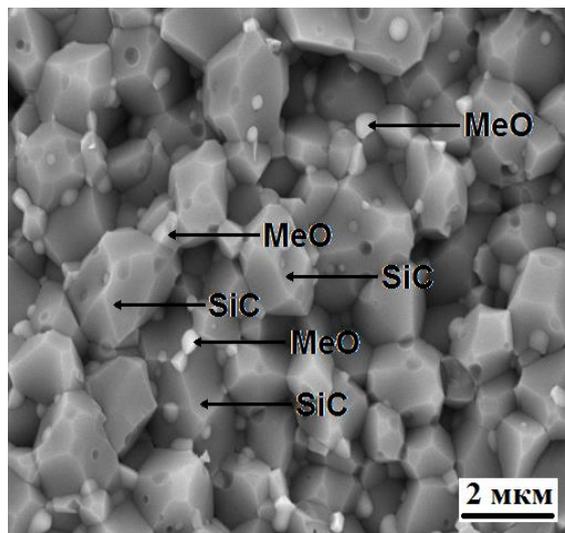


Рисунок 98 – Фрактограмма стандартного LPSSiC

В работе использовали следующие исходные компоненты:

– порошок α-SiC с размером частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм;

- водный раствор нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- водный раствор нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- водный раствор нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- осадитель NaOH для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- осадитель NH_4OH для $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

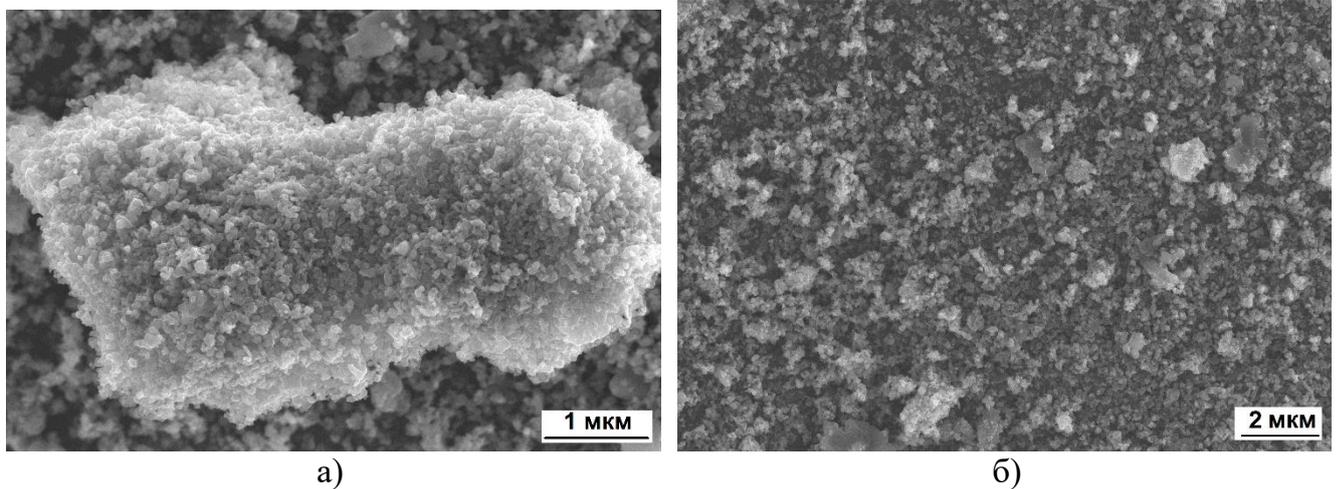


Рисунок 99 – Микрофотографии карбида кремния с нанесенным методом CPE покрытием из оксидных порошков: а) единичная частица SiC; б) порошок SiC

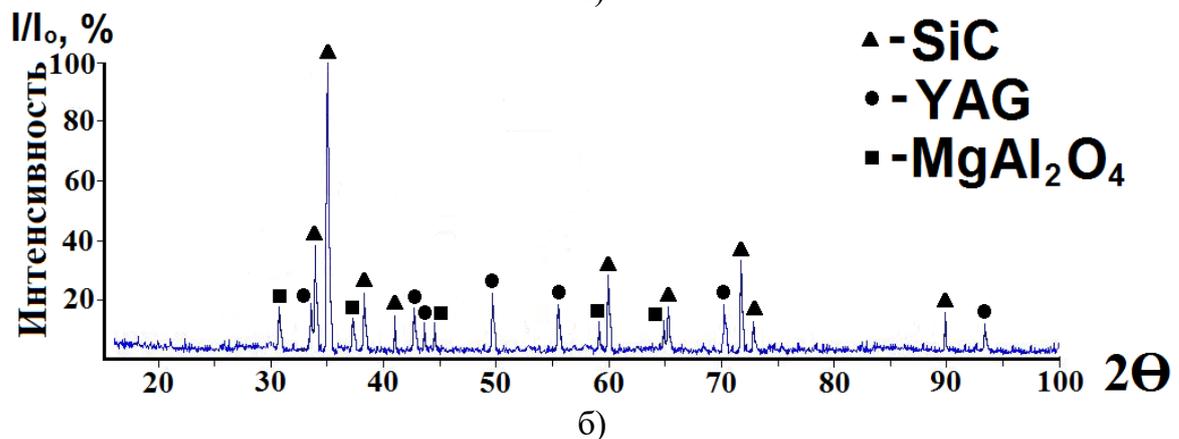
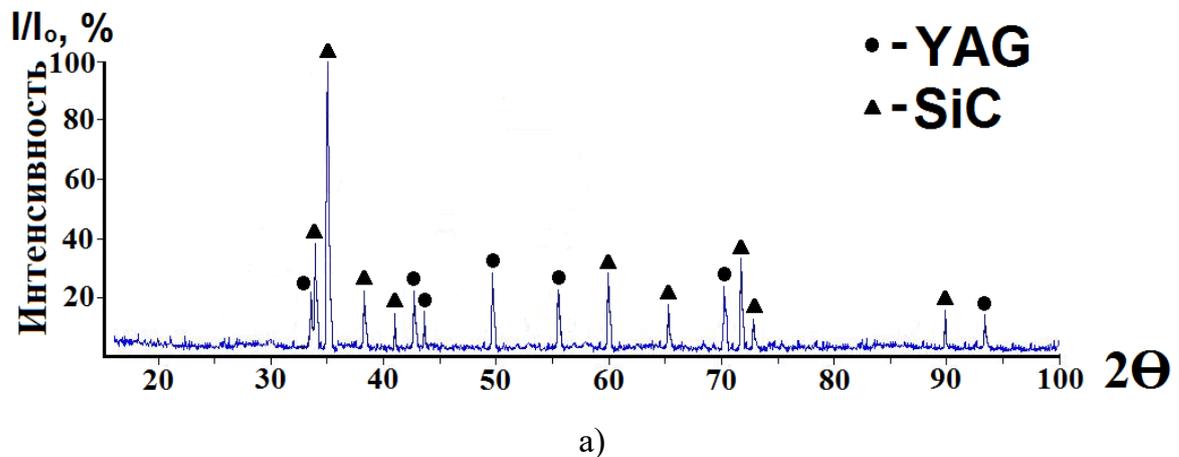
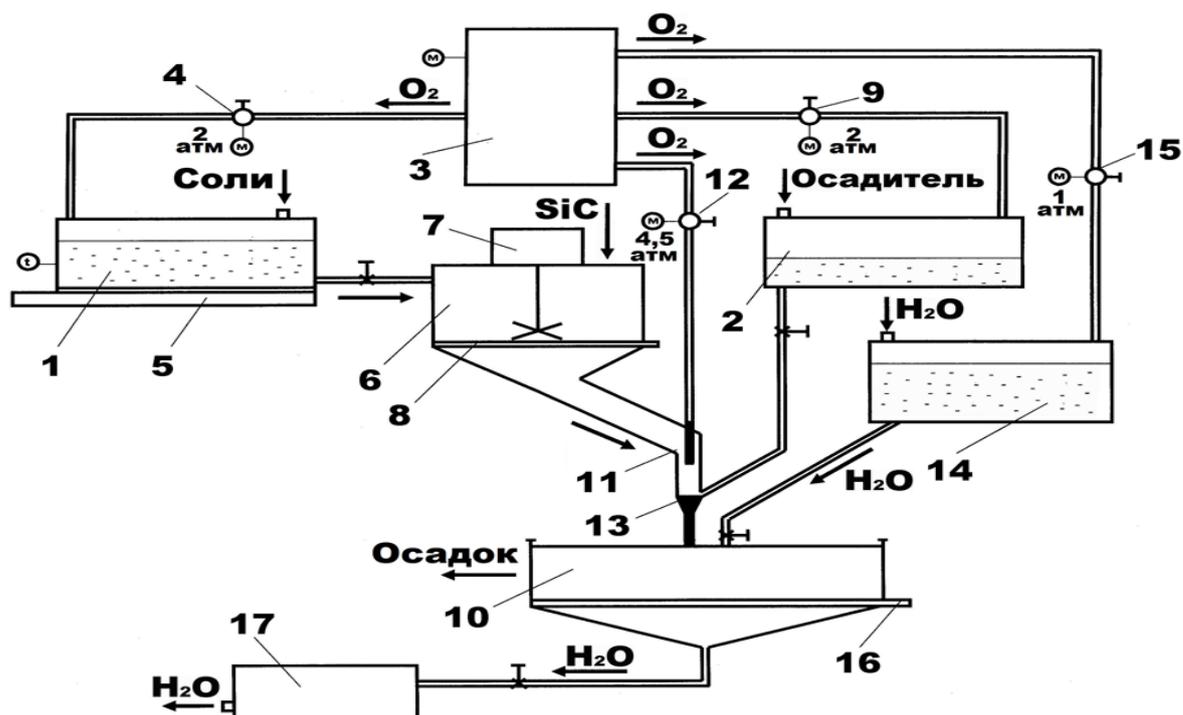


Рисунок 100 – Дифрактограммы образцов, полученных методом соосаждения из раствора солей: а) SiC + YAG, б) SiC + MYA

Шихтовые композиции $\text{SiC}+\text{YAG}$ и $\text{SiC}+\text{MYA}$ получали методом соосаждения из раствора солей согласно описанной выше технологии (п. 3.11, рисунок 97). Вид порошка карбида кремния с нанесенным методом соосаждения из раствора солей (СРС) оксидным покрытием приведен на рисунке 99. Синтезированные порошки исследовали на соответствие фазовому составу YAG и MYA методом РФА (рисунок 100). Исследования шихты доказали практически полное соответствие составам $\text{SiC}+\text{YAG}$ и $\text{SiC}+\text{MYA}$.

Шихтовые композиции, полученные методом СРС, пластифицировали 2 % раствором органического связующего и гранулировали. Из полученного порошка методом полусухого формования прессовали образцы для изучения физико-механических свойств (п. 3.11.2).

В рамках данной работы для полупромышленного производства шихтовых композиций $\text{SiC}+\text{MeO}$ спроектирована установка по получению порошков шихтовых смесей с производительностью 5 кг/час (9000–10000 кг/год при условии работы – 1 смена, 5 дн./нед.), с возможностью увеличения объема производства порошка и трансформации установки на автоматический режим работы (рисунок 101).



1, 2, 14 – ёмкости; 3 – компрессор; 4, 9, 12, 15 – редукторы; 5 – электроплитка; 6 – бункер с коническим основанием; 7 – мешалка; 8 – затвор; 10 – бункер-приемник; 11 – труба; 13 – сопло; 16 – съёмный фильтр; 17 – насос

Рисунок 101 – Схема установки для получения шихтовых композиций $\text{SiC}-\text{MeO}$ методом соосаждения из раствора солей

Полученный осадок из карбида кремния с осажденными гидроксидами требует сушили и термообработывали в вакуумной печи при температуре 700 °С. Для получения пресс-

порошка SiC–MeO куски дробили в установке КИД–300 и измельчали в струйной мельнице.

Полученный порошок обладал высокой однородностью распределения оксидов на частицах карбида кремния, и высокой дисперсностью полученных оксидов.

3.11.2 Изучение физико-механических свойств изучаемых материалов

Из полученных методом СРС порошков (п. 3.11) формовали образцы, размером 6×6×60 мм и спекали в атмосфере Ar при температурах 1930±10 °С и 1860±10 °С (для LPSSiC с YAG) и 1860±10 °С и 1800±10 °С (для LPSSiC с MYA). На спеченных образцах определяли физико-механические свойства.

Плотность полученных LPSSiC-материалов увеличивается с возрастанием содержания оксидной добавки (таблица 30). Однако, если сравнивать свойства материалов SiC+YAG, спеченных при 1930±10 °С и при 1860±10 °С, видно, что при меньшей температуре процесс спекания полностью завершается. LPSSiC-материалы, спеченные при 1860±10 °С (составы 5–8, таблица 30), более плотные, с минимальной пористостью. Процессы массопереноса при меньшей температуре более замедленны, что определяет меньший размер зерен SiC у LPSSiC, спеченного при 1860±10 °С. Материал включает мелкие зерна SiC, связанные тонкими прослойками оксидов, что характеризует высокий уровень физико-механических свойств (рисунки 102–107). С возрастанием содержания оксидов в составе материала снижается его пористость. Минимальная пористость зафиксирована у LPSSiC состава 8 ($I = 0,5 \pm 0,1$ %) при плотности $\rho_{\text{отн}} = 99,3 \pm 0,2$ % [458].

Высокая плотность и низкая пористость объясняются малой потерей массы LPSSiC, спеченного при 1860±10 °С. Для LPSSiC, при спекании на 70 °С ниже в 2 раза уменьшается потеря массы (рисунок 102). С возрастанием содержания оксидов от 5 % мас. до 20 % мас. в 2,0–2,5 раза увеличивается потеря массы, в основном из-за взаимодействия SiC с MeO с образованием летучих компонентов.

Подтвердить полное завершение процесса спекания можно анализируя кривые усадки LPSSiC (рисунок 103). Оптимальными значениями усадки стандартного LPSSiC является 20–21 %. Керамика SiC–YAG, спеченная при 1860±10 °С, в зависимости от количества оксидов показала усадку от 20 % (для LPSSiC, состава 5) до 21 % (для LPSSiC, состава 8).

Таблица 30 – Физические свойства LPSSiC-материалов с активирующими добавками YAG и MYA при разных температурах спекания

Состав	Температура спекания $T_{сп} \pm 10, ^\circ\text{C}$	Количество оксидов, %	№ состава	Относительная плотность $\rho_{отн}^* \pm 0,2, \%$	Пористость $P \pm 0,1, \%$	Размер зерна SiC $d_{0,5} \pm 0,1, \text{мкм}$
SiC+YAG	1930	5	1	93,2	6,7	1,5
		10	2	96,5	3,7	2,0
		15	3	97,8	2,1	2,8
		20	4	98,1	1,8	3,1
	1860	5	5	97,3	2,5	1,4
		10	6	98,4	1,8	1,8
		15	7	99,0	1,1	2,5
		20	8	99,3	0,5	3,0
SiC+MYA	1860	5	9	94,0	6,0	1,5
		10	10	98,8	1,4	1,3
		15	11	99,1	1,1	1,4
		20	12	99,1	1,0	2,0
	1800	5	13	98,0	1,8	1,1
		10	14	99,0	0,8	1,3
		15	15	99,5	0,4	1,6
		20	16	99,5	0,3	1,9

* $\rho_{отн}$ составов SiC+YAG и теоретическая плотность приведены в п. 3.2.1, составов SiC+MYA и теоретическая плотность в п. 3.7.1

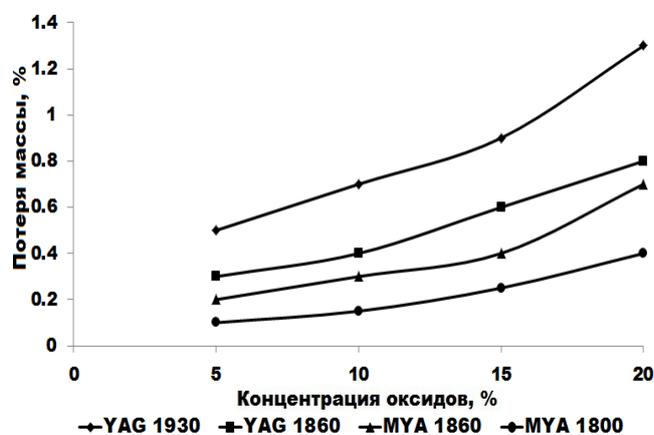


Рисунок 102 – Зависимости потери массы LPSSiC от концентрации оксидов:

YAG ($t_{сп} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$);
MYA ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1800^\circ\text{C}$)

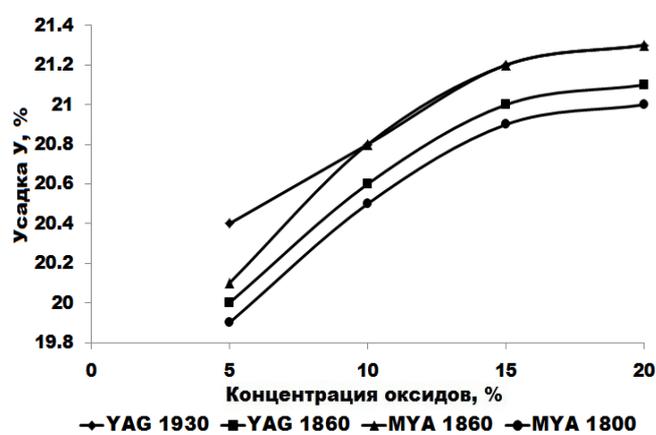


Рисунок 103 – Зависимости усадки LPSSiC от концентрации оксидов:

YAG ($t_{сп} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$);
MYA ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1800^\circ\text{C}$)

У материалов с низкой пористостью зафиксированы высокие значения модуля упругости. При возрастании плотности и уменьшении пористости модуль упругости растет до критического значения, когда содержание оксидов в материале с низким значением $E_{упр}$ начинает превалировать и показатели модуля упругости падают (рисунок 104). Макси-

мальные значения модуля упругости (420 ± 10 ГПа) достигнуты на LPSSiC-материале с 15 % мас. YAG, спеченном при 1860 ± 10 °C (состав 7).

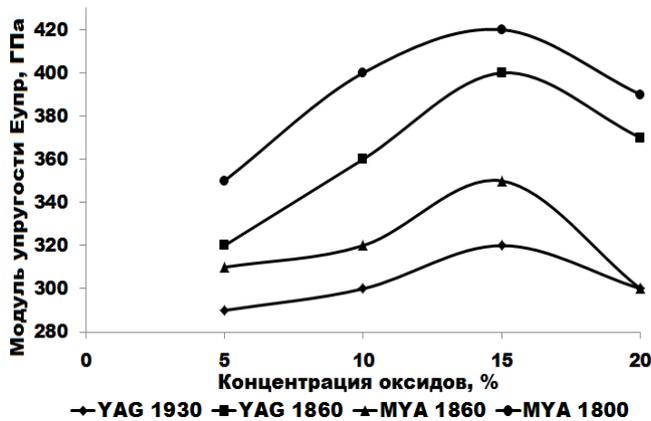


Рисунок 104 – Зависимости модуля упругости LPSSiC от концентрации оксидов: YAG ($t_{\text{сп}} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1800^\circ\text{C}$)

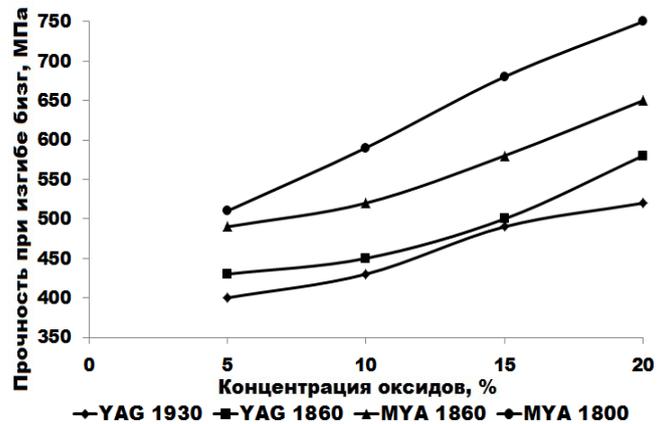


Рисунок 105 – Зависимости прочности при изгибе LPSSiC от концентрации оксидов: YAG ($t_{\text{сп}} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1800^\circ\text{C}$)

Прочность LPSSiC при увеличении содержания оксидов монотонно возрастает. Максимальные значения прочности при изгибе достигнуты на LPSSiC с добавкой 15 % мас. YAG (состав 8, рисунок 105) – $\sigma_{\text{изг}} = 570 \pm 20$ МПа. Сравнивая полученный результат со значениями стандартного LPSSiC (таблица 15, п. 3.4), можно отметить повышение $\sigma_{\text{изг}}$ на 80 МПа.

Коэффициент трещиностойкости K_{IC} является одним из главных характеристик конструкционных материалов. Его значения напрямую зависят от качества материала (высоких показателей $E_{\text{упр}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$). Кривые K_{IC} носят экстремальный характер с максимумом в точке оптимального состава (15 % мас. YAG, рисунок 106). Дальнейшее увеличение содержания оксидов приводит к плавному спаду K_{IC} .

Зависимости твердости имеют линейный характер с убыванием при увеличении количества оксидов в материале. При 5 % мас. содержании YAG $HV = 22,0 \pm 0,2$ ГПа (рисунок 107), что на 1,4 ГПа выше показателей твердости стандартного LPSSiC (таблица 15, п. 3.4). Высокая твердость обеспечивается однородной структурой LPSSiC-материала, где основой являются зерна SiC (составляющие основной вклад в значение HV), скрепленные тонкими прослойками оксидов (рисунок 108).

Представленные на рисунке 96 микроструктуры LPSSiC, характеризуются наличием мелких зерен, что подтверждают данные проведенного анализа определения размера зерен SiC (таблица 30).

Для материала SiC+MYA прослеживаются аналогичные зависимости свойств. Максимальный уровень свойств зафиксирован у LPSSiC-материала, спеченного при меньшей температуре 1800 °C (таблица 30) – $\rho_{\text{отн}} = 99,5 \pm 0,2$ % и $P = 0,3 \pm 0,1$ % (для SiC+20 % мас. MYA); $\rho_{\text{отн}} = 98,0 \pm 0,2$ % и $P = 1,8 \pm 0,1$ % (для SiC+5 % мас. MYA). Стандартные LPSSiC-материалы, спеченные при 1860 °C показали худшие значения – $\rho_{\text{отн}} = 99,1 \pm 0,2$ % и $P = 1,0 \pm 0,1$ % (для SiC+20 % мас. MYA); $\rho_{\text{отн}} = 94,0 \pm 0,2$ % и $P = 6,0 \pm 0,1$ % (для SiC+5 % мас. MYA) (таблицы 23 и 24, п. 3.7.2).

Низкая потеря массы материала SiC–MYA (рисунок 102), высокая плотность и низкая пористость (таблица 30) определяют высокий уровень механических свойств. Модуль упругости LPSSiC достигает значений $E_{\text{упр}} = 410 \pm 20$ ГПа (рисунок 104), что на 15 % выше значений $E_{\text{упр}}$ стандартного материала – $E_{\text{упр}} = 350 \pm 20$ ГПа (рисунок 45, п. 3.7).

Прочность при изгибе состава 16 достигает значений $\sigma_{\text{изг}} = 740 \pm 10$ МПа (рисунок 105), что в 2,5 раз выше $\sigma_{\text{изг}}$, полученного при аналогичных технологических условиях стандартного LPSSiC и на 10 % выше $\sigma_{\text{изг}}$ материала SiC+MYA, спеченного при более высокой температуре 1860 °C (рисунок 61, п. 3.7.3).

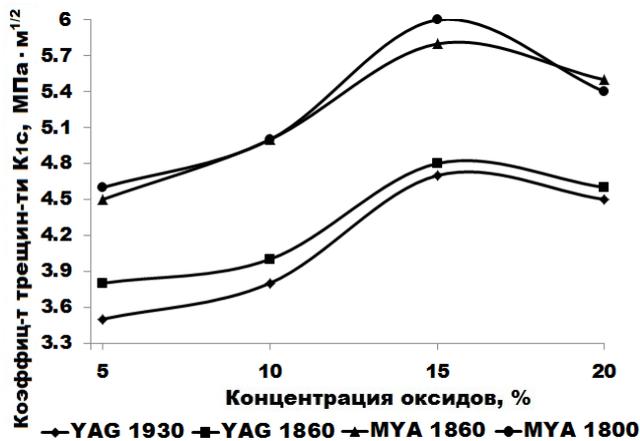


Рисунок 106 – Зависимости коэффициента трещиностойкости LPSSiC от концентрации оксидов: YAG ($t_{\text{сп}} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1800^\circ\text{C}$)

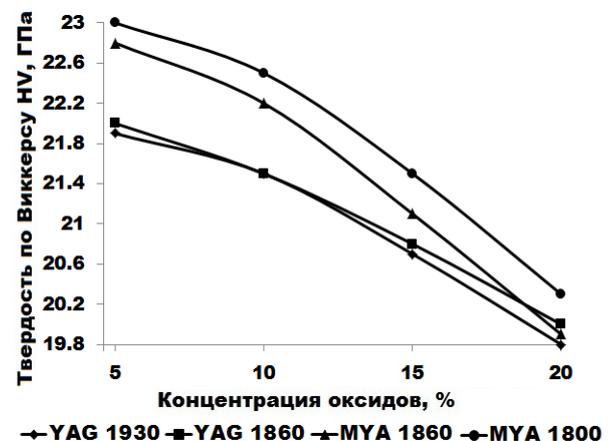
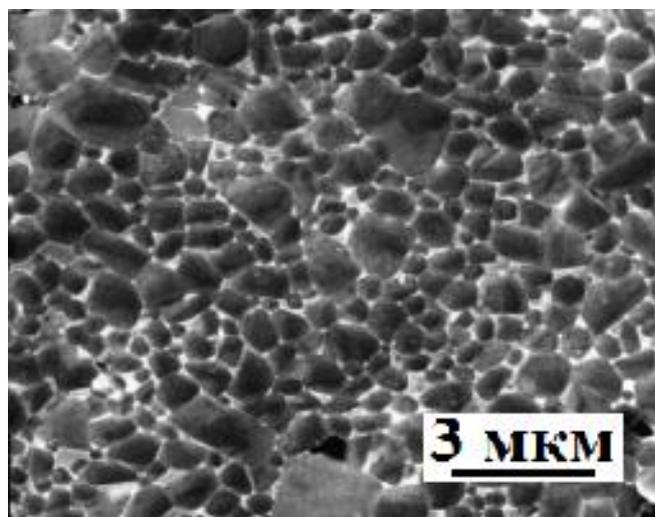


Рисунок 107 – Зависимости твердости по Виккерсу LPSSiC от концентрации оксидов: YAG ($t_{\text{сп}} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{\text{сп}} = 1800^\circ\text{C}$)

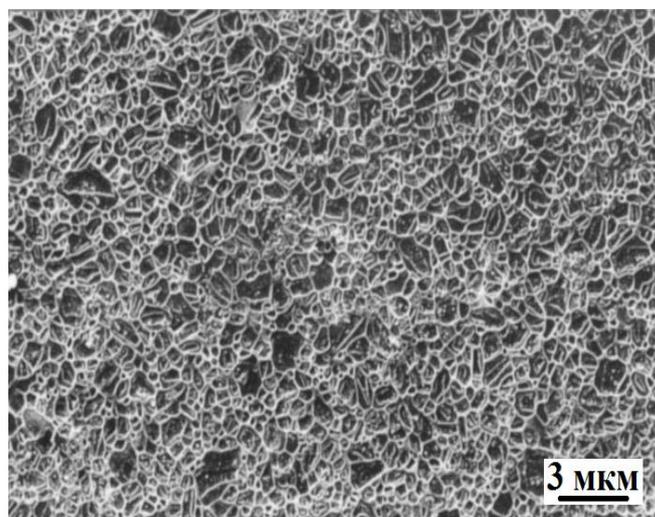
Максимальные значения коэффициента трещиностойкости зафиксированы у материала SiC+MYA (состав № 15) – $K_{1c} = 6,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (рисунок 106). Значения K_{1c} материала SiC+MYA в 1,5 раза выше K_{1c} материала SiC+YAG (состав 7, рисунок 106) и в 2,5 раза выше стандартного LPSSiC, спеченного при температуре 1800 °C (рисунок 54, п. 3.7).

Твердость полученных материалов ($HV = 23,0 \pm 0,2$ ГПа, рисунок 107) также, как и для

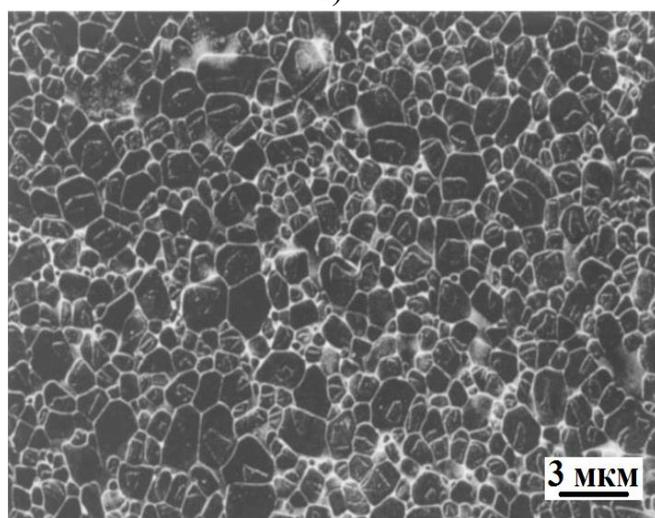
SiC+YAG, монотонно убывает с увеличением содержания оксидов. Микроструктура материала SiC+MYA представлена на рисунке 108. Фрактограмма LPSSiC-материала, спеченного с добавлением 10 % мас. MYA при $t_{\text{сп}} = 1800$ °С, представлена на рисунке 109.



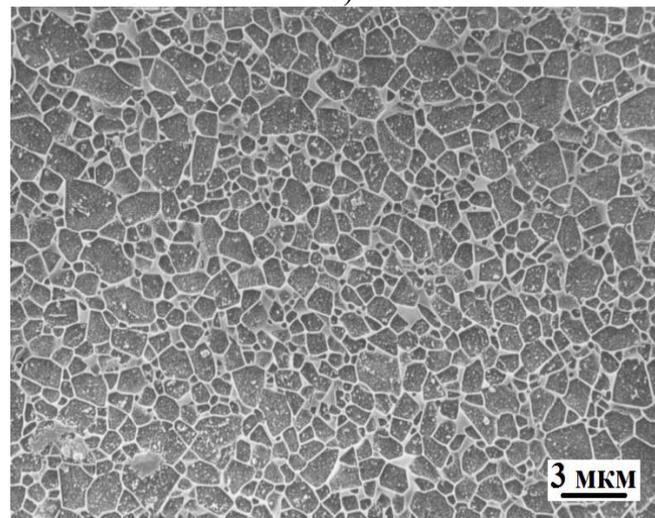
а)



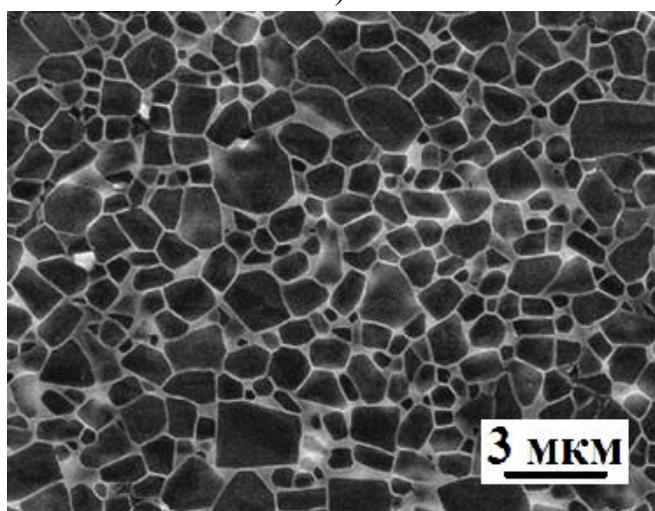
б)



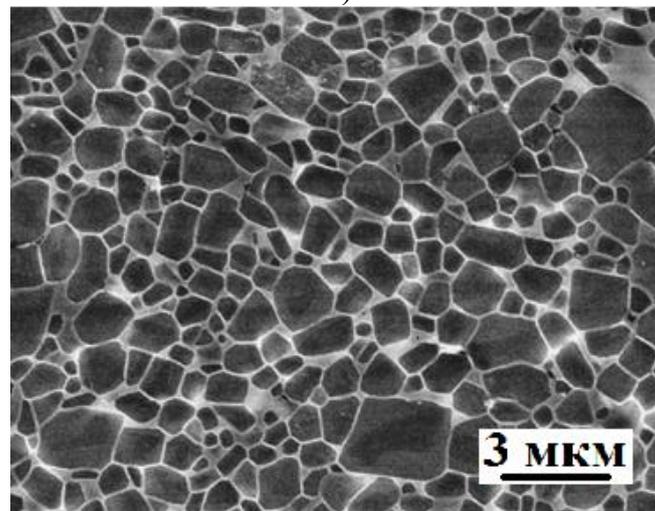
в)



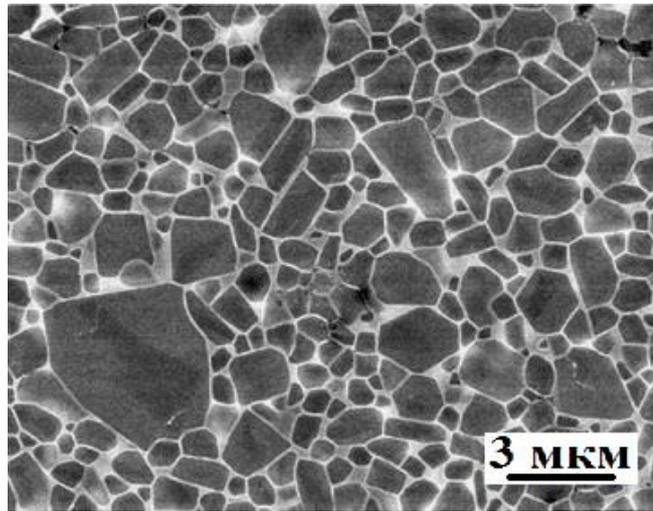
г)



д)



е)



ж)

Рисунок 108 – Микроструктуры LPSSiC, спеченных с разными оксидами:
 а) 5 % мас. YAG ($t_{\text{сп}} = 1930 \text{ }^{\circ}\text{C}$); б) 5 % мас. YAG ($t_{\text{сп}} = 1860 \text{ }^{\circ}\text{C}$); в) 5 % мас. MYA ($t_{\text{сп}} = 1860 \text{ }^{\circ}\text{C}$); г) 5 % мас. MYA ($t_{\text{сп}} = 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$); д) 10 % мас. MYA ($t_{\text{сп}} = 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$);
 е) 15 % мас. MYA ($t_{\text{сп}} = 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$); ж) 20 % мас. MYA ($t_{\text{сп}} = 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

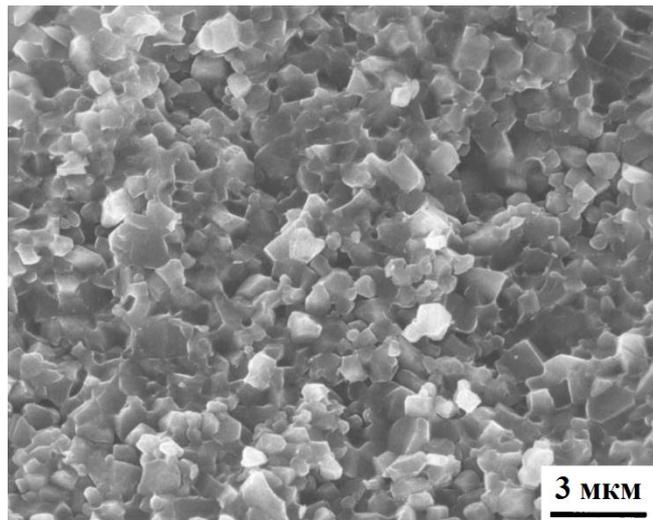


Рисунок 109 – Фрактограмма LPSSiC (10 % мас. MYA ($t_{\text{сп}} = 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$))

Проведенные эксперименты [459–463] по спеканию LPSSiC-материалов из шихтового композиционного порошка SiC–MeO, полученного методом соосаждения из раствора солей позволили сделать следующие результаты:

1) в процессе работы удалось снизить температуру спекания LPSSiC-материалов до $1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (для LPSSiC с добавкой MYA) при высоком качестве получаемой продукции ($\rho_{\text{отн}} = 99,5 \pm 0,2 \text{ } \%$; $\Pi = 0,1 \pm 0,1 \text{ } \%$);

2) полученные материалы обладают высоким уровнем механических свойств ($E_{\text{упр}} = 410 \pm 20$ ГПа; $\sigma_{\text{изг}} = 680 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 6,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 21,5 \pm 0,2$ ГПа), превышающим некоторые показатели свойств стандартных LPSSiC на 20–30 %;

3) показана возможность снижения количества оксидной активирующей добавки до 5 % мас. при сохранении высокого уровня механических свойств ($E_{\text{упр}} = 350 \pm 20$ ГПа; $\sigma_{\text{изг}} = 510 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 4,6 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 23,0 \pm 0,2$ ГПа).

3.12 Применение моделирования расчета упаковки частиц при формовании заготовок образцов

Для увеличения плотности упаковки частиц при формовании заготовок, а, следовательно, уплотняемости LPSSiC и уровня механических свойств готовых материалов, необходимо применять полифракционную шихту, где пространство между крупными частицами занимают более мелкие [464]. Для расчета упаковки частиц при формовании применяли методы моделирования. Подробно метод моделирования свойств, при упаковке частиц SiC и армировании SiC-материалов волокнами SiC рассмотрен в работе [465]. Принципиальная модель упаковки частиц при формовании представлена на рисунке 110.

При условии, если крупные частицы SiC имеют размер $d_{0,5} = 1,0$ мкм, средние частицы SiC – $d_{0,5} = 0,4$ мкм, мелкие частицы SiC имеют размер $d_{0,5} = 0,1$ мкм (модель трехфракционная, рисунок 110,а). Пространство между тремя крупными частицами меньше, поэтому, представленная на рисунке 110,б модель – двухфракционная: крупные частицы SiC имеют размер $d_{0,5} = 1,0$ мкм, мелкие частицы SiC – имеют размер $d_{0,5} = 0,15$ мкм. Применение субмикронных (средних) и ультрадисперсных (мелких) частиц SiC в полупромышленной технологии керамики значительно повышает себестоимость конечного продукта, однако, анализируя представленные модели (рисунок 110) можно сделать вывод, что количество частиц средним размером < 1 мкм относительно малое (таблица 31).

Размер оксидов для LPSSiC (исходя из модели упаковки частиц, рисунок 110) должен быть $d_{0,5} = 40\text{--}50$ нм, что свободно можно достичь, используя метод СРС. Расчетное количество оксидов для заполнения всех пор должно быть не ниже 3–4 % мас.

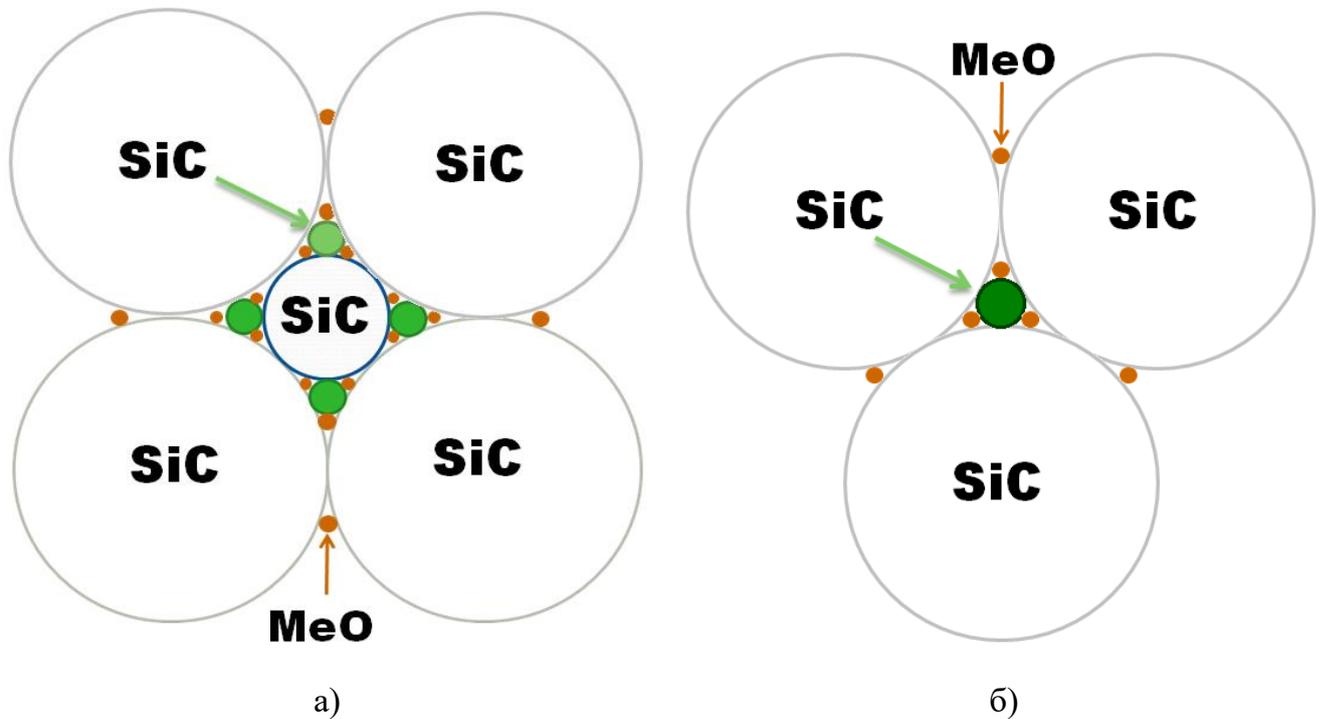


Рисунок 110 – Принципиальная модель упаковки частиц при формировании заготовок

Таблица 31 – Концентрация компонентов шихты при разных видах моделирования

Вид модели	Концентрация порошка SiC в шихте, % мас.		
	Крупного	Среднего	Мелкого
Трехфракционная	98,37	1,58	0,05
Двухфракционная	99,76	–	0,26

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что при укладке частиц порошка по двухфракционной модели ультрадисперсных частиц необходимо 0,26 % мас., что соответствует 2,5 кг порошка на 1000 кг шихты. При условии стандартной себестоимости керамической плитки размером 50×50×10 мм (массой 81 г, количество оксидов 10 %) ~ 400 руб.* стоимость плитки с использованием нанопорошка SiC увеличится на 2,5 % (* средняя цена на предприятиях России, 2016 г.).

В работе использовали порошки карбида кремния:

- 1) Марки «М 40», измельченный в струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм;
- 2) Марки Sika «Sintex 20с» фирмы «Saint-Gobain Industrial Ceramics» [344], размером $d_{0,5} = 0,41$ мкм и удельной поверхностью $20 \text{ м}^2/\text{г}$;
- 3) Фирмы «Плазмотерм» со следующими характеристиками: размер частиц – 25–100 нм; удельная поверхность $\geq 20 \text{ м}^2/\text{г}$; $\text{Si}_{\text{своб}} = 0,1 \%$; $\text{C}_{\text{общ}} = 28,8\text{--}29,0 \%$; $\text{C}_{\text{своб}} = 0,5\text{--}0,9 \%$; $\text{O} = 0,02 \%$; $\text{N} = 0,12\text{--}0,20 \%$; $\text{Fe} = 0,74\text{--}1,20 \%$ [466].

Исходные порошки SiC в необходимом соотношении (таблица 31) смешивали следующим образом: «Крупный» SiC + «Средний» SiC – 20 час, затем добавляли «Мелкий» SiC и перемешивали еще 20 ч. Методом CPC на полифракционные порошки карбида кремния наносили покрытие MUA. После подготовки шихтовой композиции SiC–MeO порошки пластифицировали и гранулировали. Из шихтового порошка прессовали образцы размером 6×6×60 мм и спекали в вакуумной печи в атмосфере Ar при температуре 1800 °С в течение 1 ч. На спеченных образцах изучали физико-механические свойства (таблица 32).

При использовании полифракционного порошка SiC получены материалы с высоким уровнем физико-механических свойств (таблица 32). Свойства LPSSiC из двухфракционного порошка SiC выше, чем из трехфракционного порошка SiC, что доказывает реализацию на практике упаковки частиц при формовании в соответствии именно с моделью двухфракционного порошка SiC.

При высоком содержании оксидов (15–20 % мас.) свойства LPSSiC остаются на одном уровне со свойствами материала, полученного с применением только растворного метода перемешивания компонентов (метод CPC) (п. 3.11.2). Однако, материалы с низким содержанием оксидов (5–10 % мас.) показали увеличение уровней основных механических свойств: $\sigma_{изг} = 540 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 4,8 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 23,0 \pm 0,2$ ГПа (для LPSSiC с добавкой 5 % мас. MUA).

Таблица 32 – Физико-механические свойства LPSSiC исходя из расчета моделирования фракционного состава порошка SiC

Вид модели	Количество оксидов	Относит. плотность $\rho_{отн} \pm 0,1, \%$	Пористость $P \pm 0,1, \%$	Модуль упругости $E_{упр} \pm 20, \text{ ГПа}$	Прочность $\sigma_{изг} \pm 10, \text{ МПа}$	Коэфф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2, \text{ ГПа}$
Трехфракционная	5	98,1	1,7	360	525	4,7	22,8
	10	99,1	0,8	410	600	5,0	22,5
	15	99,5	0,2	420	680	6,0	21,5
	20	99,4	0,2	390	750	5,4	20,3
Двухфракционная	5	98,2	1,5	370	540	4,8	23,0
	10	99,2	0,7	415	620	5,2	22,6
	15	99,6	0,2	425	690	6,0	21,5
	20	99,5	0,1	390	750	5,5	20,3

Таблица 33 – Физико-механические свойства LPSSiC, полученного разными методами

Материал	Темп-ра спекания, °С	Относит. плотность $\rho_{\text{отн}} \pm 0,1, \%$	Пористость $P \pm 0,1, \%$	Модуль упругости $E_{\text{упр}} \pm 20, \text{ГПа}$	Прочность $\sigma_{\text{изг}} \pm 10, \text{МПа}$	Коэфф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2, \text{ГПа}$
МП SiC+YAG	1930	96,5	3,7	330	420	3,8	19,1
МП SiC+MYA	1860	98,8	1,3	380	580	4,8	22,2
СРС SiC+YAG	1860	98,4	1,8	360	450	4,0	21,5
СРС SiC+MYA	1800	99,0	0,8	400	590	5,0	22,5
МСРС SiC+MYA	1800	99,2	0,7	415	620	5,2	22,6

МП – шихтовые смеси для LPSSiC-материалов получены механическим перемешиванием исходных порошков; СРС – шихтовые смеси для LPSSiC-материалов получены методом соосаждения из раствора солей; МСРС – шихтовая смесь для LPSSiC-материалов получена методом соосаждения из раствора солей с использованием моделирования для расчета оптимального дисперсного состава

Сравнительные характеристики свойств LPSSiC представлены в таблице 33. Содержание оксидов во всех материалах – 10 % мас. Свойства последних двух материалов по основным механическим характеристикам на 50–60 % превышают свойства стандартного LPSSiC, полученного из шихты марки «SIKA DENSITEC-L» фирмы «Saint-Gobain Industrial Ceramics» (МП SiC–YAG).

Проведенные исследования по отработке режимов перемешивания исходных компонентов раствором методом и улучшению компактирования шихтовых порошков LPSSiC привели к следующим результатам:

1. В работе получен материал с высоким уровнем механических свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 720 \pm 10 \text{ МПа}$; $K_{IC} = 5,5 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $HV = 20,3 \pm 0,2 \text{ ГПа}$ (при 20 % мас. MYA);
2. Полученный материал, по уровню основных механических характеристик на 50–60 % выше стандартного LPSSiC, полученного из шихты марки «SIKA DENSITEC-L»;
3. Отработанная технология растворного перемешивания исходных компонентов методом соосаждения из раствора солей позволяет снизить температуру спекания LPSSiC на 130 °С (по сравнению со стандартным материалом) и одновременно увеличить уровень его физико-механических свойств;
4. Предложена схема установки для производства шихты SiC–MeO методом СРС производительностью до 5 кг/час;

5. Используя полифракционный состав порошка SiC, с нанесенными методом СРС оксидными частицами, можно снизить количество оксидных активирующих спекание добавок до 5–10 % мас. при сохранении высокого уровня механических свойств;

6. Полученные в работе LPSSiC обладают высоким уровнем свойств, соизмеримым (по литературным данным) с таковым для SiC-материалов, полученных методами искрового плазменного спекания (SPS SiC) и горячего прессования (HPSiC).

3.13 Керамические материалы системы SiC–YAG, полученные искровым плазменным спеканием (SPS)

Плотные материалы на основе карбида кремния можно получить методами реакционного спекания, горячего прессования и жидкофазного спекания. Однако для высокотехнологичных агрегатов, использующих детали узлов трения, лопатки газотурбинного двигателя, футеровочные материалы, износостойкие подшипники и др. на основе карбида кремния, работающие при больших динамических нагрузках, необходимо применять материалы с максимальными прочностью и твердостью.

Целью данного раздела работы является получение материалов в системе SiC–YAG методом искрового плазменного спекания в установке SPS и определение их физико-механических характеристик.

Для изучения физико-механических характеристик композиционных материалов на основе карбида кремния выбраны составы, приведенные в таблице 34.

Таблица 34 – Составы исходных материалов

№ состава	Концентрация компонентов, % мас.	
	SiC	YAG
1	100	0
2	95	5
3	90	10

В работе использовали порошок α -SiC, марки «М 40», измельченный в струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм. Оксидные порошки Al_2O_3 и Y_2O_3 использовали в соотношении, соответствующем составу YAG.

Исходные порошки в необходимом соотношении (таблица 34) перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта в течение 20 ч., суспензию сушили. Порошок гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 100 мкм. Из готовой гранулированной шихты в установке SPS «model SPS–625» (спекание проводили в Нижегородском Гос-

ударственном университете им Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород) спекали образцы для исследования микроструктуры и изучения физико-механических свойств.

SPS установка создает в образце импульсы постоянного тока в диапазоне 3000–5000 А при условии воздействия низкого напряжения 5–15 В. Импульсы тока имеют длительность 3,3 мс. Скорость нагрева в SPS установке может достигать 1000 °С/мин, однако, для исследований в работе использовали скорость нагрева 100 °С/мин. Давление прессования в процессе SPS-спекания – 30 МПа, выдержка при конечной температуре – 1 мин.

Результаты РФА показали, что в процессе спекания образуются два основных соединения: α -SiC и $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (рисунок 111). Не прореагировавших индивидуальных оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3 не обнаружено.

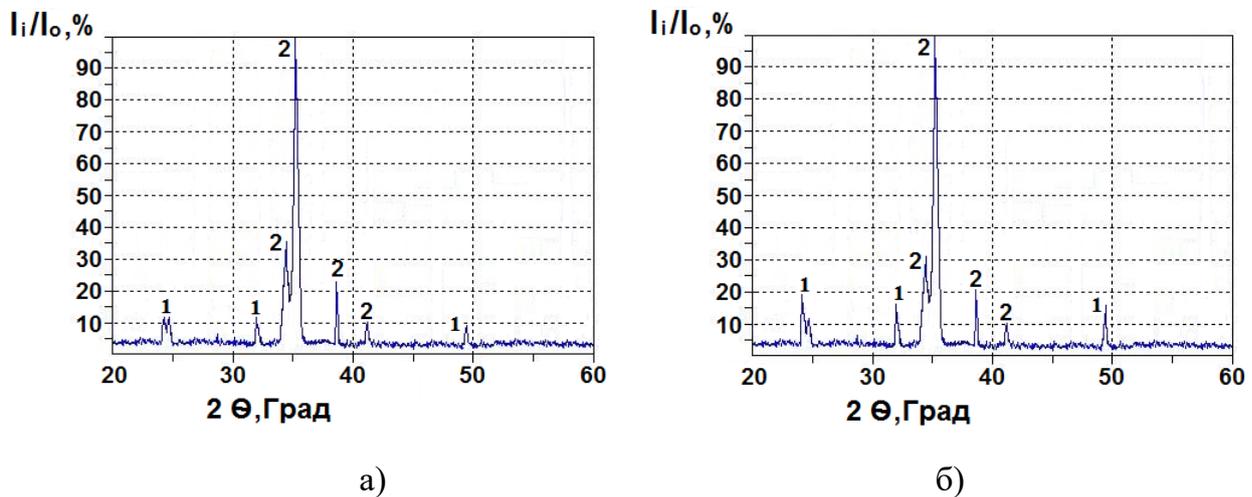


Рисунок 111 – Дифрактограммы спеченных методом SPS материалов в системе SiC–YAG при разных концентрациях оксидной добавки: а) 5 % мас.; б) 10 % мас.
1 – $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$; 2 – α -SiC;

Поскольку метод SPS совмещает спекание в импульсном поле и приложение давления при высокой температуре, можно предположить, что SiC-материалы будут спекаться при меньших температурах (на 50–100 °С ниже), чем при жидкофазном спекании. Температуру при SPS измеряли с помощью инфракрасного пирометра на внешней поверхности графитовой формы. Считается, что расхождение между температурой на поверхности формы и в центре спекаемого материала составляет 100–120 °С [467].

Поведение материала при спекании наиболее наглядно описывают графиками зависимости усадки от температуры спекания (рисунок 112). Температура спекания карбидокремниевых материалов по пирометру составляла 1830 °С (для состава 1), 1790 °С (для состава 2) и 1760 °С (для состава 3). Резкий подъем кривой усадки в интервале температур 1000–1200 °С

связан с приложением внешнего давления к графитовой форме. Рост усадки при 1300 °С (для составов 2 и 3) связан с активным процессом синтеза алюмоиттриевого граната из индивидуальных оксидов (рисунок 112). Рост кривой усадки для состава 1 (без спекающих добавок) связан, вероятно, с процессом контактного спекания карбидных частиц. Материал с малым содержанием оксидной добавки (5 % мас.) не спекается до высокой плотности (таблица 35) из-за недостатка жидкости. В этом случае уплотнение в процессе спекания не заканчивается при температурах 1650–1680 °С. Исходя из завершения роста кривой усадки, истинная температура спекания материала состава 1 – более 1950 °С, состава 2 – 1840 °С, состава 3 – 1800 °С.

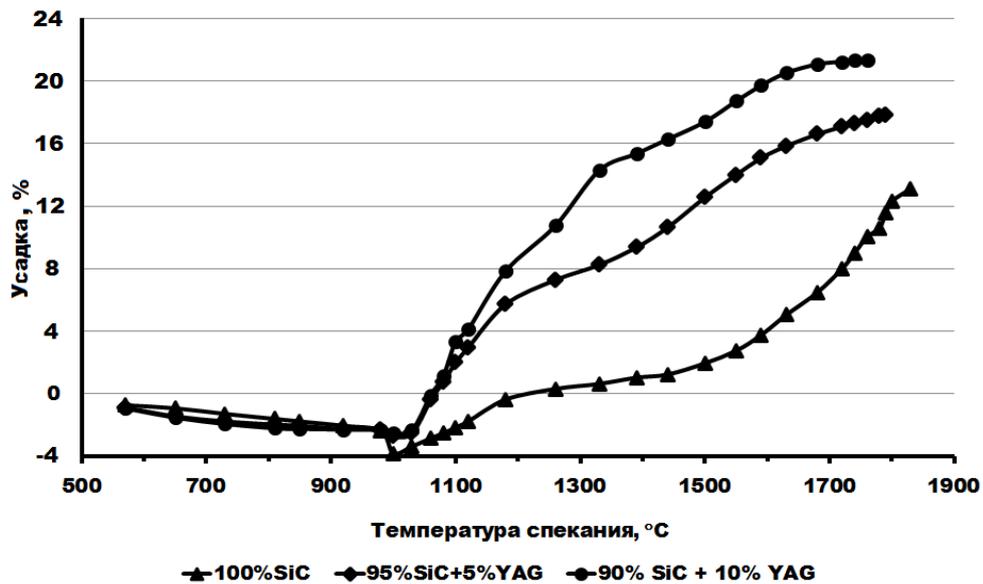


Рисунок 112 – Зависимости относительной усадки от температуры спеченных методом SPS материалов системы SiC–YAG

Физические характеристики спеченных образцов представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Значения плотности, пористости и размера зерен образцов на основе карбида кремния

№ состава	Концентрация компонентов, % мас.		Относит. плотность $\rho_{отн}$, %	Пористость $P \pm 0,3$, %	Размер пор, мкм		Размер зерен $d_{0,5}$, мкм
	SiC	YAG			P_{max}	P_{min}	
1	100	0	88,3	11,5	2,5	0,8	–
2	95	5	97,5	2,5	4,6	0,4	1,4
3	90	10	98,2	1,9	1,4	0,3	1,7

При использовании метода SPS удается достигнуть высокой плотности спеченных образцов $\rho_{отн} = 98,2$ % (для состава 3) при малом содержании оксидов (10 % мас.), что

объясняется низким испарением оксидов вследствие высокой скорости прохождения процесса. Высокая плотность материала состава 3 свидетельствует о полноте прохождения процесса спекания и высокой уплотняемости материала.

Плотность полученных SPS SiC-материалов без активирующих добавок составила $\rho_{\text{отн}} = 88,3 \%$, в то время как для аналогичных материалов, полученных методом жидкофазного спекания, относительная плотность не превышает 75 % от теоретической [51]. Этот факт свидетельствует о высокой эффективности SPS-метода. Повышение плотности материала состава 2 подтверждает правильность сформулированных в работе [391] принципов механизма жидкофазного спекания карбида кремния: уплотнение по твердофазному механизму, более полное уплотнение за счёт поворота и скольжения частиц SiC в жидком расплаве, взаимное растворение SiC в оксидном расплаве, массоперенос SiC из расплава в межзеренное пространство трех частиц карбида кремния.

Важным параметром при проектировании композиционных материалов является пористость, которая значительно влияет на механические свойства. При увеличении содержания оксидной добавки в составе композиционного материала пористость его падает (таблица 35). Также в таблице 35 приведены значения размеров зерен твердой фазы, полученные при исследовании структуры материала на электронном микроскопе. Для карбида кремния характерна низкая активность диффузионных процессов [270], поэтому рост зерен при свободном жидкофазном спекании незначителен (зерна SiC в 2,0–2,5 раза больше частиц исходных порошков, при условии небольшой высокотемпературной выдержке). При SPS спекании, в результате высокой скорости прохождения процесса массопереноса материала, темп роста зерен ниже.

С увеличением содержания оксидной добавки с 5 до 10 % мас. значение модуля упругости падает, из-за низкого $E_{\text{упр}}$ оксидов. При сравнении характеристик упругости материала, спеченного в установке SPS (состав 3) и стандартного жидкофазно-спеченного материала [378], последний уступает материалу, спеченному SPS-методом (таблица 36).

Таблица 36 – Механические свойства карбидокремниевых материалов, полученных методом SPS и свободного жидкофазного спекания

№ состава	Модуль упругости $E_{\text{упр}} \pm 10$, ГПа	Коэфф-т трещ-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Прочность $\sigma_{\text{изг}} \pm 15$, МПа	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,3$, ГПа
1	120	–	180	–
2	370	3,7	360	21,5
3	360	5,2	450	20,8

Важной характеристикой композиционных материалов является коэффициент трещиностойкости, который также зависит от пористости и при ее снижении значение K_{IC} возрастает (таблица 36).

Для материалов, полученных методом SPS, характерны высокие значения коэффициента трещиностойкости, вследствие получения плотных, мало дефектных материалов.

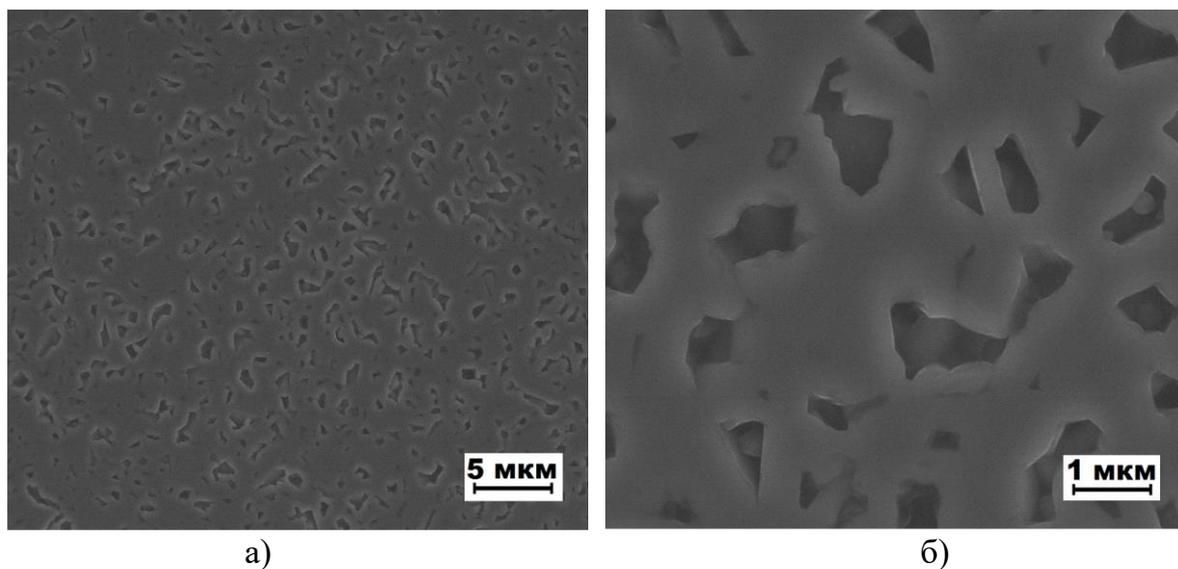
Прочность композиционных керамических материалов в системе SiC–YAG зависит от размера зерен карбида кремния и хорошей смачиваемости поверхности SiC-зерен межзеренной оксидной фазой. С увеличением количества оксидов уровень прочности материала повышается (таблица 36).

Немаловажным фактором, влияющим на значение твердости, является размер зерен карбида кремния. В материале, спеченном методом SPS, зерна карбида кремния меньше, что определяет низкий уровень твердости (таблица 36) по сравнению с LPSSiC-материалом, при одинаковом содержании оксидной добавки. Кроме структурных параметров твердость композиционного материала определяется аддитивным вкладом входящих в него фаз, так, с ростом содержания спекающей добавки, имеющей относительно низкую твердость, значения HV закономерно снижаются.

Микроструктура SiC-материалов характеризуется наличием зерен четкой огранки (рисунок 113), формы близкой к сферической (рисунок 114). Без введения спекающих добавок невозможно получить плотные керамические материалы на основе карбида кремния (рисунок 113). Сцепление частиц материала происходит за счет контактного спекания плотно упакованных частиц карбида кремния. Незначительный рост зерен карбида кремния при SPS-спекании говорит о действии диффузионных процессов еще до максимальной температуры, несмотря на высокую скорость спекания материала. Исходя из значений пористости (таблица 35) можно предположить, что для получения плотных SiC-материалов методом SPS необходимо применять спекающие добавки в количестве более 5 % мас.

По результатам исследований, проведенных в работах [468, 469] можно сделать следующие выводы:

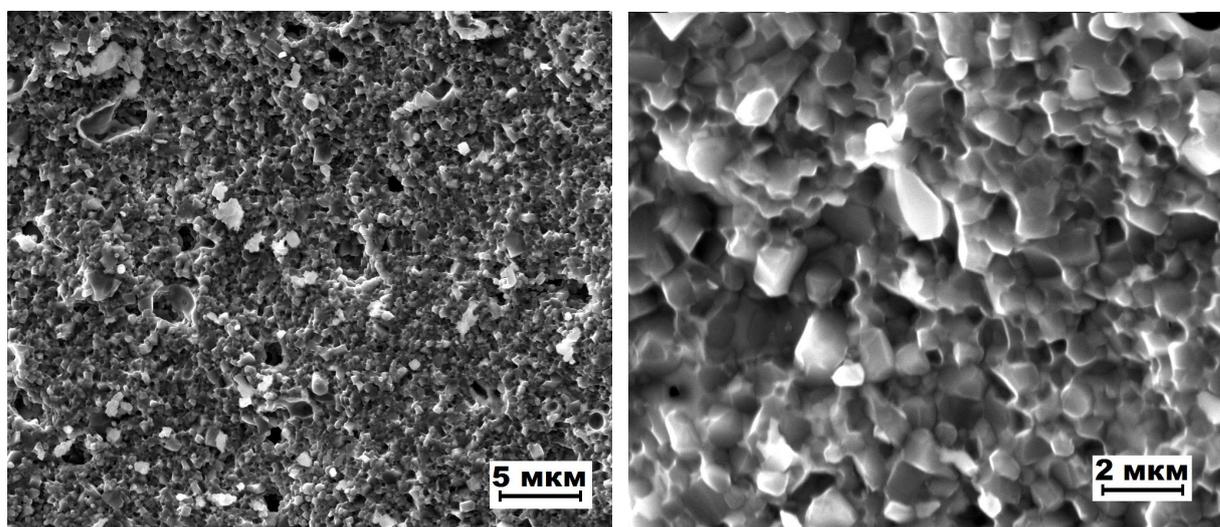
1. методом SPS получены материалы на основе карбида кремния с высоким уровнем физико-механических свойств: $\rho_{отн} = 98,2 \%$; $\Pi = 1,9 \pm 0,3 \%$; $K_{IC} = 5,2 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $\sigma_{изг} = 450 \pm 15 \text{ МПа}$; $HV = 20,8 \pm 0,3 \text{ ГПа}$;



а)

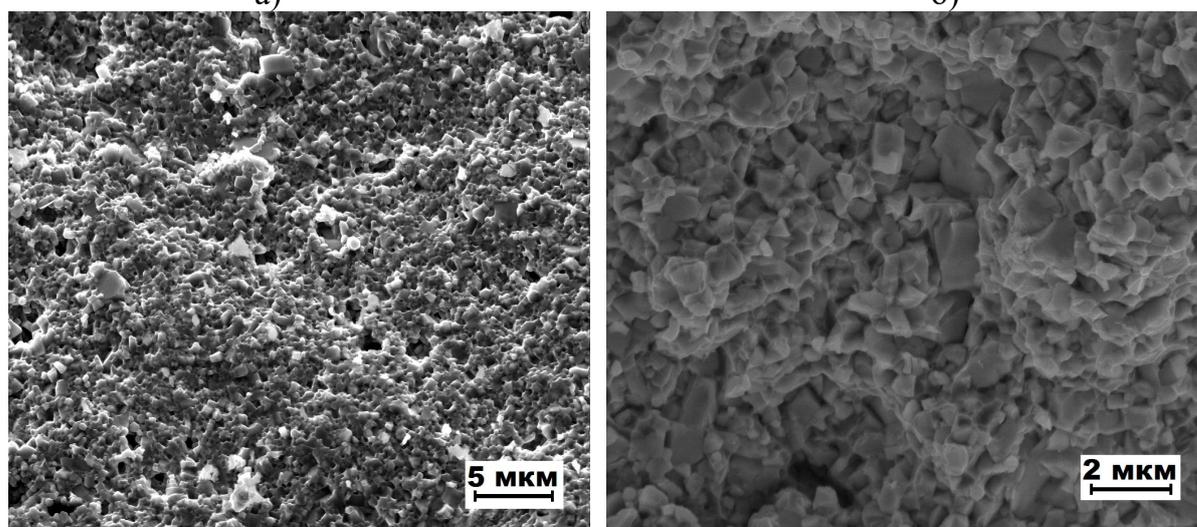
б)

Рисунок 113 – Микроструктуры спеченных методом SPS SiC-материалов без оксидных добавок. Увеличение 2000* (а); 10000* (б)



а)

б)



в)

г)

Рисунок 114 – Фрактограммы, спеченных методом SPS материалов в системе SiC–YAG. 5 % мас. оксидных добавок (а, б); 10 % мас. оксидных добавок (в, г). Увеличение 2000* (а, в); 5000* (б, г)

2. при спекании в установке SPS материалов системы SiC–YAG температуру спекания можно снизить на 130 °С по сравнению с температурой спекания стандартного LPSSiC при сохранении высокого уровня механических свойств;

3. уровень свойств SiC-материалов, полученных методом SPS, несколько ниже свойств CPC SiC–MYA (полученных растворным смешиванием шихтовых компонентов с последующим жидкофазным спеканием). Вероятнее всего, из-за того, что высокая скорость спекания не позволяет оксидам равномерно распределиться между зернами SiC, заполнить все пустоты и получить плотный монолитный материал, обладающий высоким уровнем механических свойств.

3.14 Керамические материалы системы SiC–YAG, полученные методом горячего прессования

Рассмотренные выше в п. 3.7 LPSSiC-материалы с оксидной спекающей добавкой MYA обладают высоким уровнем физико-механических свойств, превышающим свойства стандартных LPSSiC с добавкой YAG. Разработанные материалы спекаются при температуре значительно ниже (1860 ± 10 °С) температуры спекания стандартных LPSSiC (1930 ± 10 °С). Однако, технология жидкофазного спекания материалов SiC+MYA имеет ряд сложностей [393, 394, 453]:

- большая усадка при спекании;
- сложность равномерного распределения оксидов (в эвтектическом соотношении) между частиц SiC при механическом перемешивании исходных компонентов.

Высокий уровень свойств получаемых материалов, а также возможность модифицирования структуры путем введения армирующих волокон, достигается методом горячего прессования [470–472].

При горячем прессовании образцов в системе β -SiC–MeO, где оксиды способствуют $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC фазовому переходу (п. 3.15), формируется «самоармирующая» структура материала [473–475]. Как показано выше, спекание α -SiC с оксидными добавками в установке горячего прессования приводит к образованию жидкой фазы, заполнению пространства между частицами до образования плотного материала. При высоком уровне содержания оксидов (≥ 10 % мас.) они заполняют поры, а излишек жидкого расплава выдавливается из спекаемого образца. Оксидный расплав прилипает к графитовой форме и разрушает образец.

В данном разделе диссертационной работы проведено исследование структуры и определены физико-механические свойства материалов системы SiC–YAG, полученных методом горячего прессования с малым количеством оксидной добавки (до 5 % мас.).

В качестве исходного порошка использовали α -SiC марки «М 40», измельченный в струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм. В качестве активирующих спекание добавок использовали порошки оксидов марки «Ч» размером: $\text{Al}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,0$ мкм и $\text{Y}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,2$ мкм. Оксиды в количестве 3 и 5 % мас. вводили в шихту в соотношении, соответствующем составу YAG. Перемешанные порошковые смеси SiC+YAG спекали в установке горячего прессования «Thermal Technology Inc. модель HP20–3560–20» (проводили в «Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН, г. Москва) [476, 477] в температурном интервале 1800–1900 °С в атмосфере Ar в течение 10 мин. при давлении прессования $P = 50$ МПа. На полученных образцах определяли физико-механические свойства. Зависимости плотности и пористости горячепрессованных материалов на основе карбида кремния в интервале температур 1800–1900 °С приведены на рисунках 115 и 116.

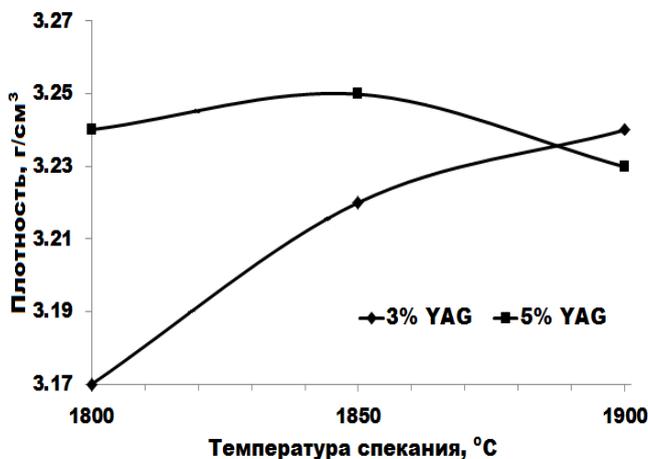


Рисунок 115 – Зависимости плотности SiC-материалов от температуры спекания

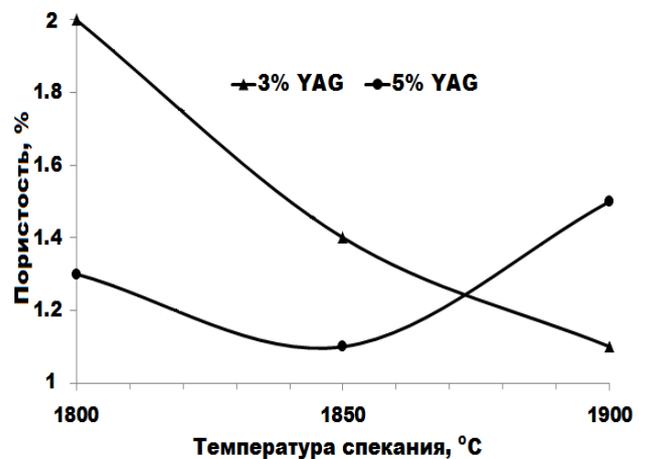


Рисунок 116 – Зависимости пористости SiC-материалов от температуры спекания

Плотность керамики возрастает с увеличением содержания оксидной фазы в составе спеченного материала и температуры спекания. Высокая плотность ($\rho = 3,25 \pm 0,01$ г/см³) достигнута у материала SiC+5 % YAG, спеченного при температуре 1850 °С, однако его пористость велика ($\Pi = 1,1 \pm 0,1$ %). Сравнивая спекаемость SiC-материалов с добавлением 3 % мас. и 5 % мас. YAG можно отметить, что относительная плотность последнего меньше ($\rho_{\text{отн}} = 99,1 \pm 0,1$ %), в то время как материал SiC+3 % YAG спекается до плотности $\rho_{\text{отн}} = 99,6 \pm 0,1$ % (рисунок 115). Вероятнее всего, это объясняется частичным выдавливанием

ем оксида из образца (п. 3.5) в процессе горячего прессования (при температуре 1900 °С). Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что для спекания SiC-материала методом горячего прессования достаточным является использование небольшого количества оксидов (до 5 % мас.). Минимальная пористость керамики получена на материале SiC+3 % YAG, спеченном при температуре 1900 °С ($P = 1,1 \pm 0,1$ %) (рисунок 116).

Модуль упругости зависит от дефектов структуры и от количества оксидных добавок, имеющих низкий модуль упругости. Максимальный модуль упругости наблюдается у материала SiC+3 % YAG – $E_{упр} = 430 \pm 20$ ГПа (рисунок 117), спеченного при температуре 1900 °С, при увеличении содержания оксидов $E_{упр}$ падает ($E_{упр} = 410 \pm 20$ ГПа) [476].

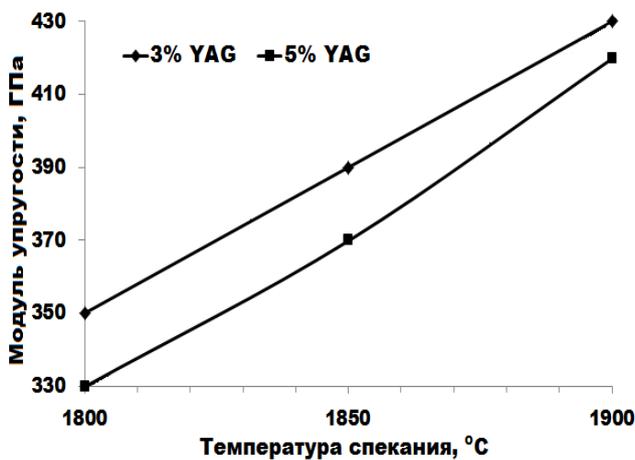


Рисунок 117 – Зависимости модуля упругости SiC-материалов от температуры спекания

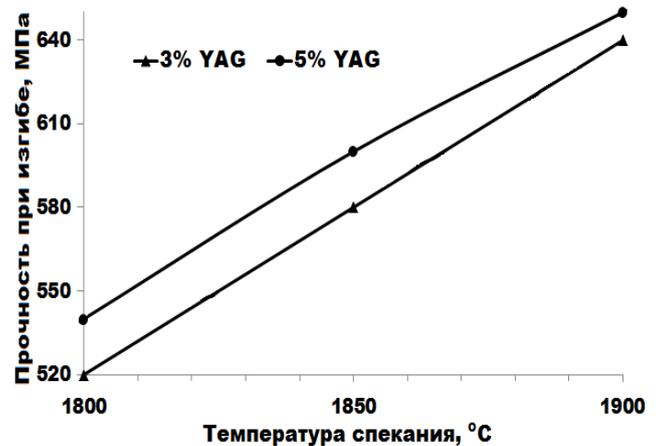


Рисунок 118 – Зависимости прочности при поперечном изгибе SiC-материалов от температуры спекания

Прочность при изгибе монотонно возрастает с увеличением содержания оксидов и температуры спекания (рисунок 118). Наибольшая прочность зафиксирована для материала, содержащего 5 % мас. YAG при температуре спекания 1900 °С – $\sigma_{изг} = 655 \pm 10$ МПа.

Прочность полученной в работе керамики выше прочности SiC-материалов, спеченных методом SPS [468]. Высокая скорость спекания в установке SPS не позволяет максимально уплотнить материалы и получить качественную высокоплотную SiC-керамику.

Коэффициент трещиностойкости при низкой температуре (≤ 1850 °С) выше у материалов с добавкой 3 % мас. YAG (рисунок 119), что объясняется их более высокой плотностью. Однако при повышении температуры (1900 °С) наблюдается рост значения коэффициента трещиностойкости материала SiC+5 % мас. YAG – $K_{IC} = 6,8 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}. Это связано с дополнительным упрочнением материала за счет контактного спекания частиц SiC друг к другу.

Твердость материалов при возрастании содержания оксидов снижается с $HV = 26,0 \pm 0,2$ ГПа до $HV = 25,6 \pm 0,2$ ГПа при температуре спекания $1900\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 120). Аналогичная зависимость проявляется и для жидкофазно-спеченных SiC-материалов [378].

Сравнивая свойства SiC-материалов, полученных жидкофазным спеканием с применением растворного метода перемешивания исходных компонентов – метод соосаждения из раствора солей (CPC, п. 3.11), искровым плазменным спеканием (SPS SiC, п. 3.13) и горячим прессованием (HPSiC) (таблица 37) [476], можно отметить, что LPSSiC-материалы (CPC) обладают свойствами, соизмеримыми, а по некоторым показателям и превышающими свойства HPSiC.

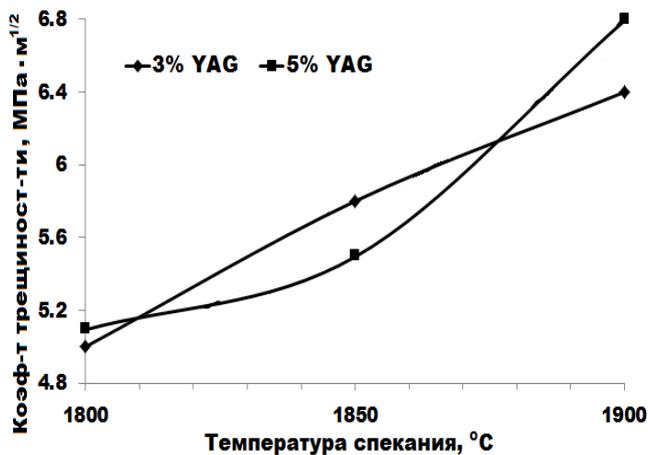


Рисунок 119 – Зависимости коэффициента трещиностойкости SiC-материалов от температуры спекания

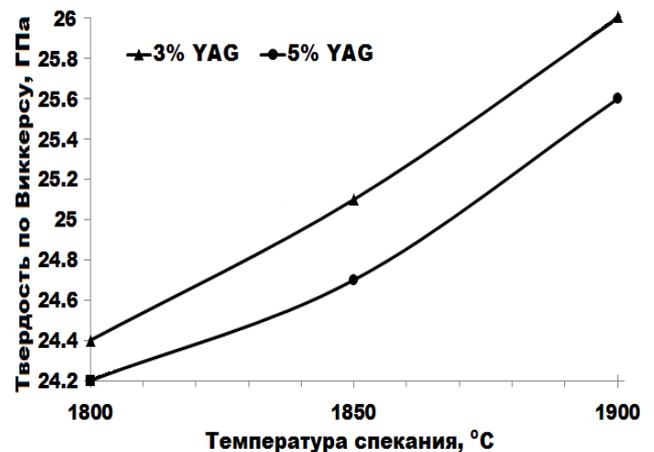


Рисунок 120 – Зависимости твердости по Виккерсу SiC-материалов от температуры спекания

Таблица 37 – Сравнительные свойства SiC-материалов, полученных разными методами

№ состава	Модуль упругости $E_{упр} \pm 20$, ГПа	Коэфф-т трещ-ти $K_{Ic} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Прочность $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
CPC 10% MYA	400	5,0	590	22,6
CPC 15% MYA	420	6,0	680	21,7
SPS SiC 10% YAG	360	5,2	450	20,8
HPSiC 3% YAG	430	6,4	640	26,0

Максимальные значения свойств выделены жирным

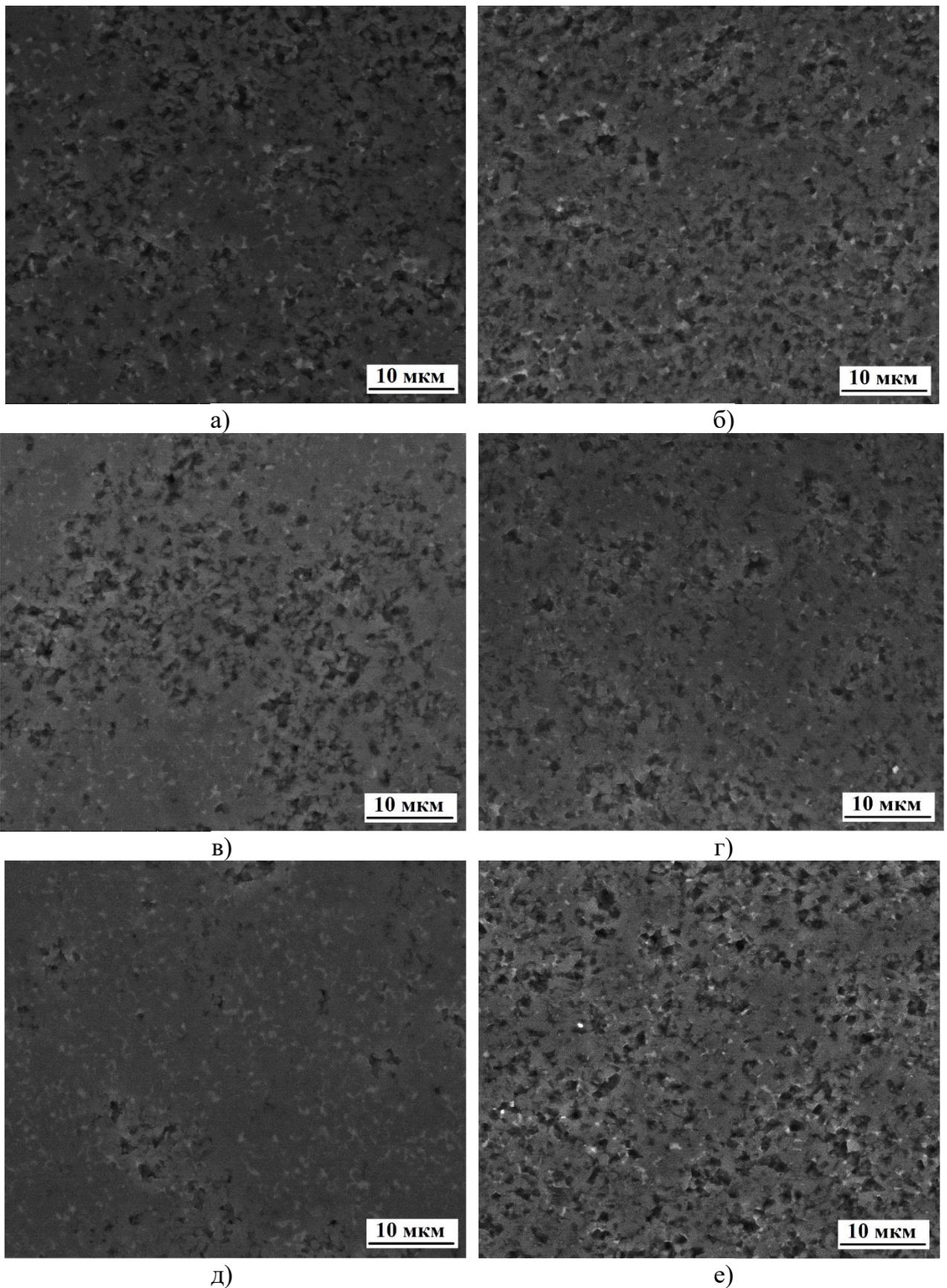


Рисунок 121 – Микроструктура горячепрессованных SiC-материалов с добавкой оксидов: а) 3 % мас. YAG и б) 5 % мас. YAG ($T_{\text{сп.}} = 1750\text{ °C}$); в) 3 % мас. YAG и г) 5 % мас. YAG ($T_{\text{сп.}} = 1800\text{ °C}$); д) 3 % мас. YAG и е) 5 % мас. YAG ($T_{\text{сп.}} = 1850\text{ °C}$)

Исследование структуры спеченных SiC-материалов показало, что оксидная фаза равномерно распределена в межзеренном пространстве (рисунок 121). Однако при высокой температуре процесса горячего прессования (1850 °C) интенсивное испарение оксидов, в результате их взаимодействия с карбидом кремния, приводит к значительной пористости материала ($\Pi = 2,0 \pm 0,1$ %). Слабое контактное взаимодействие в обедненной оксидной фазой области SiC-материала приводит к выкрашиванию зерен карбида кремния с поверхности образца (рисунок 121,е).

Трещины в материале распространяются преимущественно по интеркристаллитному механизму (рисунок 122), с единичными разрушениями зерен по транскристаллитному механизму. Последнее объясняется тем, что в материале с небольшим содержанием оксидных добавок (≤ 5 % мас.), в местах спекания двух частиц карбида кремния без слоя оксидов, трещина, доходя до частиц SiC, может проходить сквозь них разрушая частицы, теряя энергию и повышая, тем самым, уровень K_{IC} . Аналогичный характер разрушения характерен для твердофазно-спеченных SiC-материалов с добавкой бора и углерода [380].

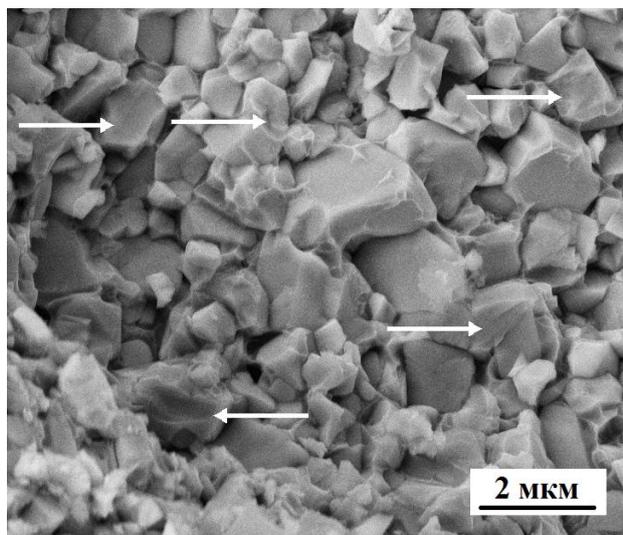


Рисунок 122 – Фрактограмма горячепрессованного при температуре 1850 °C SiC-материала с добавкой 3 % мас. YAG. Стрелками отмечены места транскристаллитного разрушения зерен

Исходя из результатов спекания SiC-материалов методом горячего прессования [476] можно сделать следующие выводы:

1. Полученные материалы обладают высоким уровнем физико-механических свойств: $\rho = 3,24 \pm 0,01$ г/см³; $\Pi = 1,1 \pm 0,1$ %; $\sigma_{изг} = 640 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 6,4 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $E_{упр} = 410 \pm 20$ ГПа; $HV = 26,0 \pm 0,2$ ГПа (для материала SiC + 3 % YAG, спеченного при температуре 1900 °C);
2. Спекание SiC-материалов методом горячего прессования осуществляется при использовании небольшого количества оксидов (≤ 5 % мас.);

3. Свойства SiC-материалов, полученных горячим прессованием, ниже свойств LPSSiC-керамики, полученной с применением растворного метода перемешивания исходных компонентов (метод соосаждения из раствора солей).

Результаты испытаний подтверждены Актом испытаний керамических материалов на основе SiC и Si₃N₄, включающим Протокол «Определение физико-механических свойств при испытаниях горячепрессованных карбидокремниевых материалов» (Приложение А).

3.15 Методы повышения живучести конструкционных материалов

К изделиям, работающим в экстремальных условиях динамических нагрузок, предъявляются более строгие требования по сравнению со стандартными жидкофазно-спеченными материалами. В частности, керамика, предназначенная для изготовления бронеэлементов, должна быть высокотвердой, прочной и легкой, но, самое главное обладать высокой вязкостью разрушения. Повышение уровня последнего показателя напрямую влияет на увеличение живучести броневой плитки при попадании пули (осколка снаряда). Среди предприятий-разработчиков броневых конструкций (бронезилеты, бронепанели, бронешиты и др.) в последнее время проводится большая работа, по оценке критериев живучести керамики. Независимо от важности таких свойств, как твердость и прочность, которые, несомненно, влияют на качество и повышение эксплуатационных свойств керамики, главной характеристикой живучести является коэффициент трещиностойкости (вязкость разрушения) [478–482], повышение которого определяет уровень работоспособности керамики после динамических воздействий поражающих элементов, либо динамических условий эксплуатации.

Основным методом повышения вязкости разрушения керамики является армирование её высокопрочными волокнистыми материалами, сходными с матрицей по структуре, типу связи и обладающими высокими показателями прочностью. Исходя из этого, можно сформулировать главные способы повышения вязкости разрушения керамических материалов на основе карбида кремния:

- 1) эффект самоармирования структуры материала:
 - введение в состав LPSSiC-материала частиц α -Si₃N₄;
 - введение в состав LPSSiC-материала частиц β -SiC;
- 2) армирование структуры материала нитевидными кристаллами SiC_w и Si₃N_{4w};
- 3) армирование структуры материала волокнами SiC_f и C_f.

В данной диссертационной работе будет рассмотрено влияние армирования структуры, путем введения в состав LPSSiC-материала частиц β -SiC и нитевидных кристаллов SiC, а также введения SiC_f в состав SiSiC-материала, на его показатели вязкости разрушения и другие механические свойства керамики.

3.15.1 Эффект самоармирования структуры

Микроструктуру жидкофазно-спеченного SiC можно модифицировать путем $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода [255, 483–485], при использовании в качестве исходного сырья порошок β -SiC или смесь порошков α -SiC + β -SiC, в результате чего формируется структура, включающая или состоящая из вытянутых α -SiC зерен. Показатели прочности и вязкости разрушения LPSSiC-материалов с добавкой порошка β -SiC приведены в работах [486–488], однако, всесторонне эти материалы не изучены.

Целью данного раздела работы является повышение вязкости разрушения и анализ структуры материалов на основе SiC, полученных методом жидкофазного спекания.

В работе использовали порошки α -SiC $d_{0,5} = 0,85$ мкм (ОАО «ВАЗ»), измельченный в струйной мельнице, β -SiC $d_{0,5} = 0,27$ мкм (фирмы «H.C. Starck», г. Берлин, Германия), а также Y_2O_3 $d_{0,5} = 1,2$ мкм марки «Ч» и Al_2O_3 $d_{0,5} = 1,0$ мкм марки «ОСЧ», применяемые в качестве добавок, образующих на стадии спекания YAG. Порошки 90 % мас. α -SiC + 4,3 % мас. Y_2O_3 + 5,7 % мас. Al_2O_3 (состав А) и 85 % мас. α -SiC + 4,3 % мас. Y_2O_3 + 5,7 % мас. Al_2O_3 (состав Б) перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч., в среде этилового спирта. В порошок состава Б добавляли 5 % мас. β -SiC и перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч. в среде этилового спирта. Порошки 85 % мас. β -SiC + 4,3 % мас. Y_2O_3 + 5,7 % мас. Al_2O_3 (состав В) и 90 % мас. β -SiC + 4,3 % мас. Y_2O_3 + 5,7 % мас. Al_2O_3 (состав Г) перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч., в среде этилового спирта, с последующим добавлением в порошок состава В 5 % мас. α -SiC и перемешиванием в течение ещё 10 ч. После сушки суспензии порошков пластифицировали 2 % раствором органического связующего и гранулировали протиркой через сито с размером ячейки 100 мкм. Методом полусухого формования прессовали образцы при давлении 100 МПа, которые спекали в вакуумной печи при температуре 1930 ± 10 °С в атмосфере Ar с высокотемпературными выдержками 1, 2, 4, 8 ч. Составы материалов, применяемых для получения жидкофазно-спеченного SiC, приведены в таблице 38.

Максимальную плотность зафиксировали у материалов без добавления α -SiC при высокотемпературной выдержке 1 ч. С увеличением выдержки наблюдали рост зерен карбида кремния, приводящий к образованию пор в местах контакта SiC-частиц, что снижает общую плотность материала.

Как отмечалось в работах [489, 490], с ростом времени выдержки при конечной температуре возрастает потеря массы за счет образования летучих компонентов (CO ,

SiO, Al₂O, YO) при взаимодействии SiC с оксидами в соответствии с реакцией (43), что также приводит к снижению плотности материала.

Таблица 38 – Состав и плотность образцов LPSSiC-материалов

№ состава	Содержание компонентов, % мас.			Выдержка при спекании, час	Относительная плотность $\rho_{отн}$, %
	α -SiC	β -SiC	YAG		
A1	90	–	10	1	98,9
A2				2	97,9
A4				4	96,0
A8				8	94,6
B1	85	5	10	1	98,9
B2				2	98,0
B4				4	96,2
B8				8	94,8
B1	5	85	10	1	99,1
B2				2	98,3
B4				4	96,7
B8				8	95,2
Г1	–	90	10	1	99,3
Г2				2	98,6
Г4				4	97,0
Г8				8	95,6

Микроструктура исследуемых образцов состава А (без добавления порошка β -SiC) представлена однородными SiC-зернами правильной огранки, преимущественно 6H-SiC политипа (рисунок 123,а). С увеличением времени выдержки до 4 ч. наблюдали заметный рост частиц карбида кремния (рисунок 123,б,в). При 8 ч. выдержке SiC-материала наблюдали рост зерен в 15–20 раз по сравнению с исходными частицами SiC (рисунок 123,г). При изучении фазового состава материала обнаружено наличие 4H-SiC политипа вместе с политипом 6H-SiC.

Добавление в исходную шихту небольшого количества β -SiC (состав Б) приводит при температуре > 1600 °С к активизации роста вытянутых зерен α -SiC (рисунок 124). Рост таких зерен осуществляется за счет $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода карбида кремния. Наличие порошка α -SiC в исходной шихте увеличивает скорость $\beta \rightarrow \alpha$ перехода, который полностью завершается при спекании с 4 ч. выдержкой. При минимальной выдержке (1 ч.) процесс $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода практически не осуществляется, в спеченном материале присутствуют политипы 6H-SiC и 3C-SiC. С возрастанием времени выдержки до 4 ч. (рисунок 124,в) карбид кремния 3C-политипа переходит в 6H-SiC политип гексагональный

модификации. Увеличение пористости связано с недостаточной смачиваемостью карбида кремния жидкой фазой в местах контакта вытянутых зерен SiC с округлыми зернами. Увеличение времени выдержки до 8 ч. приводит к росту вытянутых зерен α -SiC (рисунок 124,г), за счет $\beta \rightarrow \alpha$ перехода, до размера $l/d = 3 \div 5$. Длина зерен SiC после 8 ч. выдержки достигла 60 мкм. Анализ структуры состава Б8 показал образование 4Н- и 6Н-SiC политипов, причем $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход способствует сначала образованию зерен SiC с 4Н политипом, которые с возрастанием времени выдержки переходят в зерна SiC с 6Н политипом гексагональной модификации.

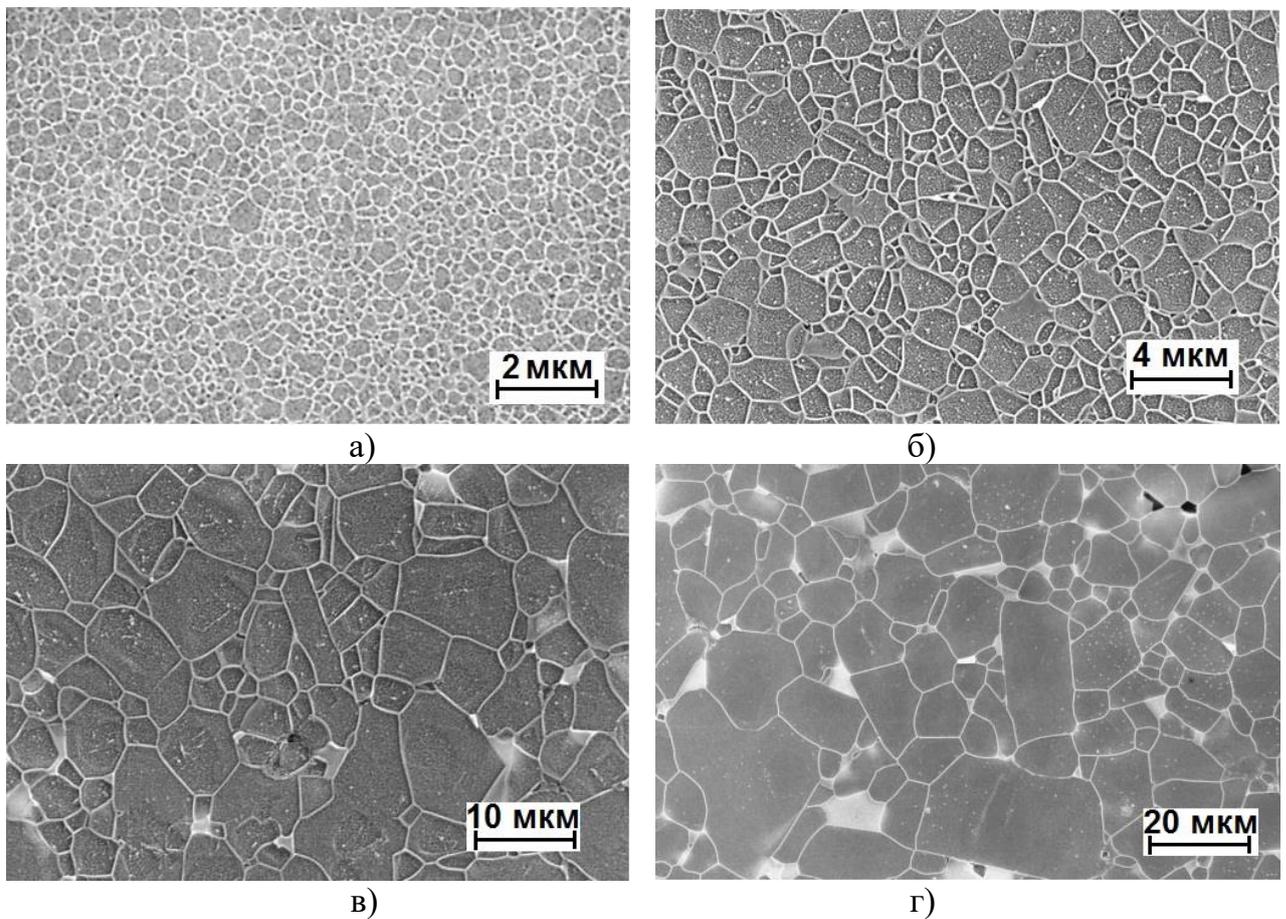


Рисунок 123 – Микроструктуры спеченных SiC-материалов состава 90 % мас. α -SiC + 10 % мас. YAG, при разных высокотемпературных выдержках: а) 1 ч.; б) 2 ч.; в) 4 ч.; г) 8 ч.

При большом содержании β -SiC (85 % мас.) в исходной шихте (рисунок 125) $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход осуществляется полностью при 8 ч. выдержке. Уже при 4 ч. высокотемпературной выдержке часть зерен с 4Н-SiC трансформируются в зерна SiC с 6Н политипом. Присутствие небольшого количества исходных частиц α -SiC ускоряет

$\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход при спекании и способствует более быстрому росту α -SiC зерен, что также подтверждено результатами работы [491].

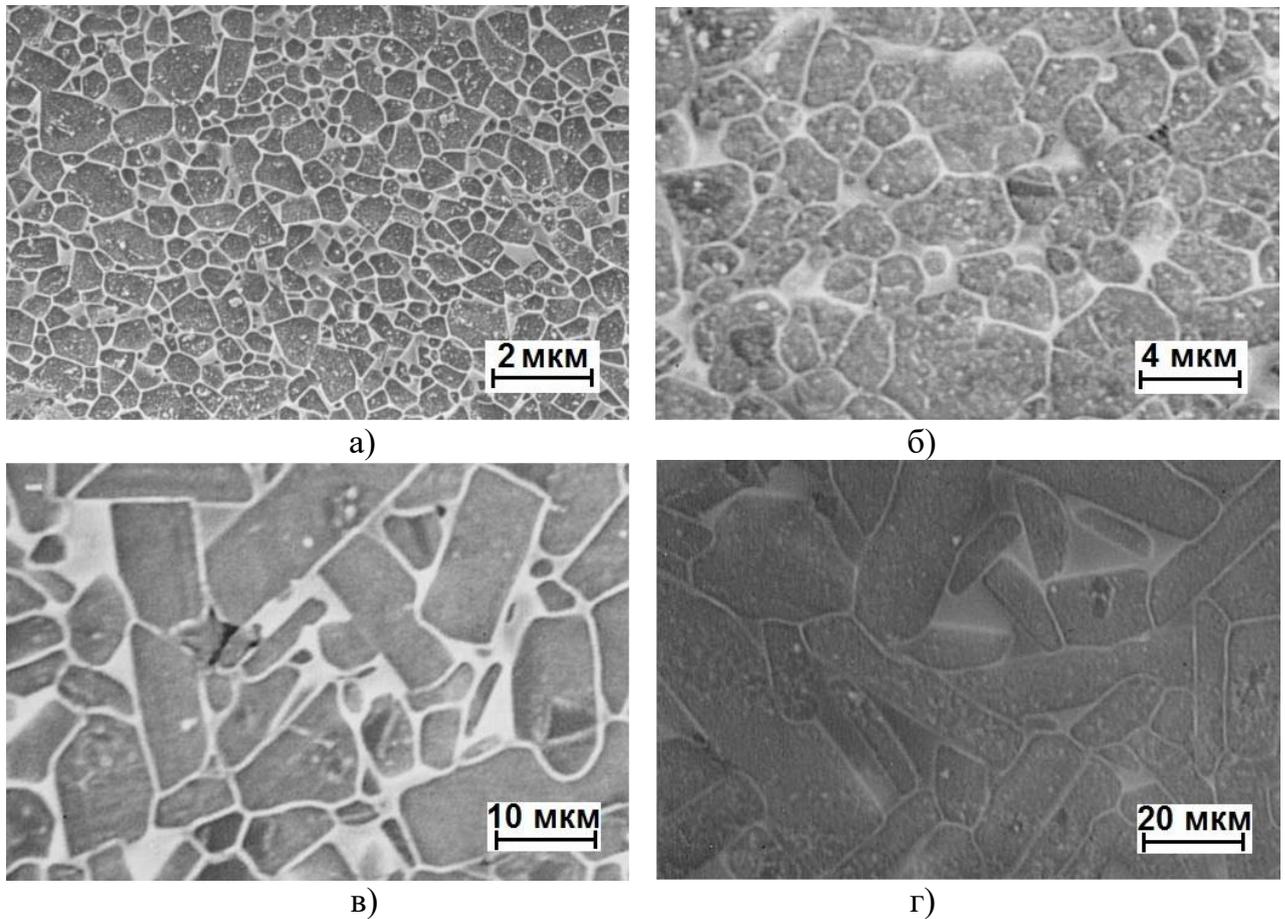


Рисунок 124 – Микроструктуры спеченных SiC-материалов состава 85 % мас. α -SiC + 5 % мас. β -SiC + 10 % мас. YAG, при разных высокотемпературных выдержках: а) 1 ч.; б) 2 ч.; в) 4 ч.; г) 8 ч.

В материале без добавления порошка α -SiC (рисунок 126) процесс $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода идет немного медленнее. Фазовый состав полученных материалов представлен в таблице 39. Полный переход кубической 3C-SiC модификации в гексагональную 4H- и 6H-SiC осуществляется при 8 ч. высокотемпературной выдержке в процессе спекания, что подтверждено результатами, полученными ранее в работе [252]. Длина зерен SiC после 8 ч. выдержки при спекании достигла 80 мкм (рисунок 126,г).

Разница в размере исходных частиц карбида кремния приводит в процессе спекания к переосаждению и кристаллизации через жидкую фазу, что доказывает возможность развития эффекта армирования структуры без $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода. Так в работе [492] наблюдается эффект армирования структуры SiC-материала на основе субмикронного α -SiC порошка с добавлением крупных зерен α -SiC.

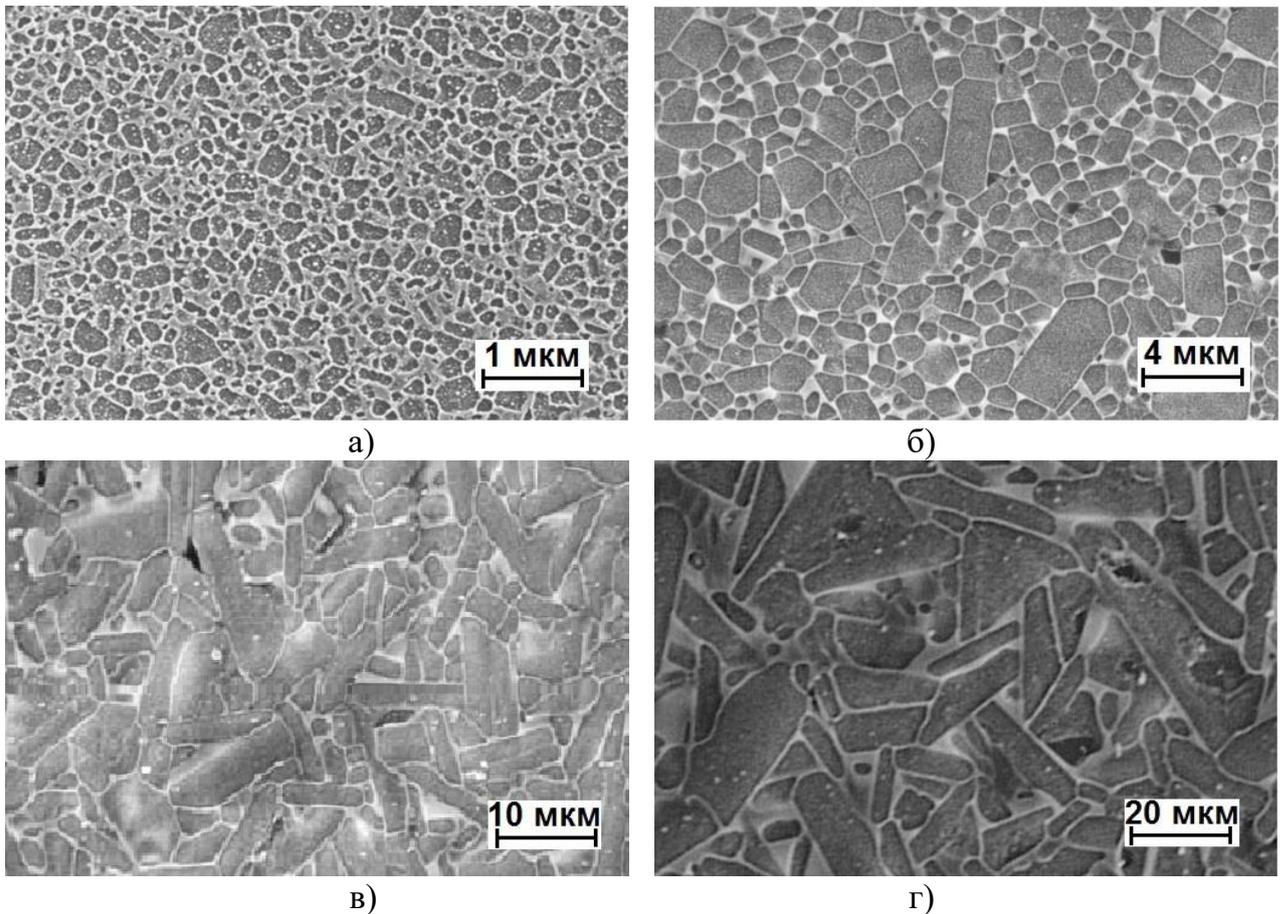


Рисунок 125 – Микроструктуры спеченных SiC-материалов состава 5 % мас. α -SiC + 85 % мас. β -SiC + 10 % мас. YAG, при разных высокотемпературных выдержках: а) 1 ч.; б) 2 ч.; в) 4 ч.; г) 8 ч.

Основными причинами роста зерен SiC являются $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход (при температуре > 1600 °C [493]) и выдержка при конечной температуре, при которой наиболее стабильным является гексагональный α -SiC [494]. Скорость роста SiC-зерен определяется временем высокотемпературной выдержки и количеством оксидов. Как показано в работе [495], уплотнение материала в системе SiC–MeO осуществляется путем поворота SiC-зерен и их скольжения по границам друг друга в местах контакта с жидкой фазой. Пленка SiO₂ в поверхностных слоях SiC при спекании взаимодействует с оксидной добавкой, образуя сложные оксиды типа (Al, Si)₂O₃, Y₂SiO₃ и их комплексные соединения [496] с меньшими температурами эвтектики по сравнению с температурой плавления YAG. Это облегчает уплотнение SiC-материала при высокой температуре и способствует при длительной выдержке более быстрому $\beta \rightarrow \alpha$ фазовому переходу SiC.

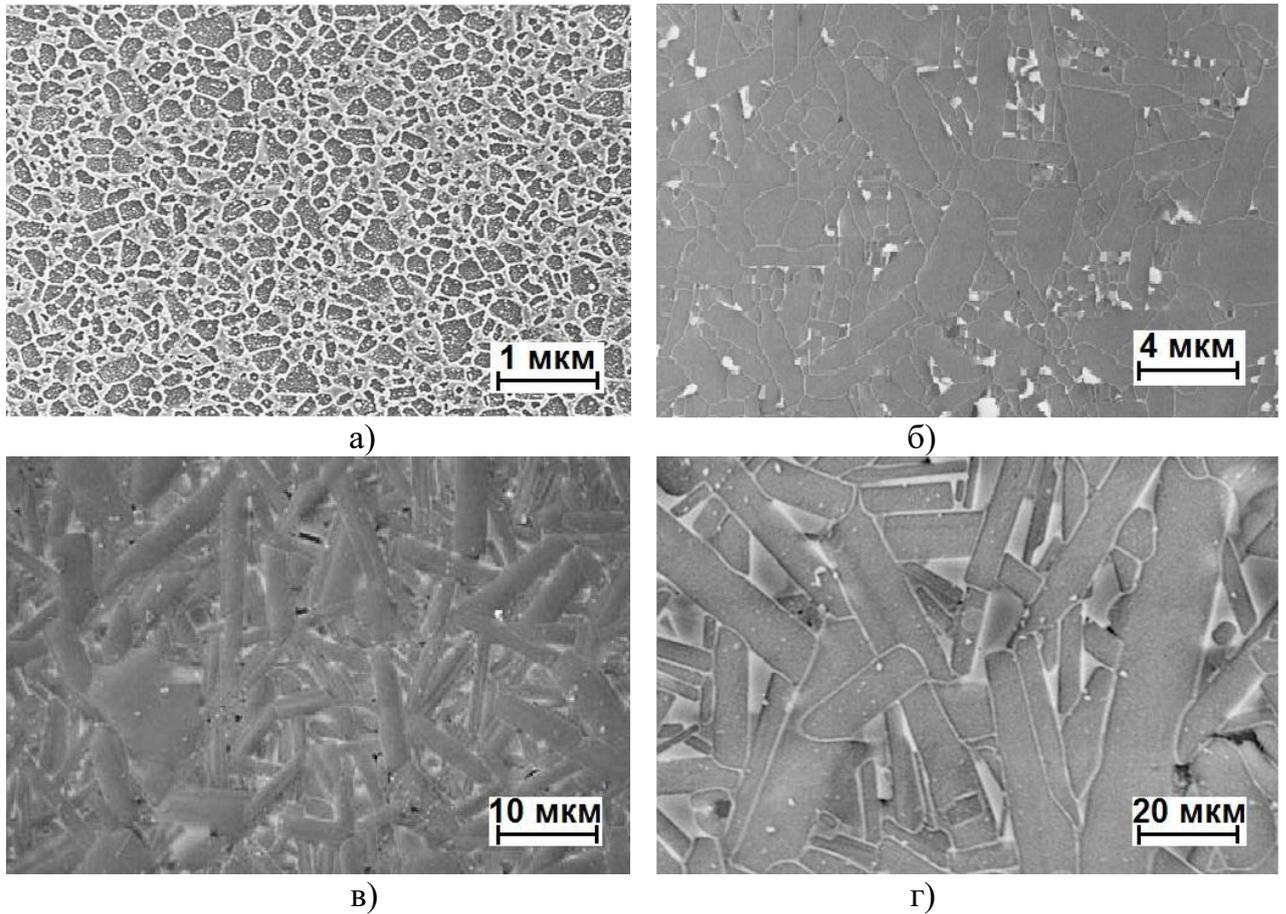


Рисунок 126 – Микроструктуры спеченных SiC-материалов состава 90 % мас. β -SiC + 10 % мас. YAG, при разных высокотемпературных выдержках: а) 1 ч.; б) 2 ч.; в) 4 ч.; г) 8 ч.

Таблица 39 – Фазовый состав жидкофазно-спеченных SiC материалов

№ состава	Политип карбида кремния			Оксидная фаза YAG
	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	
A1	–	+	–	+
A2	–	+	–	+
A4	–	+	–	+
A8	–	+	+	+
B1	+	+	–	+
B2	+	+	–	+
B4	+	+	–	+
B8	–	+	+	+
B1	+	+	–	+
B2	+	+	–	+
B4	+	+	+	+
B8	–	+	+	+
Г1	+	–	–	+
Г2	+	+	–	+
Г4	+	+	–	+
Г8	–	+	+	+

Подавление $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода карбида кремния приводит к формированию структуры из однородных мелких зерен в основном правильной формы, даже при длительной высокотемпературной выдержке. В работах [102, 411] $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход SiC подавляется введением стабильной оксинитридной силикатной спекающей добавки, благодаря которой зерна SiC незначительно увеличиваются в размере, оставаясь преимущественно округлой формы.

Структура исследуемого материала сильно влияет на механические свойства. Высокая прочность зафиксирована у материала с равноосными зёрнами, преимущественно округлой формы, при небольшой высокотемпературной выдержке. Прочность материалов состава А с крупнозернистой структурой (при возрастании времени выдержки до 8 ч.) уменьшается. Прочность также напрямую зависит от плотности материалов. С увеличением времени высокотемпературной выдержки интенсифицируется испарение летучих компонентов при взаимодействии карбида кремния с оксидами, что приводит к увеличению пористости и уменьшению предела прочности при изгибе. В структуре, характеризующейся наличием вытянутых зерен, затруднено смачивание оксидным расплавом, что приводит к образованию межзеренных пустот (пор) и снижению уровня прочности. Минимальная прочность зафиксирована у материала (состава Г8), не содержащего исходных частиц α -SiC (таблица 40), структура которого состоит из вытянутых, преимущественно пластинчатых зерен (рисунок 127).

Таблица 40 – Механические свойства жидкофазно-спеченных SiC-материалов

№ состава	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Вязкость разрушения K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
А1	480 ± 20	4,0 ± 0,2
А2	470 ± 20	4,2 ± 0,2
А4	445 ± 20	4,6 ± 0,2
А8	405 ± 20	5,0 ± 0,3
Б1	485 ± 20	4,0 ± 0,2
Б2	460 ± 25	4,4 ± 0,2
Б4	420 ± 30	4,9 ± 0,3
Б8	395 ± 30	5,3 ± 0,3
В1	505 ± 20	4,5 ± 0,2
В2	470 ± 25	4,8 ± 0,2
В4	420 ± 30	5,4 ± 0,3
В8	380 ± 30	6,0 ± 0,3
Г1	515 ± 20	4,8 ± 0,2
Г2	475 ± 25	4,9 ± 0,2
Г4	405 ± 30	5,6 ± 0,3
Г8	365 ± 30	6,4 ± 0,3

У данных материалов вязкость разрушения имеет обратную зависимость прочности (таблица 40). В работе [497] показано, что керамика на основе SiC с добавками бора и углерода испытывает транскристаллитный характер разрушения, в то время как жидкофазно-спеченные SiC-материалы с добавками YAG, по данным работы [12] испытывают интеркристаллитный характер разрушения, который определяется прочностью связи жидкой фазы с SiC и зависит от разницы коэффициентов линейного термического расширения оксидов и карбида кремния. Материалы с крупными зёрнами могут разрушаться по транскристаллитному механизму [498], что подтверждено в данной работе при изучении микроструктуры материала с преимущественно пластинчатыми зёрнами (рисунок 128).

Материал без добавления частиц β -SiC (состав А4) имеет низкие значения вязкости разрушения, длина трещины достигает $L = 155$ мкм (рисунок 128,а). Возникающая трещина скользит по поверхности округлых зёрен. При попадании на вытянутое зерно трещина огибает его, либо проходит сквозь его, разрушая зерно, теряя, тем самым, свою энергию.

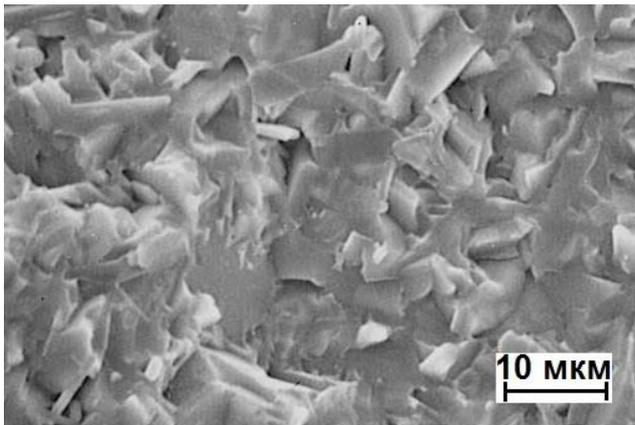


Рисунок 127 – Микроструктура излома SiC-материала: 90 % мас. β -SiC + 10 % мас. YAG, спеченного при 4 ч. высокотемпературной выдержке

Крупные поры также снижают скорость распространения трещин. Для состава Г8 (рисунок 128,б) характерны самые высокие показатели вязкости разрушения $K_{IC} = 6,4 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2} (длина трещины минимальна $L = 108$ мкм).

Видоизменяя структуру SiC-материалов путем $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода, при повышении времени высокотемпературной выдержки, можно получать материалы с различным комплексом механических свойств.

Метод «самоармирования» наиболее простой из методов армирования материалов. Он позволяет формировать структуру и конечные свойства изделий, получая материалы, работающие в тех или иных эксплуатационных условиях. В данной диссертационной работе путем модификации структуры ($\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода карбида кремния), получен LPSSiC-материал с высокой вязкостью разрушения $K_{IC} = 6,4 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} [498].

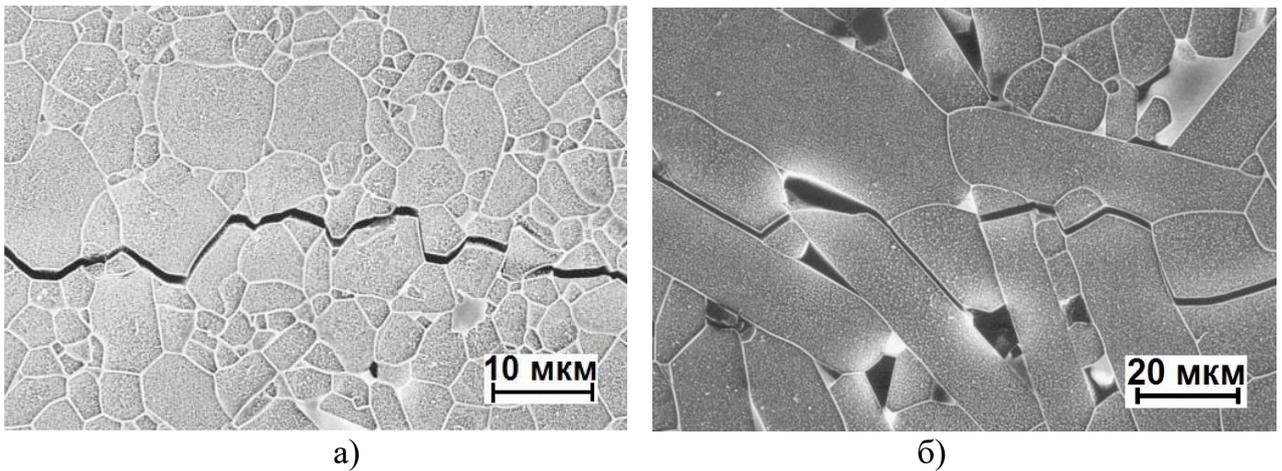


Рисунок 128 – Распространение трещины в спеченных SiC-материалах:
 а) 90 % мас. α -SiC + 10 % мас. YAG, выдержка 4 ч.;
 б) 90 % мас. β -SiC + 10 % мас. YAG, выдержка 8 ч.

3.15.2 Армирование структуры SiC-материала нитевидными кристаллами

Одним из наиболее распространенных методов повышения вязкости разрушения композиционных материалов является армирование их нитевидными кристаллами карбида кремния (SiC_w). Композиционные материалы SiC– SiC_w , Al_2O_3 – SiC_w и др., полученные горячим прессованием, с содержанием до 20 % об. нитевидных кристаллов, обладают высокими уровнями прочности при изгибе и вязкости разрушения [499–501]. В отличие от свободного жидкофазного спекания, приложение давления в процессе горячего прессования способствует облегчению уплотнения частиц материала и получению однородной керамики. Введение SiC_w в состав LPSSiC затрудняет его уплотнение. Оптимальным является до 5 % SiC_w , что не сильно повлияет на уплотняемость LPSSiC-материала, но способствует увеличению вязкости разрушения.

В работе использовали порошки α -SiC марки «М 40», измельченный в струйной мельнице до размера $d_{0,5} = 0,85$ мкм и Y_2O_3 , Al_2O_3 (размером $d_{0,5} = 1,2$ и $1,0$ мкм, соответственно). Оксиды применяли в качестве добавок в соотношении, образующем на стадии спекания YAG. Нитевидные кристаллы SiC_w (Япония) размером $d = 0,5$ – 2 мкм и $l = 5$ – 20 мкм (рисунок 129). Порошки 85 % мас. α -SiC + 5,7 % мас. Al_2O_3 + 4,3 % мас. Y_2O_3 перемешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч. в среде этилового спирта. В шихтовую композицию добавляли 3 % об. (состав 1) и 5 % об. (состав 2) SiC_w . Шихтовые смеси перемешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч. в среде этилового спирта. Суспензии сушили, порошки пластифицировали 3 % раствором органического связующего и гранулировали. Методом полусухого формования прессовали образцы при давлении 80 МПа. Спекание прово-

дили при температуре 1930 ± 10 °C в атмосфере Ar в течение 1 ч. На спеченных образцах определяли физико-механические свойства (таблица 41).

Таблица 41 – Свойства LPSSiC-материалов с добавкой нитевидных кристаллов SiC_w

№ состава	$\rho_{отн} \pm 0,1, \%$	$P_{откр} \pm 0,1, \%$	$E_{упр} \pm 20,$ ГПа	$\sigma_{изг} \pm 10,$ МПа	$K_{IC} \pm 0,2,$ МПа·м ^{1/2}	$HV \pm 0,2,$ ГПа
1	98,1	1,8	350	460	4,7	20,2
2	97,8	2,2	330	450	4,9	19,9

При введении в состав LPSSiC-материала нитевидных кристаллов уровень физико-механических свойств (плотность, модуль упругости, прочность при изгибе и твердость по Виккерсу) снижается, в то время как уровень K_{IC} возрастает. Причем, как показано в работе [502], с увеличением содержания армирующих компонентов пористость LPSSiC-материала повышается, снижая уровень его механических свойств ($\sigma_{изг}$, HV). С увеличением содержания SiC_w в составе материала уровень его K_{IC} возрастает до оптимального значения (при 5 % об. SiC_w), после чего определяющим фактором свойств является рост пористости. Сравнивая свойства стандартного LPSSiC и материала с добавкой SiC_w (рисунок 130), можно проследить корреляцию роста вязкости разрушения материала и содержания армирующих компонентов.

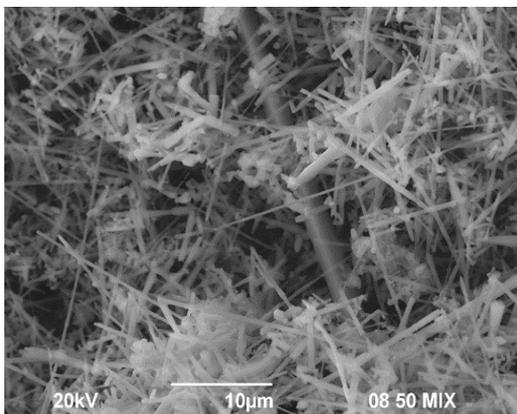


Рисунок 129 – Микрофотография нитевидных кристаллов SiC_w

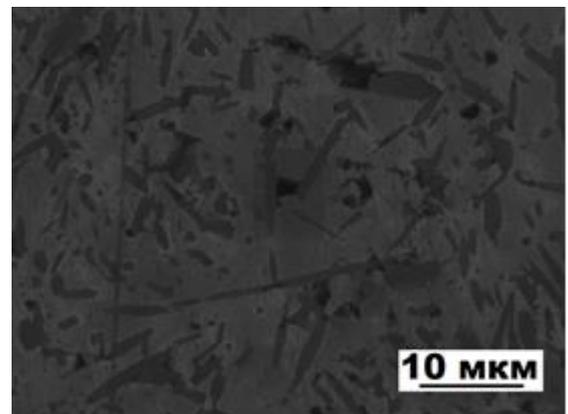


Рисунок 130 – Микроструктура LPSSiC-материала с добавкой 5 % об. SiC_w

По результатам проведенной работы можно сделать вывод, что добавление SiC_w в LPSSiC-материал повышает его вязкость разрушения. Однако, из-за высокой стоимости нитевидных кристаллов введение их в состав материала при промышленном выпуске изделий из LPSSiC-материала не эффективно. На основе таких материалов можно изготавливать лопатки газотурбинных двигателей и другие детали космической и ракетной техники, а также лейнера-вставки в стволы артиллерийских орудий.

3.15.3 Армирование структуры SiC-материала волокнами карбида кремния

Реакционно-спеченный карбид кремния широко распространен в промышленности благодаря практически безупрочной технологии производства и относительно низкой температуре спекания [36, 269]. Хорошее смачивание углерода и частиц SiC расплавом кремния с низкой вязкостью позволяет быстро пропитать сформованную заготовку и заполнить все поры. Этот метод приводит к получению плотных SiC/SiC композитов при температурах выше температуры плавления Si (1410 °C), при условии формирования исходных заготовок с определенными размерами, формой и объемным содержанием пор [503–505]. Чем больше в заготовке величина последнего параметра, тем выше количество свободного кремния в спеченном материале и тем больше его хрупкость. Остаточный кремний в спеченном материале (до 15 % об.) резко снижает уровень механических свойств [506–509] и, в частности, вязкость разрушения (до 2,0–2,5 МПа·м^{1/2}). Для уменьшения остаточного кремния и повышения K_{IC} материала в его состав вводят сплавы Mo, Nb, Ni и др., а также волокна углерода, которые при взаимодействии с кремнием образуют SiC [509, 510]. Введение волокон углерода и карбида кремния в материал армирует его структуру, повышая показатели вязкости разрушения и прочности при изгибе. Сложность измельчения исходных углеродных волокон и их гомогенного перемешивания в составе материала, а также высокая вероятность разрушения целостности углеродных волокон при пропитке расплавом кремния приводят к поиску новых подходов при получении композиционных армированных SiSiC композитов. В работах [511, 512], горячим шликерным литьем с последующим высокотемпературным спеканием, получены плотные материалы ($\rho_{\text{отн}} = 97\text{--}98\%$) на основе карбида кремния с добавлением в качестве армирующей компоненты 20 % об. волокна карбида кремния (SiC_f). Введение в состав материала на основе оксида алюминия 2D-направленных волокон SiC_f приводит к получению керамики (методом горячего прессования), характеризующейся следующими свойствами: $E_{\text{упр}} = 421$ ГПа; $K_{IC} = 7,1$ МПа·м^{1/2}; $\sigma_{\text{изг}} = 480$ МПа [470–472]. Волокна карбида кремния или углерода можно также вводить в материал на основе карбида бора [513]. Армировать композиционные материалы можно вводя в состав волокна бора (B_f) и получая реакционной пропиткой или горячим прессованием с кремниевым или титановым порошком [514].

Целью данного раздела является получение армированных волокнами SiC_f композиционных SiSiC-материалов, исследование их микроструктуры и определение механических свойств.

Как показано в работе [464], для максимальной упаковки частиц при формировании заготовок изделий необходимо использовать порошки полифракционного состава. Составы материалов, исследуемых в работе представлены в таблице 42.

В работе использовали следующие исходные материалы: порошки карбида кремния марок «М 40» – $d_{0,5} = 29,0$ мкм и «М 5» – $d_{0,5} = 3,4$ мкм; техническую сажу марки «К–354». Волокно SiC_f в виде непрерывной нити, полученное методом газофазного покрытия вольфрамовых монокристаллов (производство фирмы «Berghof», ФРГ), имело диаметр $d = 140$ мкм (рисунок 131). SiC_f дробили с последующим измельчением в планетарной мельнице до размера $l = 1,0\text{--}2,0$ мм.

Исходные порошки карбида кремния в необходимом соотношении (таблица 42) смешивали в барабанном смесителе с технической сажой в течении 20 ч., затем в шихту добавляли SiC_f . Общее время перемешивания шихтовых компонентов 40 ч. Перемешанные порошки пластифицировали 2 % раствором органического связующего и гранулировали. Из гранулированной шихты методом полусухого формования при давлении 100 МПа прессовали образцы размером $5 \times 5 \times 50$ мм, которые сушили и спекали при температуре 1600 °С в атмосфере вакуума. Пропитанные жидким кремнием образцы поступали на пескоструйную обработку.

Таблица 42 – Составы SiSiC-материалов с добавлением волокон SiC_f

№ состава	Карбид кремния, % мас.		Сажа*, % мас.	Волокна SiC_f^* , % об.
	«М 40»	«М 5»		
1	70	30	13	0
2				4
3				8
4				12
5				16

* Сажу и волокна SiC вводили в состав исходной шихтовой композиции в количестве сверх 100 % основных компонентов

Стандартные SiSiC-материалы обладают следующими свойствами: $\sigma_{\text{изг}} = 400 \pm 10$ МПа; $HV = 21,0 \pm 0,2$ ГПа; $K_{IC} = 3,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} [515]. Введение волокон SiC_f , армирующих матрицу реакционно-спеченного карбида кремния, позволяет получить материалы с новым повышенным уровнем механических свойств, который достигается для материалов с высокой плотностью (близкой к теоретической) и низкой концентрацией дефектов (трещин, пор).

Для реакционно-спеченных изделий характерна структура практически беспористого ($P \leq 0,5$ %) материала (рисунок 132), в которой основной фазой являются зерна первичного карбида кремния SiC^I , фаза между ними – вторичный карбид SiC^{II} , он занимает

20–30 % объема всего материала и напрямую зависит от количества вводимого в исходную шихту порошка сажи. В составе готового изделия также присутствует от 5 до 15 % не прореагировавшего (остаточного) кремния, растворенного в SiC^{II} [516].

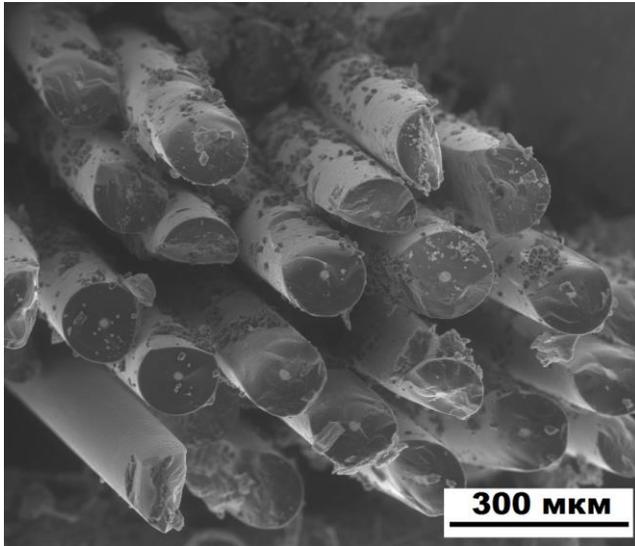


Рисунок 131 – Микрофотография волокон карбида кремния SiC_f

С возрастанием содержания SiC_f в составе SiSiC -материала плотность его падает, достигая значений $\rho = 2,88 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ (материал состава 5), что связано с ростом пористости ($\Pi = 12,3 \pm 0,2 \%$). Волокна SiC_f препятствуют образованию плотной упаковки частиц при формовании и дальнейшей пропитке заготовок жидким Si. Хаотичная упаковка волокон SiC_f при формовании приводит к возрастанию пористости с увеличением их содержания в составе материала (рисунок 132) [517].

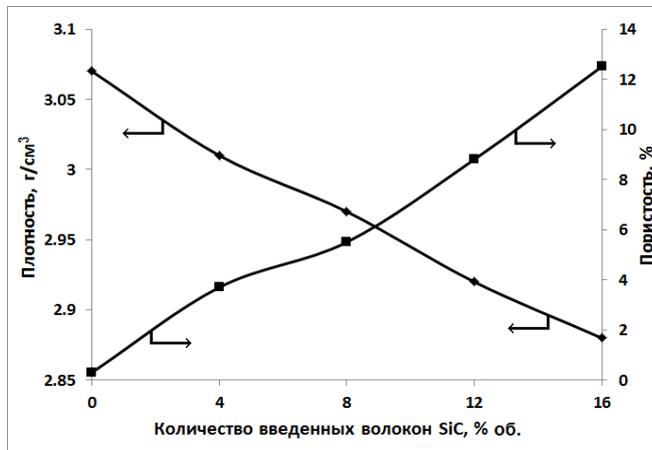


Рисунок 132 – Зависимости плотности и пористости SiSiC -материалов от содержания введенных волокон SiC_f

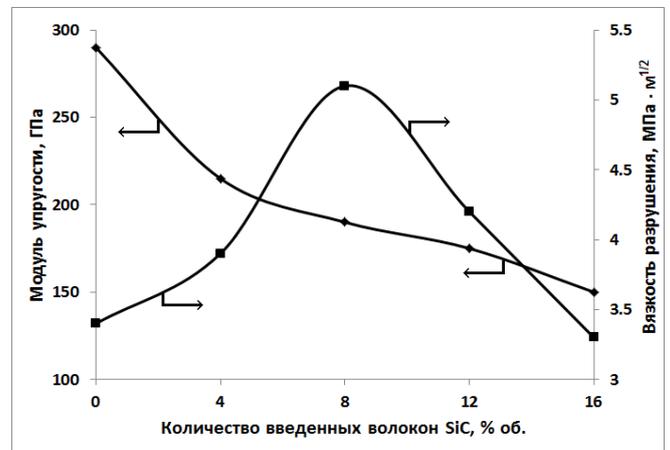


Рисунок 133 – Зависимости модуля упругости и вязкости разрушения SiSiC -материалов от содержания введенных волокон SiC_f

Модуль упругости является функцией прочности и также зависит от дефектов структуры (пор) и с введением в материал волокон его уровень падает до значений $E_{\text{упр}} = 150 \pm 10 \text{ ГПа}$ (материал состава 5) (рисунок 133).

Значения прочности при изгибе монотонно падают с увеличением содержания волокон SiC_f в составе материала (рисунок 134). Наивысшее значение прочности достигнуто на

стандартном SiSiC-материале без волокон ($\sigma_{\text{изг}} = 390 \pm 10$ МПа), низкое значение – на материале содержащем 16 % об. SiC_f – $\sigma_{\text{изг}} = 165 \pm 10$ МПа (состав 5).

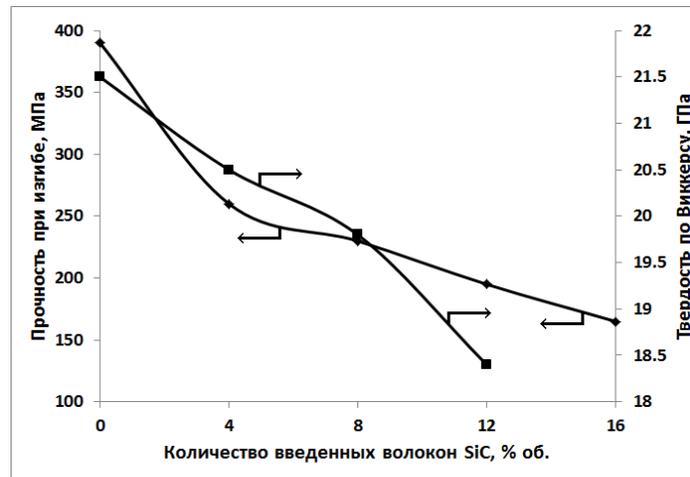


Рисунок 134 – Зависимости прочности при изгибе и твердости по Виккерсу SiSiC-материала от содержания введенных волокон SiC_f

Для керамики, спеченной из порошковых компонентов, вязкость разрушения строго зависит от пористости и при ее повышении K_{IC} падает, однако, армирование структуры волокнами SiC_f повышает вязкость разрушения керамики. Скорость распространения зародившейся трещины в материале высокая ($v = 11500$ м/с), но при ее попадании на волокно трещина пытается огибать его, увеличивая свой путь, и тем самым, значение вязкости разрушения – $K_{IC} = 5,2 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (материал состава 3). При большом содержании волокон (> 8 % об.) вязкость разрушения падает, что объясняется высокой пористостью получаемых материалов (рисунки 132 и 133). Введение до 8 % об. волокон SiC_f повышает вязкость разрушения на 60 % по сравнению со стандартным SiSiC-материалом [382].

Макротвердость материалов зависит от твердости входящих в нее фаз (зерна SiC^I, межзеренная фаза SiC^{II}, остаточный Si, волокна SiC_f). Для составов с высокой пористостью и содержанием волокон твердость снижается до $HV = 18,4 \pm 0,2$ ГПа (материал состава 4) (рисунок 134).

Микроструктуры образцов материалов SiSiC+SiC_f представлены на рисунке 135.

Кремний, пропитывая пористую заготовку, частично растворяет в себе SiC_f. Вторичный карбид кремния кристаллизуется на поверхности волокон в местах их контакта с углеродными частицами и прорастает вглубь зерна (рисунок 136). Процесс роста зерен SiC^{II} вглубь волокон заканчивается при полном растворении в кремниевом расплаве углеродных частиц. Сложность

пропитки расплавом кремния армированных реакционно-спеченных материалов приводит к образованию пустот и пор в местах контакта волокон с зернами карбида кремния (рисунок 136).

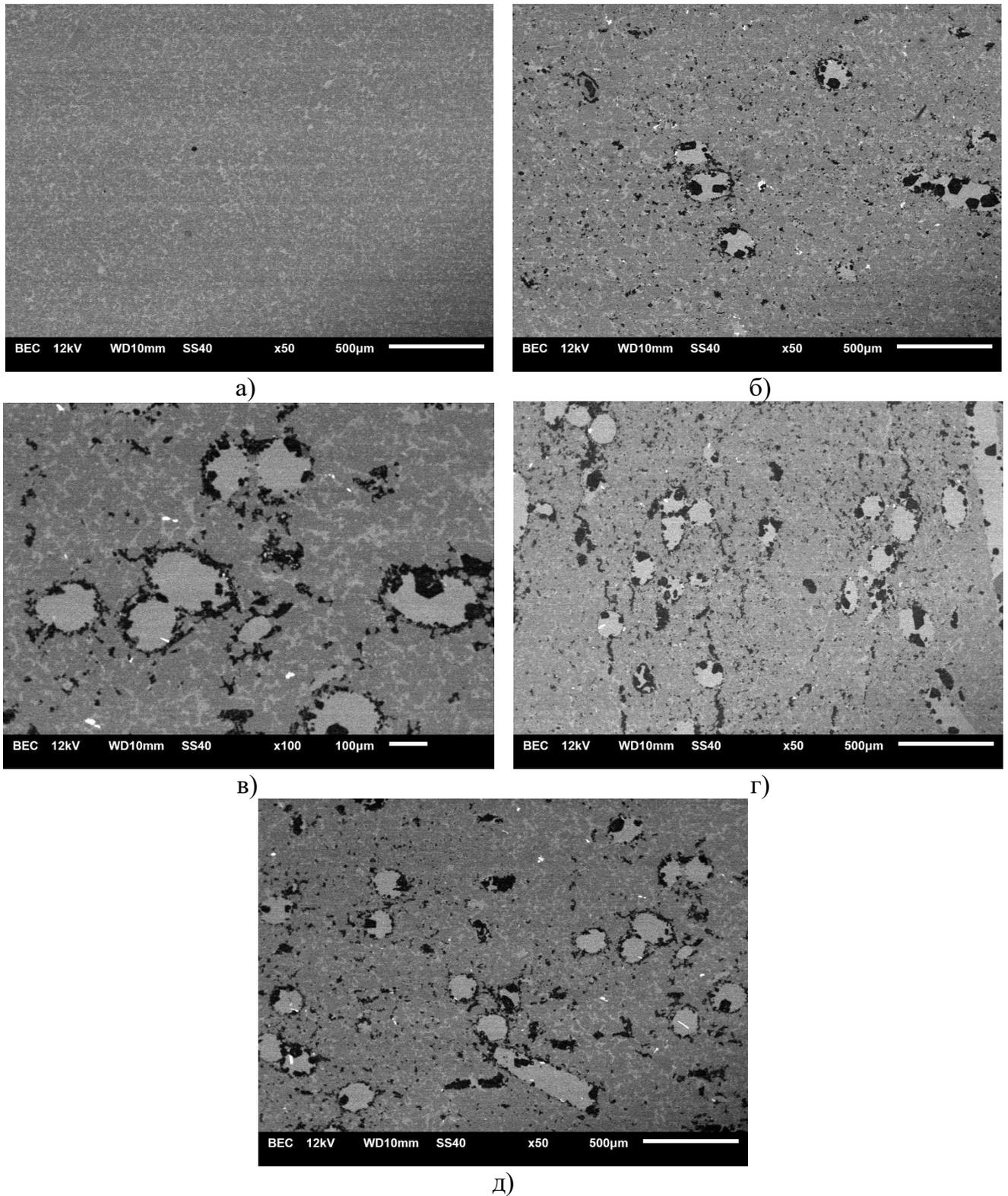


Рисунок 135 – Микроструктуры SiSiC-материалов: стандартный состав (а); с добавлением волокон SiC_f 4 % об. (б); 8 % об. (в); 12 % об. (г); 16 % об. (д)

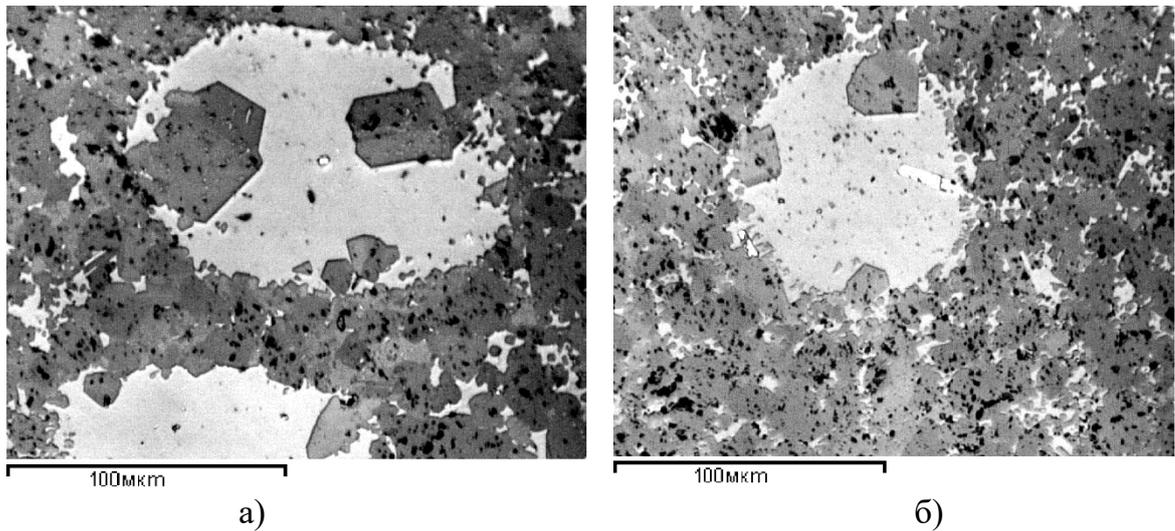


Рисунок 136 – Микроструктуры SiSiC-материала. Поперечный разрез волокон. Увеличение 400* (а), 250* (б)

Анализируя результаты исследования свойства, полученных реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов с добавлением волокон SiC_f (до 16 % об.) можно сделать следующие выводы:

1. При введении в SiSiC-материал 16 % об. SiC_f плотность материалов снижается с $\rho = 3,07 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ (стандартный SiSiC-материал) до $\rho = 2,88 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$, пористость повышается до $\Pi = 12,3 \pm 0,2 \%$.

2. Уровень механических свойств снижается при возрастании пористости, однако независимо от этого показатель вязкости разрушения растет. Наивысшее значение вязкости разрушения зафиксировано у материала, содержащего 8 % об. SiC_f – $K_{IC} = 5,2 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$;

3. SiSiC-материалы с небольшим количеством армирующей структуры волокон (до 8 % об. SiC_f) могут применяться в качестве керамических облегченных бронезащитных элементов.

4. Материалы на основе нитрида кремния с оксидными активирующими добавками

4.1 Жидкофазное спекание материала на основе Si_3N_4

с добавками алюмоиттриевого граната

Нитрид кремния широко применяется в промышленности благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, таких как высокие твердость и механическая прочность, низкие плотность и КТР, высокая теплопроводность и хорошие эрозионные свойства, что позволяет применять изделия из нитрида кремния в качестве износостойких, термостойких и кислотоустойчивых материалов, работающих в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред. Материалы на основе нитрида кремния получают следующими методами: реакционным и жидкофазным спеканием, химическим осаждением из газовой фазы, горячим и горячим изостатическим прессованием. Высокий уровень свойств достигается на материалах, полученных с использованием последних двух методов, однако большая энергоемкость и невозможность получения изделий сложной формы, а также использование в качестве пресс-оснастки высокоплотного дорогостоящего графита делают ограниченным номенклатуру изделий, получаемых этими методами. Методом реакционного спекания невозможно получить плотные материалы с пористостью менее 5 % об. Методом химического осаждения из газовой фазы можно получить малогабаритные или тонкостенные изделия с практически теоретической плотностью, но только при ограниченных объемах производства. Наиболее оптимальным по трудоемкости и уровню конечных механических свойств является метод жидкофазного спекания нитрида кремния (SSN) с оксидными активирующими спекание добавками [272].

Процесс спекания бескислородной керамики можно регулировать путем подбора дисперсности и морфологии порошковых компонентов. Для нитрида кремния характерна низкая концентрация и подвижность дефектов решетки, а также заторможенность диффузионных процессов, поскольку в решетках ковалентных соединений подавлены процессы диффузионно-вязкого течения, ответственные за массоперенос и уплотнение при спекании [270].

Существенно интенсифицировать спекание можно введением активирующих добавок, которые при определенных температурах образуют на границах зерен основного компонента жидкую фазу. К числу наиболее энергетически активных оксидов можно отнести Li_2O , BeO , MgO , CaO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 , вводимые в состав нитридокремниевых материалов, как в виде исходных компонентов, так и в виде бинарных и тройных эвтектических соединений.

Наиболее распространенной активирующей добавкой является смесь компонентов Al_2O_3 и Y_2O_3 в соотношении, образующем на стадии спекания алюмоиттриевый гранат [100, 518–524]. Наличие SiO_2 в виде тонкого молекулярного поверхностного слоя на частицах нитрида кремния гарантирует высокую смачиваемость (приближающуюся к 0°) нитрида кремния оксидным расплавом [520].

Спекание состоит из следующих процессов: уплотнение частиц по твердофазному механизму; образование легкоплавких силикатов и стекол; перераспределение частиц Si_3N_4 в присутствии жидкой силикатной фазы; растворение α , β - Si_3N_4 в силикатном расплаве на межфазной границе и перекристаллизация его в виде β - Si_3N_4 . Существенную роль играет также формирование твердого раствора Si_3N_4 в YAG с образованием фаз Si–Al–O–N, называемых «сиалонами» [311].

Исследование изотермического разреза псевдотройной системы Si_3N_4 – Y_2O_3 – Al_2O_3 (рисунок 137) показало, что наряду с фазами, имеющимися в псевдобинарных системах Si_3N_4 – Y_2O_3 , Si_3N_4 – Al_2O_3 и Y_2O_3 – Al_2O_3 , образуется и β' -фаза (β' -сиалон), описываемая формулой $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=0\div 4,2$) [525], обладающая широкой областью гомогенности (рисунок 137). При спекании Si_3N_4 с оксидами на основе оксида алюминия образуются твердые растворы Si_3N_4 в Al_2O_3 (β_1 и X_1 -фазы), причем последняя располагается в виде связки между зернами Si_3N_4 и β' -фазы. Рост β' -фазы происходит в результате перекристаллизации Si_3N_4 через расплав, отвечающий по составу X_1 -фазе, который образуется при температуре более 1700°C . Взаимодействие указанных элементов приводит к образованию вюрцитоподобных структур (O-фаза), соединений со структурой апатита (H-фаза) и твердого раствора Y_2O_3 в $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (Y-фаза). В пятикомпонентной системе Si–Al–Y–O–N обнаружено также существование α' -сиалонов, имеющих состав $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{Y}_{x\leq 2}(\text{O}, \text{N})_{16}$. Структуры образуются из α - $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ при частичной замене Si на Al и N на O. Дисбаланс валентности компенсируется заполнением промежутков в решетке (Si, Al)–(O, N) иттрием. Переход $\alpha' \rightarrow \beta'$ для «сиалона», как и $\alpha \rightarrow \beta$ для Si_3N_4 осуществляется только при наличии жидкой фазы [272].

Таким образом, при спекании нитрида кремния с оксидными активирующими добавками образуются многофазные материалы, структура которых определяется следующими факторами: фазовым составом и дисперсностью Si_3N_4 , видом и содержанием активатора, температурой жидкофазного спекания и продолжительностью выдержки [270].

Жидкофазно-спеченные материалы на основе нитрида кремния получали в соответствии с керамической технологией, приведенной на рисунке 138.

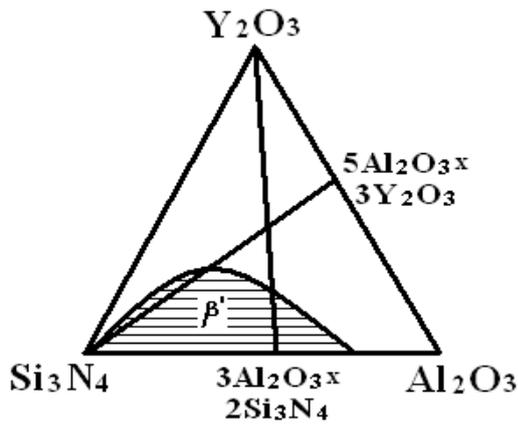


Рисунок 137 – Изотермический разрез псевдотройной системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1800°C) [526]

В качестве исходных компонентов использовали нитрид кремния марки «LC-12» фирмы «H.C. Starck» (г. Берлин, Германия), имеющий размер частиц $d_{0,5} = 1,2$ мкм (распределение частиц порошка по размерам представлено на рисунке 139) и оксиды Al_2O_3 и Y_2O_3 марки «Ч», имеющие размеры $d_{0,5} = 1,0$ и $1,2$ мкм, образующие на стадии спекания YAG. Составы керамических материалов приведены в таблице 43.

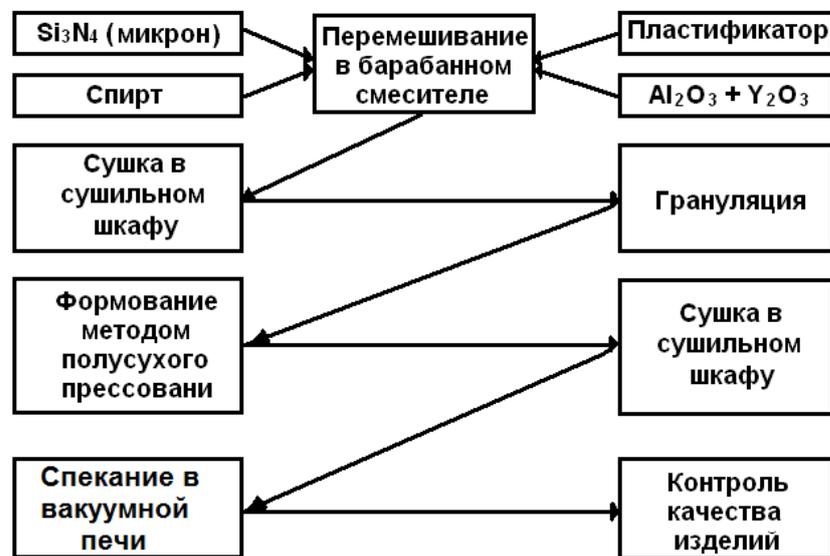


Рисунок 138 – Принципиальная схема процесса получения спеченных материалов на основе нитрида кремния

В качестве временной технологической связки использовали 10 % водный раствор полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона (1:1). Формование образцов размером $6 \times 6 \times 60$ мм осуществляли методом полусухого прессования при давлении 100 МПа, с последующей допрессовкой в камере гидростатического прессования (образцы состава 4 при давлении 1000 МПа и состава 5 при давлении 1500 МПа). Сушку образцов проводили при температуре $90\text{--}110^\circ\text{C}$ в течение 3 ч., спекание осуществляли при температуре $1750\text{--}1780^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 с высокотемпературной выдержкой 1 ч. Схема технологического режима спекания приведена на рисунке 140.

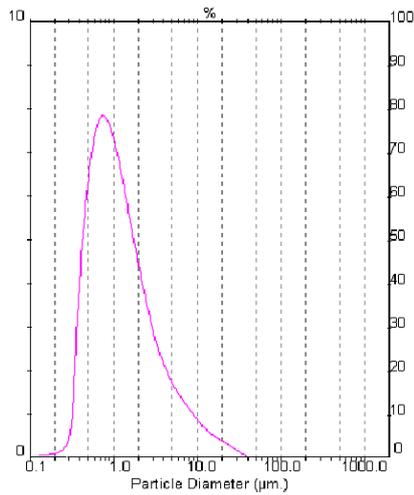


Рисунок 139 – Распределение по размерам частиц порошка Si_3N_4 марки «LC-12»

Согласно [312] в процессе спекания нитрида кремния α -фаза Si_3N_4 полностью переходит в β -фазу. Этот процесс идет активно в интервале температур 1100–1400 °С, когда плотность достигает лишь 60–65 % от теоретической. При увеличении температуры спекания возрастает уплотнение, в период образования большого количества жидкой фазы, что сопровождается максимальной усадкой материала (рисунок 141).

Плотность спеченных материалов зависит от дисперсности и морфологии исходных частиц нитрида кремния, технологических режимов формования и спекания заготовок, времени высокотемпературной выдержки. Для нитрида кремния при температуре выше 1800 °С характерно начало термодеструкции, сопровождающееся разложением Si_3N_4 , поэтому высокоплотные изделия (плотностью, близкой к теоретической) получают при $T_{\text{спек}} > 1800$ °С в компрессионных печах при воздействии высокого давления азота [527].

Таблица 43 – Составы керамических материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

№ состава	Концентрация компонентов, % мас.			Конечное давление формования, МПа
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	
1	90	4,3	5,7	100
2	85	6,4	8,6	
3	80	8,6	11,4	
4	90	4,3	5,7	1000
5	90	4,3	5,7	1500

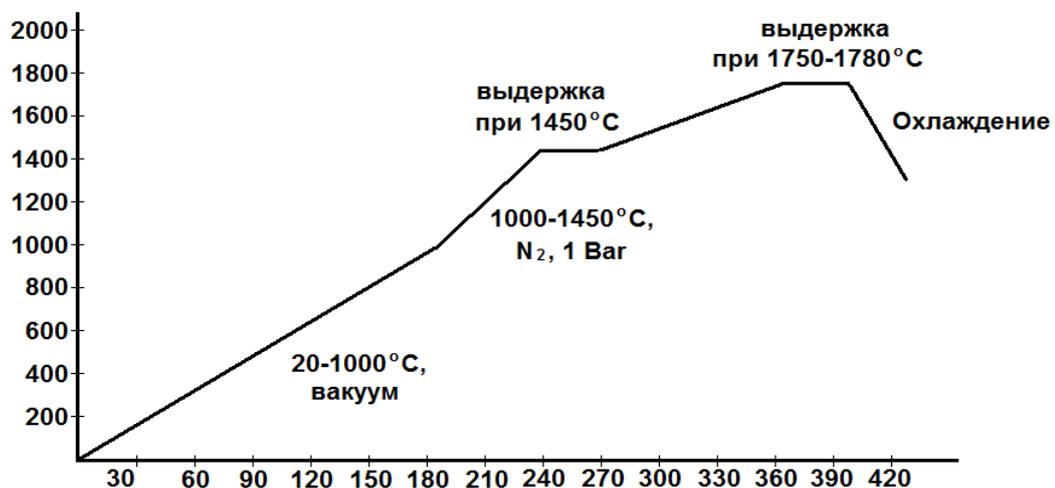


Рисунок 140 – Технологический режим спекания керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--YAG}$

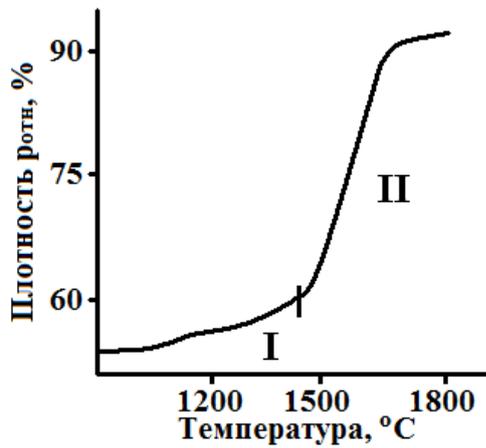


Рисунок 141 – Зависимость плотности образцов SSN-материала от времени спекания. I – твердофазное спекание; II – жидкофазное спекание

Высокие значения плотности (рисунок 142) зафиксированы у материала состава 80 % мас. Si_3N_4 + 20 % мас. YAG – $3,21 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ ($\rho_{\text{отн}} = 97,4 \%$). Наличие небольшого количества фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в составе порошка нитрида кремния способствует $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому переходу в процессе высокотемпературного спекания и формированию структуры характеризующейся наличием мелких зерен с небольшим включением вытянутых зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, армирующих материал и придающих ему, в отличие от LPSSiC [394], высокий уровень механических характеристик. Увеличение количества оксидов до 20 % мас.

приводит к формированию более плотного SSN-материала и снижению пористости – $\Pi = 1,5 \pm 0,1 \%$ (рисунок 142).

Для композиционных материалов механические и упругие свойства (модуль Юнга, прочность при изгибе и коэффициент трещиностойкости) носят экстремальный характер с максимумом при оптимальном соотношении компонентов. Наивысшее значение модуля упругости зафиксировано у материала с 15 % мас. YAG – $E_{\text{упр}} = 300 \pm 5 \text{ ГПа}$. Дальнейшее повышение концентрации оксидов в составе материала снижает значение модуля упругости SSN – $E_{\text{упр}} = 290 \pm 5 \text{ ГПа}$ (рисунок 143).

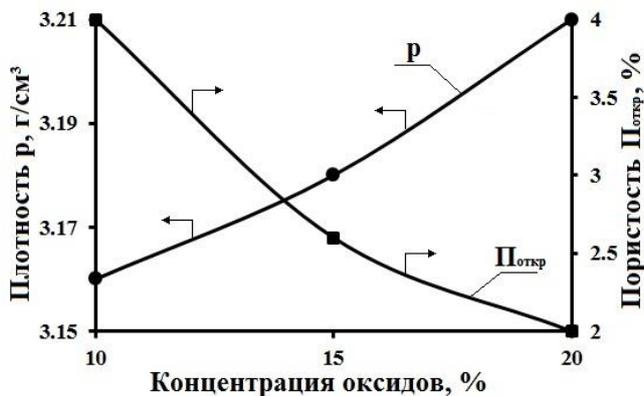


Рисунок 142 – Зависимости плотности и пористости SSN-материалов от количества оксидов (составы 1–3)



Рисунок 143 – Зависимости модуля упругости и прочности при изгибе SSN-материалов от количества оксидов (составы 1–3)

Уровень прочности SSN-материалов достигает максимума при условии введения оксидных добавок в количестве, необходимом для полного заполнения межзеренного пространства, что позволяет получить материалы с плотностью, близкой к теоретической. Большое влияние на уровень прочности оказывает армирующий каркас SSN-материала. Наивысшее значение прочности достигнуто на материале, содержащем 20 % мас. YAG – 510 ± 15 МПа (рисунок 143). Можно предположить падение уровня прочности при большом (> 20 –25 % мас.) содержании оксидов в составе нитридокремниевого материала.

В отличие от SiSiC, характеризующегося высокой хрупкостью из-за повышенного содержания $Si_{\text{ост}}$ (10–15 % об.) в составе спеченного материала [382], жидкофазно-спеченная керамика с оксидными активирующими добавками обладает повышенной прочностью и стойкостью к хрупкому разрушению, что подтверждается более высоким уровнем K_{IC} (рисунок 144), в отличие от SiSiC. При увеличении содержания оксидов в составе материала повышается уровень коэффициента трещиностойкости керамики, достигая значения $4,7 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (для материала с 20 % мас. YAG).

Структура, характеризующаяся наличием вытянутых зерен β -Si₃N₄ (рисунок 145), армирующего материал, способствует повышению уровня K_{IC} . Трещина, попадая на вытянутое зерно, огибает его, увеличивая свой путь и повышая тем самым величину K_{IC} . Жидкая фаза способствует более быстрому и полному $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ фазовому переходу, сопровождающемуся ростом вытянутых зерен.

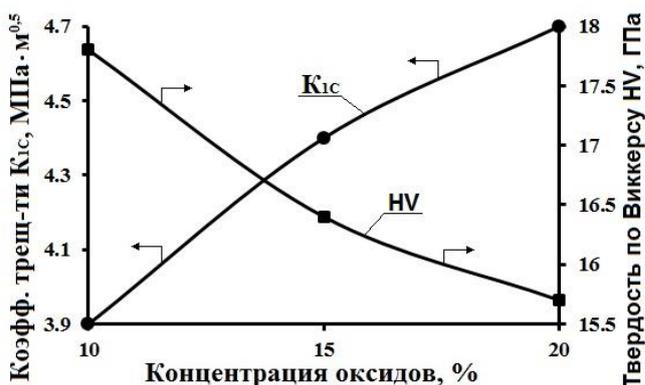


Рисунок 144 – Зависимости коэффициента трещиностойкости и твердости по Виккерсу SSN-материалов от содержания оксидов (составы 1–3)

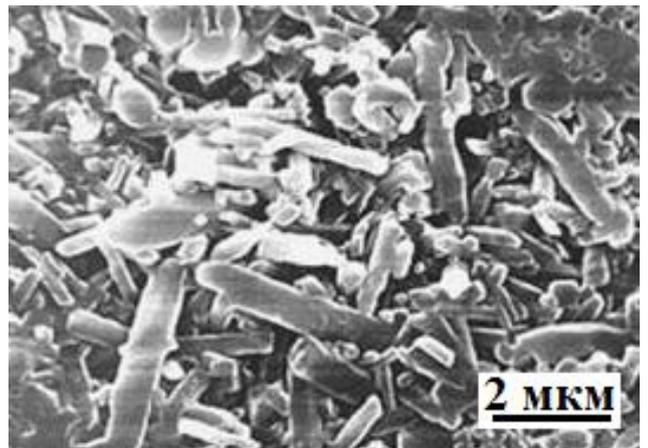


Рисунок 145 – Микроструктура SSN-материала (состав 1)

Твердость композиционного материала определяется твердостью входящих в его состав фаз. Так твердость SSN-материала зависит от количества вводимых оксидов, имеющих меньшую твердость по сравнению с нитридом кремния ($H_{\mu} = 30$ ГПа) и фазы SiAlON, также имеющей низкую твердость. Максимальное значение твердости зафиксировано у материала с 10 % мас. YAG – $HV = 17,8 \pm 0,2$ ГПа (рисунок 144), минимальное – $HV = 15,7 \pm 0,2$ ГПа (при 20 % мас. YAG). Полученные значения $\sigma_{изг}$, K_{IC} , HV хорошо согласуются с показателями механических свойств жидкофазно-спеченной нитридокремниевой керамики, приведенными в работе [519].

Для анализа структуры SSN-материала образцы обрабатывали водным раствором щелочи NaOH (10 ч.), до полного удаления оксидной фазы. Микроструктура нитридокремниевых материалов представлена на рисунке 145.

Анализ взаимосвязи давления формования заготовок и свойств спеченной нитридокремниевой керамики представлен в таблице 44.

Таблица 44 – Физико-механические свойства керамических материалов $Si_3N_4 + 10\%$ мас. YAG

№ состава	Плотность $\rho \pm 0,01$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,1$, %	Модуль упругости $E_{упр} \pm 10$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 15$, МПа	Коэфф-т трещиностойкости $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
1	3,16	4,0	260	340	3,9	17,8
4	3,21	2,8	270	390	4,3	18,4
5	3,24	2,1	275	460	4,5	18,9

При увеличении давления формования от 100 до 1500 МПа плотность спеченных образцов возрастает до значения $3,24 \pm 0,01$ г/см³, при этом закономерно снижается пористость. Повышение уплотняемости материала обусловлено увеличением площади контактного взаимодействия частиц Si_3N_4 , облегчения процессов массопереноса и перестройки частиц, что приводит к получению высокоплотных и низкопористых материалов с повышенным уровнем механических свойств. Закономерно увеличение показателей прочности и коэффициента трещиностойкости спеченных образцов (таблица 44). Твердость более плотной керамики, при равной концентрации оксидов, имеет наивысшее значение $HV = 18,9 \pm 0,2$ ГПа (материал состава 5). Модуль упругости материалов зависит от их пористости, при высоком давлении формования образцов ($P = 1500$ МПа) $E_{упр}$ достигает значения 275 ± 10 ГПа.

Проведенные в рамках работ [528–530] исследования показали возможность получения плотного ($\rho = 3,21 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$) керамического материала на основе Si_3N_4 с активирующими спекание оксидными добавками в количестве 10–20 % мас. Структура SSN-материала характеризуется наличием вытянутых нитридокремниевых зерен, образовавшихся в результате $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 фазового перехода, армирующих материал и придающих ему высокий уровень механических свойств ($\sigma_{\text{изг}} = 510 \pm 15 \text{ МПа}$; $K_{IC} = 4,7 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $HV = 15,7 \pm 0,2 \text{ ГПа}$ – для материала содержащего 20 % мас. YAG). Дополнительное формование в гидростатической камере при давлении до 1500 МПа приводит к получению более плотного материала ($\rho = 3,24 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$) с наивысшим уровнем основных механических свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 460 \pm 15 \text{ МПа}$; $HV = 18,9 \pm 0,2 \text{ ГПа}$ (для материала содержащего 10 % мас. YAG).

4.2 Спекание SSN-материалов, содержащих добавки наноразмерных порошков в системе Si_3N_4 –YAG

При получении полифункциональных конструкционных материалов с высоким заданным уровнем механических свойств, химическим составом и микроструктурой очень важно использовать тонкодисперсные порошки.

Получение мелкодисперсных порошков в объеме опытных и полупромышленных партий может быть осуществлено с помощью дополнительной технологической операции помола, что значительно повышает энергозатраты на стадию подготовки шихтовых материалов. Однако даже при длительном помоле в высокоэнергетических измельчительных агрегатах (атритор, планетарная и струйная мельницы) размер частиц измельченного порошка $d_{0,5} \geq 0,6\text{--}0,7 \text{ мкм}$ [387, 389].

В рамках диссертационного исследования получены высокоплотные керамические материалы на основе Si_3N_4 методом жидкофазного спекания с использованием ультрадисперсного шихтового порошка (УДП) состава 90 % мас. Si_3N_4 + 10 % мас. YAG. УДП фирмы «NEOMAT Co» (г. Рига, Латвия) полученного методом плазмохимического синтеза (ПХС) (таблица 45). В качестве микронного нитрида кремния использовали порошок марки «LC-12» ($d_{0,5} = 1,2 \text{ мкм}$).

Качество получаемых материалов на основе нитрида кремния зависит от наличия примесей (Fe, Al, Ca, Mg, Na, O_2 и др.) в исходном сырье, концентрация которых негативно влияет на уровень механических свойств спеченных материалов. Наиболее химически чистый продукт, с малым количеством примесей и высокой степенью стехиометрии можно получить методом карботермического восстановления в атмосфере N_2 . Плаз-

мохимический УДП, несмотря на высокую дисперсность, имеет ряд недостатков, в частности, наличие примесей $Si_{своб}$ и кислорода (таблица 45).

Таблица 45 – Физико-химические характеристики ПХС порошка Si_3N_4 («NEOMAT Co»)

Свойства	Значения
Средний размер частиц, мкм	0,02–0,04
Форма частиц	Округлая
Удельная поверхность, м ² /г	60±10
Фазовый состав, %: α - Si_3N_4	~60
β - Si_3N_4	~35
аморфный Si_3N_4	<5
Содержание элементов, %, не более: N	33,0±1,0
$Si_{общ}$	63,5±0,5
$Si_{своб}$	1,5±0,5
O	2,0±0,5
Fe	~0,1
Al	Следы
Ca	~0,01

В процессе хранения УДП нитрид кремния, из-за большой активности, адсорбирует на поверхности кислород в виде тонких оксидных пленок SiO_2 , которые в процессе спекания взаимодействуют с оксидными активирующими добавками образуя легкоплавкий силикатный расплав. Однако, небольшая примесь кислорода (пленки SiO_2) не оказывает значительного влияния на спекание и свойства конечного материала.

Составы материалов, исследуемых в работе, приведены в таблице 46.

Таблица 46 – Составы керамических материалов на основе нитрида кремния

№ состава	Содержание компонентов, % мас.		
	$5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$	Ультрадисперсный Si_3N_4	Печной Si_3N_4
1	15	0	85
2	15	5	80
3	15	10	75
4	15	15	70
5	15	20	65
6	15	25	60
7	15	40	45
8	15	60	25
9	15	75	10
10	15	85	0

Порошковые композиции с разным массовым содержанием микронного и ультрадисперсного порошка Si_3N_4 (таблица 46) перемешивали в барабанном смесителе с корундовыми мелющими телами в соотношении материал : мелющие тела : этиловый спирт – 1:6:1,2 в течение 3 ч. На стадии перемешивания компонентов в барабанный смеситель вводили органические связующие – 2 % от массы материала (1,0 % мас. полиэтиленгликоль + 1,0 % мас. поливинилпирролидон). Для удаления избыточного количества спирта суспензию сушили в сушильном шкафу до остаточной влажности 3–5 %, затем гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 100 мкм. Из гранулированного порошка формовали опытные образцы размером 6×6×60 мм при давлении 25–100 МПа с шагом 25 МПа. Графики зависимостей плотностей заготовок образцов от давления формования представлены на рисунке 146.

Составы с высоким содержанием УДП Si_3N_4 достигают максимальной плотности при значительно меньших давлениях формования образцов. УДП обладают большой удельной поверхностью, поэтому высокоплотные материалы из таких порошков получают при меньших давлениях прессования (рисунок 146) [531]. Большое количество УДП снижает плотность упаковки частиц (состав 10). Максимальная плотность заготовки достигается для полидисперсных фракций порошка с содержанием УДП 75 и 60 % (составы 8 и 9).

Поскольку при температурах выше 1800 °С начинается интенсивное разложение Si_3N_4 , выбран следующий технологический режим – спекание при температуре 1780 °С в атмосфере N_2 с изотермической выдержкой 40 мин.

На спеченных образцах изучали физико-механические характеристики, определяли фазовый состав и исследовали микроструктуру.

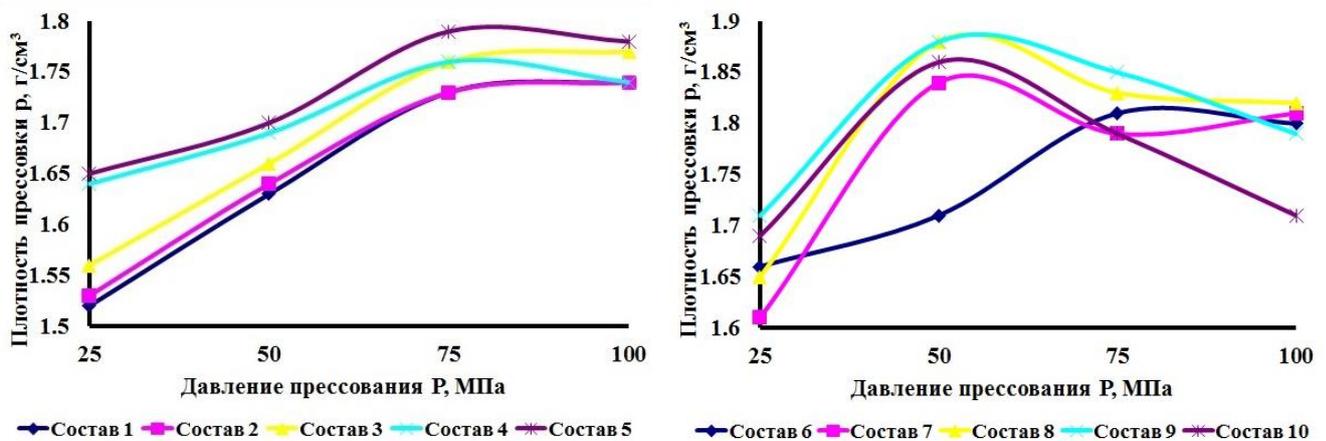


Рисунок 146 – Зависимости плотностей формованных образцов от давления прессования для разных составов

Заготовки образцов с максимальной плотностью (рисунок 146) имели высокую плотность после спекания, достигая значений 97–98 % от теоретической $((3,26–3,28) \pm 0,01 \text{ г/см}^3)$ для составов 8–10 (рисунок 147). Увеличение плотности образцов при возрастании концентрации УДП объясняется тем, что при спекании сверхтонких порошков достигается наибольшая плотность упаковки частиц, вследствие увеличения массопереноса материала с поверхности к границам зерен. Радиус частиц соизмерим с толщиной диффузионного слоя, поэтому спекание активизируется и сопровождается значительной объемной усадкой [527]. При меньшем содержании УДП необходимо большее давление прессования для достижения высокого уровня механических свойств. Такая тенденция наблюдается для образцов составов 1–3, для которых максимальная плотность достигается при давлении прессования 100 МПа.

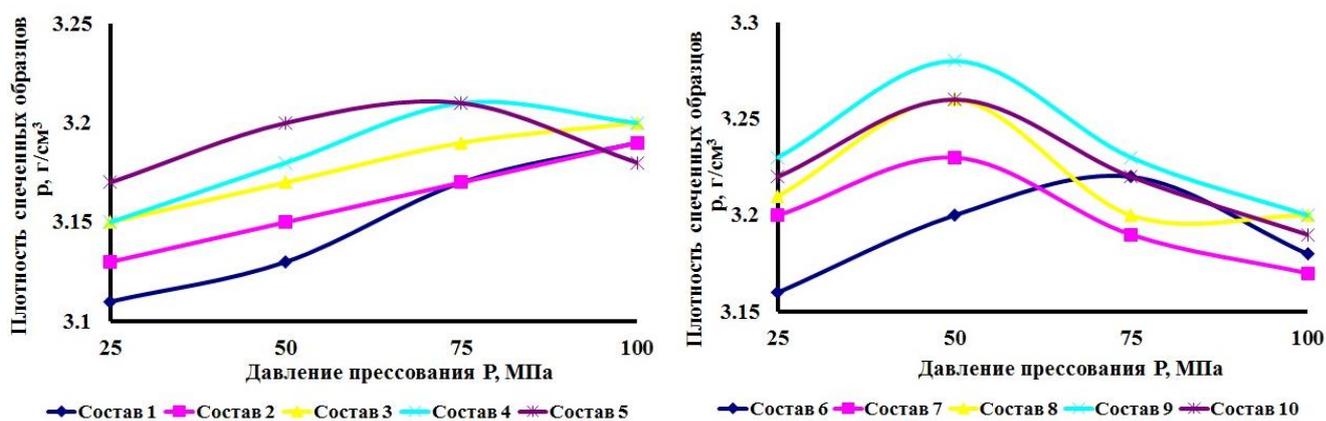


Рисунок 147 – Зависимости плотности спеченных образцов от давления прессования для разных составов

Образцы составов 4 и 5 показали наивысшие значения плотности при давлении прессования 75 МПа, причем дальнейшее увеличение давления привело к снижению плотности (рисунок 147). При увеличении содержания УДП (составы 6–10) образцы с максимальной плотностью формовали при давлении 50 МПа. Максимальная плотность у материала состава 75 % мас. УДП Si_3N_4 + 10 % мас. микронного Si_3N_4 + 10 мас. YAG. Следовательно, введение УДП Si_3N_4 не только повышает плотность спеченных образцов, но и интенсифицирует процесс уплотнения.

Важным параметром при проектировании свойств композиционных материалов является пористость, негативно влияющая на уровень механических свойств (таблица 47). При увеличении содержания УДП в составе композиционного материала пористость его падает, что подтверждается приведенными данными по плотности (рисунок 147). В таб-

лице 47 также приведены значения размера зерен твердой фазы, полученные при исследовании структуры методом электронной микроскопии.

Таблица 47 – Значение пористости, размера зерен и усадки образцов на основе Si_3N_4

№ состава	Пористость $P \pm 0,2, \%$	Размер пор, мкм		Размер зерна $d_{0,5}, \text{мкм}$	Усадка $V \pm 0,2, \%$
		P_{\max}	P_{\min}		
1	3,5	13,2	1,2	5,1	19,5
2	3,3	12,7	1,4	4,7	19,5
3	3,1	10,4	1,2	4,8	19,7
4	2,5	11,9	1,1	4,4	19,7
5	2,6	10,6	0,8	3,9	19,8
6	2,1	11,3	1,1	4,0	20,1
7	2,0	9,4	1,2	3,1	20,8
8	1,8	8,8	1,0	2,9	20,9
9	1,4	7,5	0,8	1,8	21,3
10	1,1	3,1	0,5	0,3	21,8

Размер зерен твердой фазы зависит от длительности изотермической выдержки при конечной температуре, количества и состава жидкой фазы. Так, при температуре выше $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ идет диффузия кремния через слой силикатного расплава, сопровождающаяся образованием сложных силикатных фаз и $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ переходом. Выше $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит активное образование алюмосиликата иттрия, а начиная с температуры $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ – образование YAG. По мере увеличения температуры возрастает скорость диффузии алюминия в решетку оксида иттрия, ускоряя тем самым образование жидкой фазы. При температуре выше $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ частицы нитрида кремния начинают частично растворяться в жидкой фазе, с образованием твердых растворов, и кристаллизоваться из расплава в виде вытянутых «сиалоновых» зерен. Формирование кристаллической структуры зависит от вязкости жидкой фазы. Силикатные включения, присутствующие в виде пленки на частицах Si_3N_4 , несколько снижают диффузию кремния на ранних стадиях спекания. С появлением жидкой фазы процесс диффузии кремния интенсифицируется [313]. Наличие УДП ускоряет растворение нитрида кремния в жидкой фазе и массоперенос материала с образованием твердых растворов замещения и внедрения на стадии жидкофазного спекания при замене части атомов Si на Al и N на O, что приводит к образованию фаз в системе Si–Al–O–N. Большая скорость охлаждения плазмы при синтезе нитрида кремния приводит к получению частиц УДП со значительной концентрацией дефектов кристаллической решетки и, как след-

ствии, большой активностью порошка, содержащего краевые и винтовые дислокации, обусловленные кинетическими особенностями процесса получения УДП [518].

При увеличении содержания УДП Si_3N_4 возрастает уплотняемость материала, а, следовательно, и усадка образцов, что подтверждается данными таблицы 47.

На прочность бескислородной керамики оказывают влияние концентрация и природа микро- и макродефектов, возникновение которых связано как с условиями синтеза порошков, так и с технологическими особенностями получения материалов. Наличие дефектов определяет существенно меньшие значения реальной прочности по сравнению с теоретической. Зависимости прочности образцов от давления прессования приведены на рисунке 148.

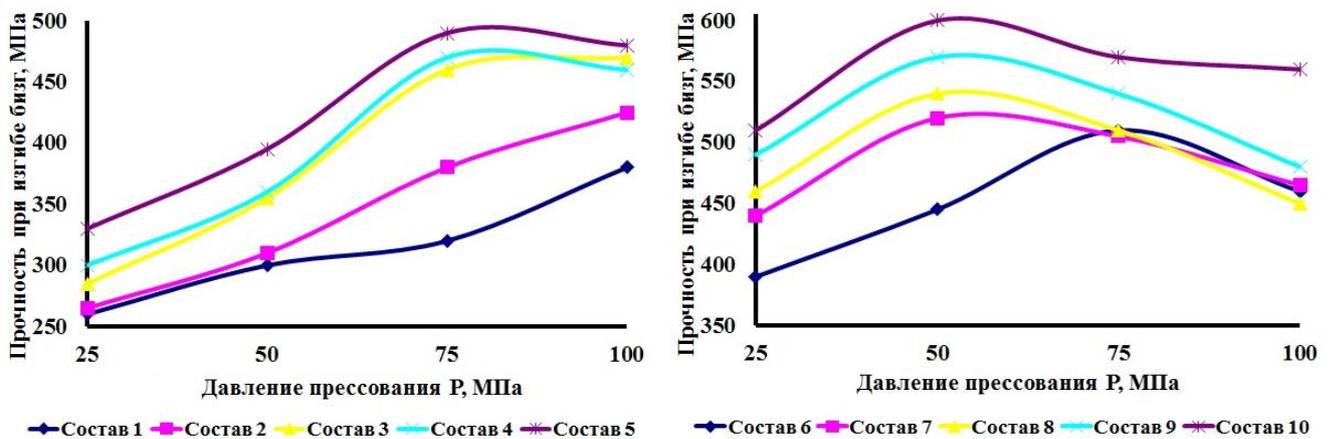


Рисунок 148 – Зависимости прочности при поперечном изгибе образцов от давления прессования для разных составов

По данным [521, 532] введение в состав нитридокремниевой керамики нитевидных кристаллов карбида, нитрида кремния значительно повышает ее прочностные свойства. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 способствует кристаллизации вытянутых «сиалоновых» зерен, благодаря которым повышается уровень прочности материала. Увеличение концентрации УДП способствует наиболее быстрому и полному $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому переходу [525].

Для составов 1 и 2 с низким содержанием УДП Si_3N_4 (≤ 5 % мас.) наивысшее значение прочности достигается при давлении прессования образцов 100 МПа (рисунок 148). Экстремума кривой прочности, при котором величина микродефектов становится критической и приводит к частичному разрушению материала, вероятнее всего, можно достичь при повышении давления прессования заготовок, после чего наблюдается снижение уровня свойств. При увеличении содержания УДП Si_3N_4 оптимальным давлением формо-

вания заготовок является 75 МПа, позволяющим достичь $\sigma_{\text{изг}} = 500 \pm 15$ ГПа (для материала состава б). Полученные значения прочности нитридокремниевых материалов хорошо коррелируют с плотностью и пористостью. Наивысшие значения $\sigma_{\text{изг}} = 600 \pm 15$ ГПа достигнуты на материале состава 85 % мас. УДП Si_3N_4 + 15 % мас. YAG при формовании заготовок образцов при давлении $P = 50$ МПа (рисунок 148).

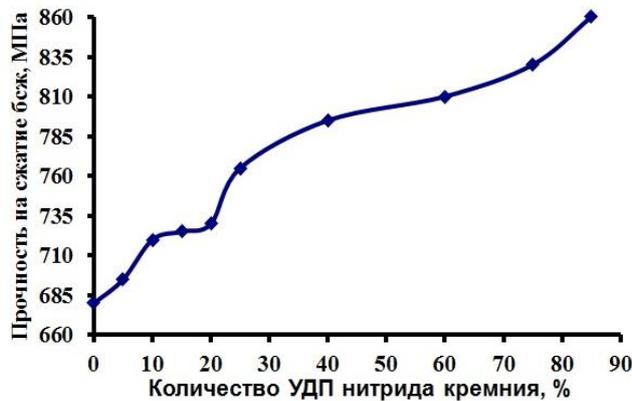


Рисунок 149 – Зависимости прочности при сжатии образцов от количества УДП нитрида кремния

что в 2–2,5 раза выше показателей, полученных на жидкофазно-спеченной керамике из микронных порошков. В данной работе методом жидкофазного спекания Si_3N_4 -материалов на основе УДП удалось получить керамику со следующим уровнем свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 600 \pm 15$ МПа, $\sigma_{\text{сж}} = 860 \pm 10$ МПа.

Модуль упругости материала является функцией прочности и также зависит от дефектов структуры (пористости). Графики зависимости модуля упругости для образцов разных составов от давления прессования представлены на рисунке 150.

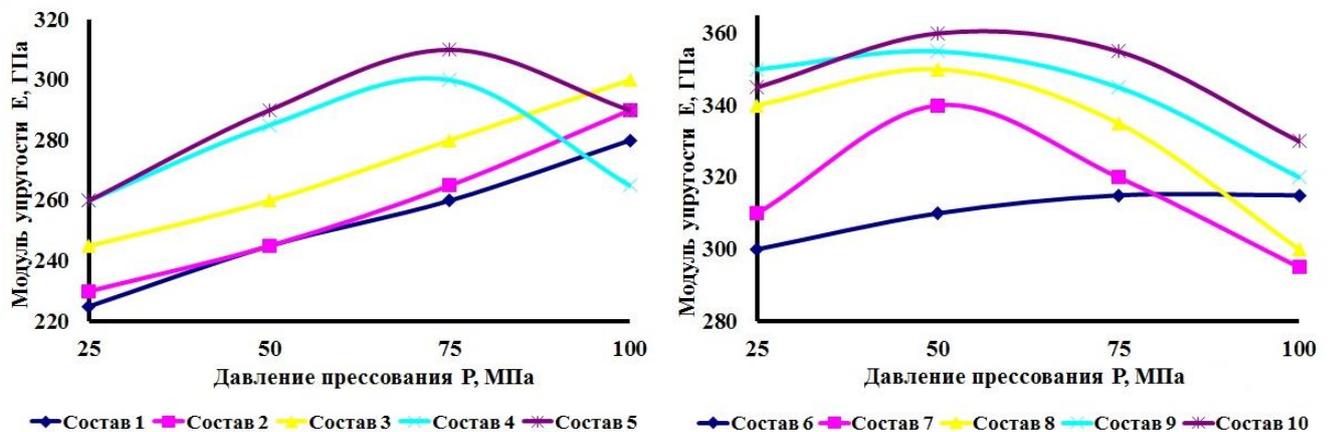


Рисунок 150 – Зависимости модуля упругости образцов от давления прессования для разных составов

Практически для всех составов (исключение составы 1–3) зависимости носят экстремальный характер с максимумом свойств в точке оптимального давления прессования заготовок. Прослеживается тенденция увеличения показателя модуля упругости при возрастании содержания ультрадисперсного порошка нитрида кремния в составе материала (рисунок 151). Поскольку модуль упругости непосредственно зависит от плотности, следовательно, более плотно-спеченные материалы, при максимальном количестве УДП, показали высокий уровень свойств, что подтверждается приведенными графиками (рисунок 150).



Рисунок 151 – Зависимость модуля упругости образцов от количества УДП нитрида кремния



Рисунок 152 – Зависимость коэффициента трещиностойкости образцов от количества УДП нитрида кремния



Рисунок 153 – Зависимость твердости по Виккерсу образцов от количества УДП Si₃N₄

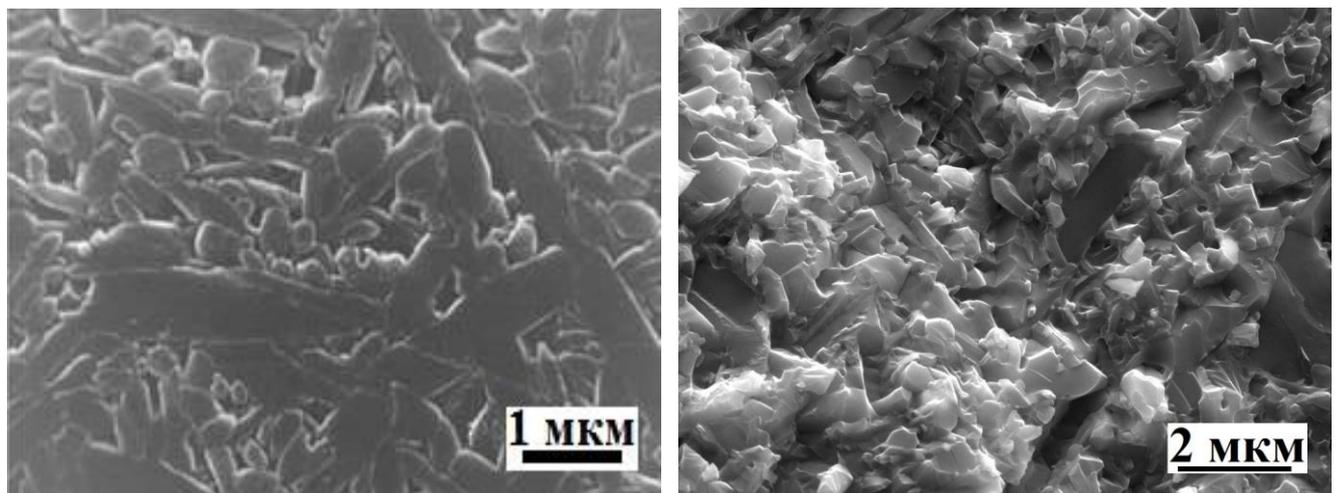
Важной характеристикой композиционных материалов является коэффициент трещиностойкости (вязкость разрушения), который также зависит от дефектов структуры. В работе [270] показано, что при увеличении плотности керамики на основе Si₃N₄ ее вязкость разрушения возрастает. Большое влияние на механические свойства нитридокремниевых ма-

териалов оказывают количество и состав спекающей добавки. Так добавка оксида иттрия повышает вязкость спекающей добавки, а оксида алюминия размягчает её [519]. Величину K_{1c} хрупкой керамики можно повысить путем введения высокодисперсных включений второй фазы. В работах [519, 533] показано, что при введении в керамику на основе нитрида кремния небольшого количества TiN коэффициент трещиностойкости ее повы-

шается в 1,5 раза. Как показано в работе [534], при увеличении концентрации УДП объемный процент пор снижается, уменьшая тем самым вероятность распространения локальных трещин (рисунок 152).

С увеличением содержания УДП Si_3N_4 уровень твердости спеченных материалов снижается (рисунок 153). При спекании частицы Si_3N_4 начинают растворяться в оксидной связке, образуя «сиалоновую» фазу, имеющую меньшую твердость, чем зерна Si_3N_4 , что снижает уровень твердости SSN-материала.

Структура спеченных материалов характеризуется наличием вытянутых зерен, армирующих материал и повышающих уровень его механических свойств (рисунок 154). Содержание в структуре материала вытянутых зерен возрастает на заключительной стадии спекания (высокотемпературная выдержка). Отношение длины зерен к диаметру достигает 3–5. По данным [313], активная стадия роста зерен длится 7–10 мин.



а)

б)

Рисунок 154 – Микроструктуры спеченных материалов на основе нитрида кремния с добавками УДП Si_3N_4 (состав 5): а) травленный шлиф; б) фрактограмма

По результатам исследования можно сделать следующие выводы: методом жидкофазного спекания получен высокоплотный материал ($\rho=3,28 \text{ г/см}^3$) на основе УДП Si_3N_4 ; изучен процесс структурообразования материала при спекании и определены основные механические свойства ($\sigma_{\text{изг}} = 600 \pm 15 \text{ МПа}$; $K_{IC} = 5,0 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $HV = 15,2 \pm 0,2 \text{ ГПа}$). Для более полного анализа консолидации материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MeO}$ изучен механизм жидкофазного спекания нитрида кремния с оксидными добавками.

4.3 Изучение механизма спекания нитрида кремния с оксидами

Наиболее перспективными активирующими добавками, обеспечивающими при термообработке образование расплава и проведение спекания нитрида кремния по жидкофазному механизму, являются оксиды Al_2O_3 , Y_2O_3 и MgO [272].

Хорошее смачивание расплавом оксидов частиц нитрида кремния способствует уплотнению материала при спекании, а также синтезу фазы $SiAlON$ и $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 фазовому переходу, сопровождающемуся ростом вытянутых зерен, что повышает уровень механических свойств. Изучение механизма жидкофазного спекания нитрида кремния с оксидными активирующими добавками является важной научной и технологической задачей. В качестве активирующей спекающей добавки для SSN выбрана оксидная композиция, соответствующая составу на диаграмме состояния системы MgO – Y_2O_3 – Al_2O_3 по разрезу гранат–шпинель (МҮА) с температурой плавления $1775\text{ }^\circ\text{C}$ [394, 534].

В работе использовали порошки: Si_3N_4 , марки LC–12 и оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , марки «Ч», размером $d_{0,5} = 1,0$ мкм; 1,2 мкм и 0,6 мкм. Состав материала приведен в таблице 48.

Таблица 48 – Состав исследуемого керамического материала

Содержание компонентов, % мас.				Теоретическая плотность, г/см ³
Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	Si_3N_4	
5,20	4,10	0,70	90	3,30

Исходные порошки в необходимом соотношении (таблица 48) смешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта. В качестве пластификатора использовали 2 % раствор органических связующих. Суспензию сушили в вакуумном шкафу, порошок гранулировали. Из шихты формовали образцы, которые спекали при температуре $1780\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 с изотермической выдержкой 1 ч. Температура спекания выбрана исходя из анализа результатов дилатометрической кривой усадки – $У = 18,9\%$ при температуре $1780 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 155).

Микроструктура SSN-материала (рисунок 156), аналогична полученной ранее в работах [401, 403, 404]. Структура SSN-материала представлена темной фазой, соответствующей зернам Si_3N_4 , светлой фазой – оксиды и черной – поры. Свойства SSN-материала представлены в таблице 49.

По данным РФА (рисунок 157) основной кристаллической фазой SSN является β - Si_3N_4 , также в материале присутствуют фазы $SiAlON$, оксинитрида β - Si_2N_2O , оксидов – YAG и MA.

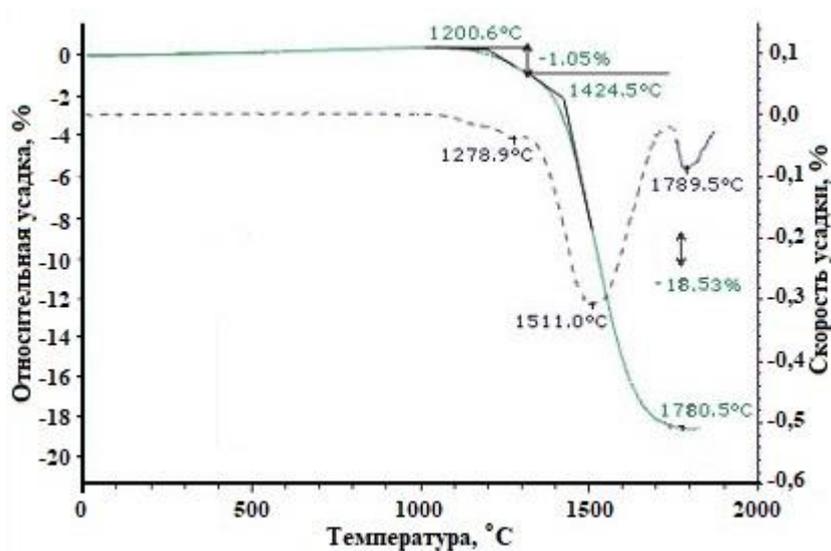


Рисунок 155 – Зависимости относительной усадки и скорости усадки материала 90 % мас. Si_3N_4 + 10 % мас. МУА от температуры спекания

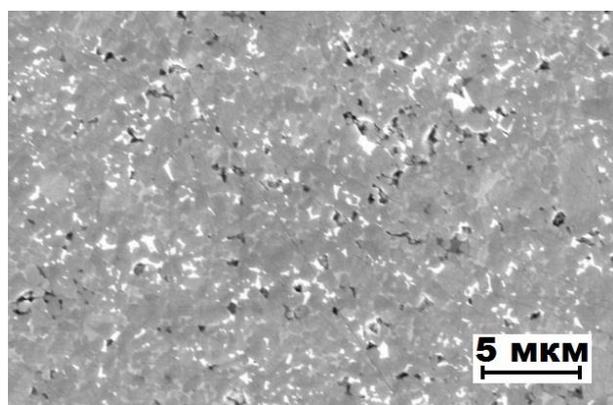


Рисунок 156 – Микроструктура SSN-материала

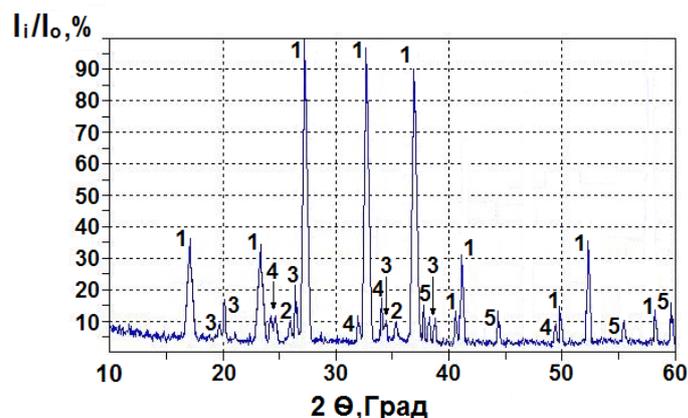


Рисунок 157 – Дифрактограмма спекленного SSN-материала. 1 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; 2 – SiAlON ; 3 – $\beta\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$; 4 – $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 49 – Свойства нитридокремниевого материала

Относительная плотность $\rho_{\text{отн}}$, %	Пористость P , %	Размер зерен, мкм		Размер пор, мкм	
		Min	Max	Min	Max
97,2±0,2	3,1±0,2	$L = 0,2$	$L = 2,3$	0,3	0,8

Количественный элементный рентгенофазовый анализ SSN (рисунок 158) выявил наличие в материале трех областей: центр нитридного зерна (ядро) – 60,5 % мас. Si и 39,5 % мас. N соответствует составу Si_3N_4 (участок 3); край зерна (граничный слой) соответствует составу иттрий-магниевого SiAlON (участок 1). В процессе спекания оксиды взаимодействуют с Si_3N_4 , замещая часть кремния алюминием, иттрием и магнием, а часть азота – кислородом. На поверхности зерна нитрида кремния растет слой SiAlON. Анион кислорода более интенсивно внедряется в кристаллическую решетку Si_3N_4 , ча-

стично заменяя азот, поэтому фаза между ядром и граничным слоем, обогащённая кислородом, соответствует составу $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (участок 2, рисунок 158). Результаты количественного элементного анализа SSN-материала приведены в таблице 50.

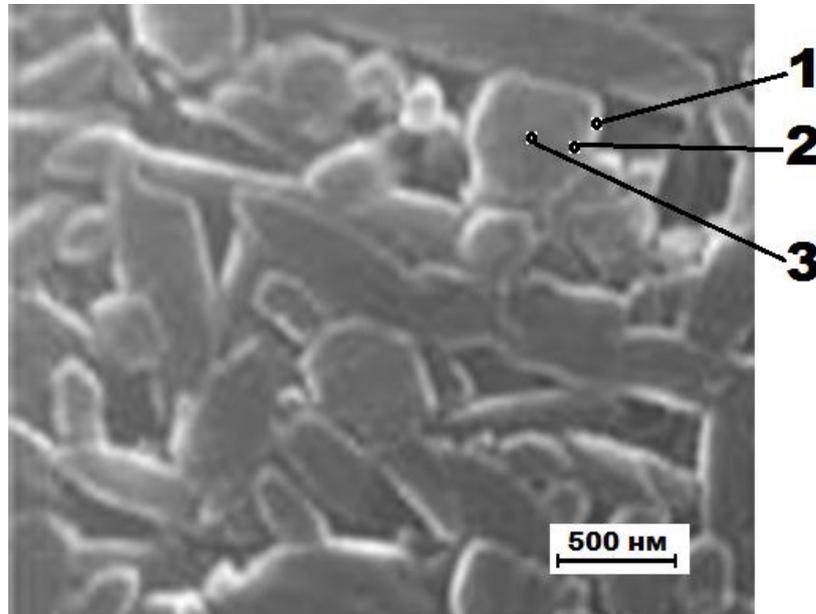


Рисунок 158 – Микроструктура травленного шлифа SSN-материала

Таблица 50 – Элементный состав анализируемых участков SSN-материала

№ участка	Si K	N K	O K	Al K	Mg K	Y L
1	32,6	24,8	16,2	22,8	0,2	3,4
2	59,3	35,8	4,9	0	0	0
3	60,5	39,5	0	0	0	0

Важным обстоятельством является то, что при полном смачивании зерен Si_3N_4 оксидным расплавом, граничный слой растет на поверхности первичных зерен равномерно во всех направлениях.

При спекании диффузия Y, Al и Mg из оксидного расплава в зерна Si_3N_4 регулируется временем высокотемпературной выдержки. Одновременно идет диффузия Si из нитрида с образованием оксисиликатного расплава Y, Al и Mg с малой концентрацией кремния.

При хорошей смачиваемости жидкостью твердой фазы (угол смачивания близок к 0°) силы поверхностного натяжения облегчают перестановку частиц и дальнейшее уплотнение материала, жидкость растекается по поверхности частиц, смачивая пространство между ними (поры), способствуя их перестройке и более плотной упаковке.

Структура SSN-материала, также как LPSSiC [16], представлена моделью «зерно (ядро и граничный слой) – межзеренная фаза», однако, в данном случае механизм спекания несколько иной:

- 1) взаимодействие частиц Si_3N_4 с оксидами в местах контакта с образованием фазы SiAlON;
- 2) размягчение оксидов и насыщение их нитридной фазой, за счет растворения мелких частиц Si_3N_4 в оксиде;
- 3) рост на поверхности крупных зерен нитрида кремния слоя SiAlON;
- 4) максимальное уплотнение за счет перераспределения оставшегося оксидного расплава в межзеренные пространства (поры).

В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода формируется структура материала, включающая вытянутые «зерна Si_3N_4 » (ядра Si_3N_4 с граничным слоем SiAlON). 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 с «граничным слоем SiAlON» уже не растворяются в оксидном расплаве и насыщение последнего нитридной фазой прекращается. Как правило слой SiAlON занимает 15–25 % об. образовавшегося «зерна Si_3N_4 » (рисунок 158).

В рамках проведенного в работе [428] исследования механизма жидкофазного спекания нитрида кремния определено, что структура SSN-материала представлена моделью «зерно (ядро Si_3N_4 + граничный слой SiAlON) – межзеренная фаза». Одновременная диффузия Si и N в оксидный расплав и Y, Al и Mg из оксидного расплава в зерна Si_3N_4 приводит к образованию твердых растворов: слоя SiAlON на поверхности зерен нитрида кремния и оксисиликатного расплава Y, Al и Mg. Изучение механизма жидкофазного спекания Si_3N_4 подтверждает правильность выбора технологического режима спекания и позволяет регулировать свойства получаемых SSN-материалов.

4.4 Жидкофазное спекание материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}(\text{MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3)$

Керамика на основе Si_3N_4 отличается от LPSSiC [386] высоким уровнем прочности и трещиностойкости. Спекание выше 1800 °C приводит к интенсивной диссоциации нитрида кремния. Горячепрессованные материалы получают при температуре 1750–1800 °C со следующим уровнем свойств: $\rho_{\text{отн.}} = 98,5\text{--}99,5\%$; $\sigma_{\text{изг}} = 800\text{--}900$ МПа [535]. Разработанный в

80-е гг. XX в. и постоянно совершенствующийся метод жидкофазного спекания [536–541] позволяет получить материалы с высоким уровнем физико-механических свойств при меньшей энергоёмкости и технологических затратах. SSN-материалы, спеченные без приложения давления, требуют введения большого количества оксидных спекающих добавок (15–20 % мас.) для обеспечения высокой степени смачивания жидкой фазой частиц нитрида кремния [523]. Консолидировать материалы, состоящие из порошков разной геометрической формы (равноосные, чешуйчатые, осколочные, вытянутые) до высокой плотности можно также при длительной высокотемпературной выдержке (1–2 ч.), что позволит полностью закончить процессы капиллярного смачивания, перестройки частиц, массопереноса и фазового $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 перехода. Для спекания SSN-материалов необходимо использовать, помимо высокодисперсных порошков нитрида кремния, легкоплавкие оксидные композиции эвтектического состава, что позволит завершить все процессы консолидации при температуре ≤ 1800 °С. В работе [542] использовали оксиды системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой эвтектики 1597 °С. Однако высокая гидрофильность оксида кальция при плохой гомогенизации шихтовых смесей со временем приводит к разрушению нитридокремниевых материалов, содержащих CaO . Также керамика в системе $\text{Si}_3\text{N}_4-(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ имеет низкий уровень жаропрочности и может использоваться только при температурах до 1200 °С.

В данном разделе диссертационной работы методом жидкофазного спекания получены материалы на основе отечественного порошка Si_3N_4 с активирующей спекание добавкой MgO , имеющей температуру эвтектики 1775 °С.

Для спекания керамических материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4-(\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$ использовали порошок Si_3N_4 , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в ФГБУ ИСМАН РАН (г. Черноголовка, Россия) с размером частиц $d_{0,5} = 2,1$ мкм. Нитрид кремния измельчали в планетарной мельнице в течение 0,5 ч. в среде этилового спирта до размера $d_{0,5} = 1,0$ мкм. Порошки оксидов, марки «Ч», имели следующие размеры: $\text{Al}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,0$ мкм; $\text{Y}_2\text{O}_3 - d_{0,5} = 1,0$ мкм; $\text{MgO} - d_{0,5} = 0,6$ мкм. Составы материалов и их теоретическая плотность представлены в таблице 51.

Таблица 51 – Составы керамических материалов на основе Si_3N_4

№ состава	Содержание компонентов, % мас.				Теоретическая плотность, г/см ³
	Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	Si_3N_4	
1	2,60	2,05	0,35	95	3,25
2	5,20	4,10	0,70	90	3,30
3	7,80	6,15	1,05	85	3,34
4	10,40	8,20	1,40	80	3,38

Исходные порошки оксидов в нужном соотношении смешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта в течение 10 ч. Затем в суспензию добавляли порошок Si_3N_4 . Общее время перемешивания 20 ч. В качестве пластификатора использовали органические связующие, в количестве 2 % от массы порошка, вводимые в суспензию на стадии перемешивания компонентов. Полученную суспензию сушили в вакуумном шкафу, порошок гранулировали, из него формовали образцы размером 6×6×60 мм для определения физико-механических свойств. Образцы сушили, затем спекали в вакуумной печи при температуре 1780 °С с изотермической выдержкой 1 ч. в атмосфере N_2 .

Взаимодействие и образование фаз в трехкомпонентной системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ разобрано ранее в п. 4.1, в другой трехкомпонентной системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$, помимо β' -сиалона состава $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=0\div 4,2$), присутствуют фазы: форстерит ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$); шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$); азотированная шпинель ($\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), а также фазы, присутствующие в 2-компонентных системах, составляющих исследуемую [525, 553]. В четырехкомпонентной системе Si--Mg--Al--N обнаружено существование α' -сиалона, имеющего состав $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{Mg}_{x\leq 1}\text{N}_{16}$. Структура его образуется из $\alpha\text{-Si}_{12}\text{N}_{16}$ при частичной замене Si на Al. Дисбаланс валентности компенсируется заполнением промежутков в решетке $(\text{Si}, \text{Al})\text{N}$ магнием. Переход $\alpha'\rightarrow\beta'$ для «сиалона», как и $\alpha\rightarrow\beta$ для Si_3N_4 осуществляется только при наличии жидкой фазы.

Образцы с высоким содержанием оксидной добавки (15–20 % мас.) характеризуются значительной плотностью после спекания, достигая $\rho_{\text{отн}} = 98\text{--}99\%$ (таблица 52).

Таблица 52 – Относительная плотность и пористость материалов на основе Si_3N_4

№ состава	Относительная плотность $\rho_{\text{отн}}\pm 0,3$, %	Пористость $P\pm 0,3$, %	Размер пор, мкм	
			P_{max}	P_{min}
1	95,3	5,7	1,4	0,3
2	97,2	3,1	0,8	0,3
3	98,6	1,8	1,1	0,2
4	98,9	1,4	0,5	0,2

Введение малого количества оксидов (5 % мас.) не приводит к получению высокоплотного нитридокремниевого материала (таблица 52). Значения пористости коррелируют с плотностью материала и при высоком содержании оксидов (15–20 % мас.) пористость составляет 1,4–1,8 %.

Пористость жидкофазно-спеченного нитрида кремния не должна превышать 3 % об., это условие осуществляется при равномерном распределении оксидных частиц, находящихся в эвтектическом соотношении, между частицами Si_3N_4 . Однако достичь высокой гомогенизации шихты при механическом перемешивании компонентов крайне сложно.

В реальных системах при спекании образующаяся жидкая фаза заполняет не все контактные участки и пространства между зернами Si_3N_4 , особенно это характерно для состава 1 с малым содержанием оксидов (5 % мас.). При увеличении концентрации оксидов объемное количество пор уменьшается. Основное количество пор представляет из себя разобщенные включения размером 0,5–1,0 мкм и только лишь отдельные участки, не заполненные жидкой фазой, достигают размеров 1,5–2,0 мкм (таблица 52, рисунок 159).

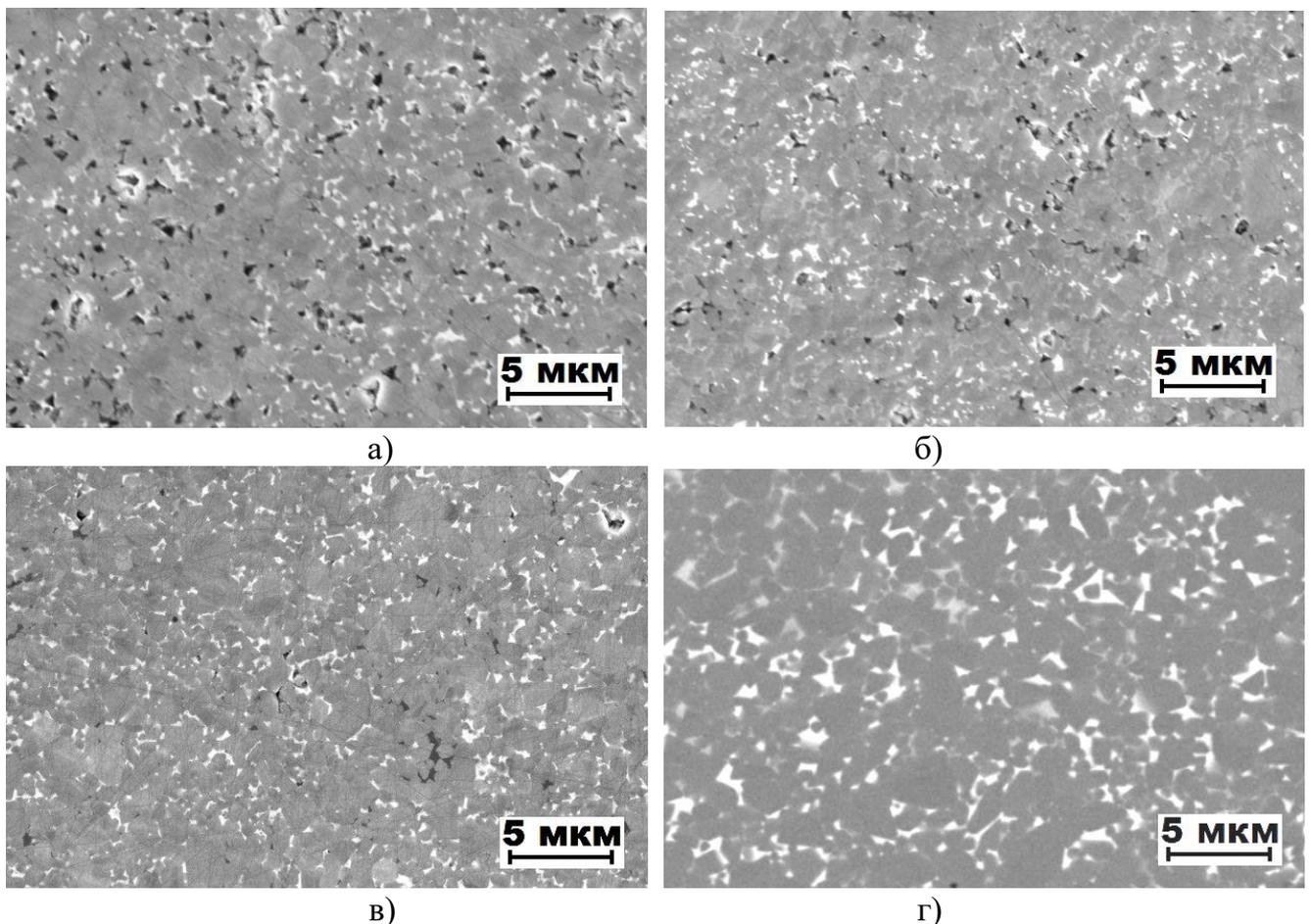


Рисунок 159 – Микроструктура SSN с разным содержанием оксидных добавок:
а) 5 % мас.; б) 10 % мас.; в) 15 % мас.; г) 20 % мас.

Результаты РФА показали, что в процессе спекания образуются 3 основных соединения – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 160). Не прореагировавших индивидуальных оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO не обнаружено. При проведении РФА спеченного материала зафиксированы дифракционные пики, соответствующие соединению $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Образование ок-

синитрида кремния происходит при повышенных температурах ($> 1610\text{ }^\circ\text{C}$) в результате взаимодействия нитрида кремния с SiO_2 , находящегося на его поверхности, со спекающими оксидными добавками. В составе № 1 с малым содержанием оксидов присутствует небольшое количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рисунок 160,а), что подтверждает предположение о влиянии количества жидкой фазы на $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход [428]. При увеличении количества оксидов $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход проходит полностью (рисунок 160,б-г). С возрастанием оксидной добавки увеличивается количество фазы Si-Al-O-N , соответствующей формуле $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$.

Плотность и пористость спеченных материалов определяют уровень их упругих и механических характеристик ($E_{\text{упр}}$, $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$) (таблица 53).

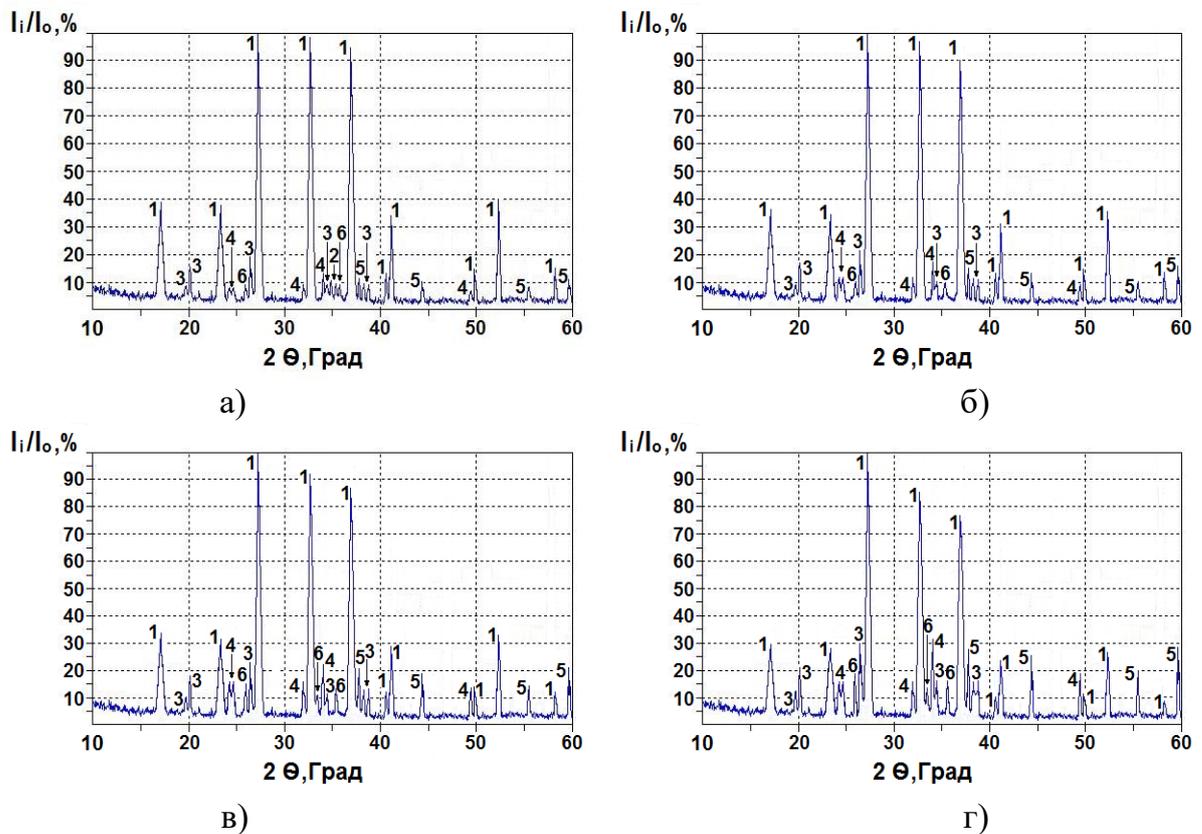


Рисунок 160 – Дифрактограммы спеченных материалов системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разной концентрации оксидной добавки: а) 5 % мас.; б) 10 % мас.; в) 15 % мас.; г) 20 % мас. 1 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; 2 – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; 3 – $\beta\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$; 4 – $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 6 – $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$.

Значение модуля упругости жидкофазно-спеченных материалов зависит от наличия в составе материала дефектов структуры, а также от количества спекающей добавки. С возрастанием содержания оксидной спекающей добавки пористость материала снижается, а уровень модуля упругости повышается, достигая $E_{\text{упр}} = 380 \pm 10$ ГПа (для материала

состава 3). При 20 % мас. МҮА значение E_{yup} уменьшается, поскольку в составе материала присутствует большое количество оксидов, имеющих низкий уровень E_{yup} (таблица 53).

Таблица 53 – Свойства спеченных образцов на основе нитрида кремния

№ состава	Усадка, %	Модуль упругости $E_{yup} \pm 10$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 15$, МПа	Прочность при сжатии $\sigma_{сж} \pm 15$, МПа	Коэфф-т трещин-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,3$, ГПа
1	19,2	310	340	490	3,5	17,4
2	19,8	340	470	610	3,8	16,8
3	20,4	380	520	730	4,2	16,3
4	20,6	340	490	805	5,0	15,7

Механические свойства материала зависят от дефектов структуры, размера частиц твердой фазы и от количества спекающих добавок. При соблюдении технологического режима подготовки и спекания материалов, выбора оптимального дисперсного состава шихты, обеспечивающего максимальную упаковку частиц при формовании, и применении необходимого для максимального уплотнения количества оксидных добавок можно получить керамику с высоким уровнем механических свойств, приближающимся к уровню свойств горячепрессованных материалов.

Зависимость прочности при изгибе от содержания оксидов носит экстремальный характер с максимумом у состава, имеющего оптимальное количество спекающей добавки (таблица 53). Уменьшение прочности при изгибе для материала состава 4 связано с формированием структуры, характеризующейся наличием большого количества вытянутых зерен (рисунок 161). Представленная на рисунке 162 микроструктура Si_3N_4 -материала содержит вытянутые Si_3N_4 -зерна, сформированные в результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода. Светлая фаза между зернами – МҮА.

Прочность при сжатии зависит от количества спекающих добавок и при максимальной их концентрации (20 % мас.) достигает значения 805 ± 15 МПа. Анизотропия свойств материалов на основе нитрида кремния зависит от наличия в их составе вытянутых хаотично распределенных β - Si_3N_4 зерен. При небольшом количестве МҮА (5–10 % мас.) SSN-материал противостоит высоким изгибным нагрузкам, однако при увеличении количества оксидной добавки (15–20 % мас.) вытянутые зерна, расположенные параллельно распространяющейся трещине, не снижают ее скорость, что уменьшает значение прочности при изгибе. Обратная ситуация при испытании прочности на сжатие – вытя-

нутые зерна, расположенные перпендикулярно распространяющимся трещинам (рисунок 162), способствуют замедлению трещин и повышению уровня $\sigma_{сж}$ даже при высоком содержании оксидной добавки (≥ 20 % мас.) (таблица 53).

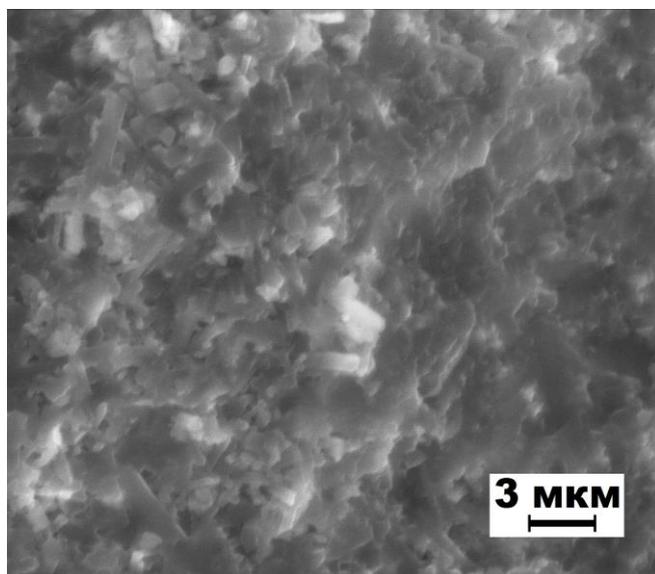


Рисунок 161 – Фрактограмма образца состава 4

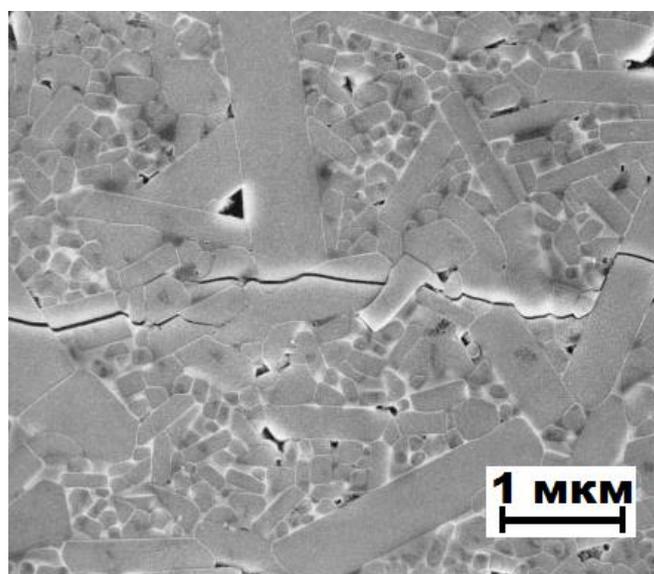


Рисунок 162 – Распространение трещин в Si₃N₄-материале состава 4

Трещины в материале распространяются преимущественно по интеркристаллитному механизму, огибая зерна нитрида кремния (рисунок 162). При увеличении количества вытянутых зерен в материале путь трещины возрастает, повышая значение коэффициента трещиностойкости K_{IC} (таблица 53).

Твердость Si₃N₄-материала зависит от твердости входящих в него фаз, поэтому при возрастании содержания оксидной добавки, приводящей к образованию сложных оксидов, «сиалона» и оксинитрида, общая твердость материала снижается (таблица 53).

Керамика принадлежит к хрупким материалам, не проявляющим макроскопической пластичности при нагружении и разрушении вплоть до температур диссоциации соединений. Это явление делает возможным создание уникального класса конструкционных материалов, характеризующихся высокой твердостью, прочностью и стабильностью механических свойств в широком интервале температур, существенно превышающих уровень свойств металлических сплавов (к таким материалам относится также жидкофазно-спеченный карбид кремния). Достигнутый в работе высокий уровень механических характеристик: $\sigma_{изг} = (490-520) \pm 15$ МПа, $\sigma_{сж} = (730-805) \pm 15$ МПа, $K_{IC} = 4,2-5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} спеченных материалов (при содержании спекающей добавки 15–20 % мас.) [544–546] позволяют реко-

мендовать их для применения в различных областях промышленности при производстве подшипников скольжения, шариков для подшипников качения, торцевых уплотнителей для центробежных насосов, режущего инструмента и абразивных сопел, лопаток турбин и огнеупорных изделий.

4.5 Соосаждение оксидов из раствора солей как метод равномерного нанесения оксидов на поверхность частиц нитрида кремния

В последние два десятилетия широкое распространение получил метод жидкофазного спекания нитрида кремния [404, 519, 520, 534], как энергоемкий и технологичный процесс, позволяющий получать материалы с высоким уровнем механических свойств. Согласно [428] при спекании материалов на основе Si_3N_4 с оксидными активирующими добавками, включающими Al_2O_3 , на поверхности зерен нитрида кремния формируется «граничный слой», соответствующий фазе SiAlON . Взаимодействие Si_3N_4 и оксидов с образованием «сиалоновой» фазы начинается при температуре $1650\text{ }^\circ\text{C}$, что отличает SSN-материалы, способные полностью уплотняться ($\rho_{\text{отн}} = 98,0\text{--}98,5\text{ \%}$) при температуре ниже $1800\text{ }^\circ\text{C}$, от LPSSiC [394]. Для консолидации последних необходимо образование жидкой фазы, осуществление процессов массопереноса, поворота и скольжения частиц по межзеренным границам, что реализуется при температуре выше $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Прочностные свойства SSN-материалов, благодаря явлению анизотропии («самоармированию» структуры вытянутыми $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ зернами) выше [545], чем у LPSSiC-материалов [394]. Однако уровень твердости нитридных материалов ниже, что связано с меньшей твердостью фазы SiAlON на поверхности зерен Si_3N_4 . С повышением содержания оксидов до 15 \% мас. увеличивает-ся слой SiAlON и снижается уровень твердости Si_3N_4 -керамики. При 20 \% мас. содержания оксидов рост «граничного слоя» SiAlON замедляется и в межзеренном пространстве остается большое количество оксидов, твердость которых также имеет низкие значения [522]. Плотность такой керамики, по данным [524], доходит до значений $98,8\text{--}99,1\text{ \%}$, что определяет высокий уровень механических свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 630\text{ МПа}$; $K_{IC} = 5,6\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, однако уровень твердости имеет низкие значения – $HV = 15,3\text{ ГПа}$. Одним из решений проблемы получения SSN-материалов с высоким уровнем механических свойств, в том числе и твердости, является снижение концентрации оксидов, при равномерном распределении их между зерен Si_3N_4 , что можно осуществить только растворным методом, в частности, соосаждением из раствора солей (СРС).

4.5.1 Подготовка и спекание керамических материалов

Задачей данного раздела исследования является получение шихты на основе нитрида кремния с оксидами методом гомогенизации в водных растворах, соосаждением катионов металлов в форме гидроксидов с последующим переводом их в оксидную форму, получение из шихты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MeO}$ керамики методом жидкофазного спекания, с высоким уровнем физико-механических свойств при условии малого содержания оксидов и спекания при меньших температурах.

В качестве оксидных компонентов, применяемых в дальнейшем как активирующие спекание добавки, использовали эвтектические смеси оксидов: 1) Y_2O_3 (18,5 % мол.) и Al_2O_3 (81,5 % мол.) системы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Al}_2\text{O}_3$ с температурой эвтектики $T_{\text{эвт.}} = 1826$ °С; 2) MgO (16,4 % мол.) и Al_2O_3 (83,6 % мол.) системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ с температурой эвтектики $T_{\text{эвт.}} = 1995$ °С; 3) MgO (21,0 % мол.), Y_2O_3 (21,0 % мол.) и Al_2O_3 (58,0 % мол.) системы $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с температурой эвтектики $T_{\text{эвт.}} = 1775$ °С. Растворы соответствующих солей в дистиллированной воде готовили в пересчете на массовые проценты компонентов с учетом конечного содержания оксидов в составе нитридокремниевого материала, равного 3–5 % мас.

В работе использовали порошок Si_3N_4 , полученный методом СВС в ФГБУ ИСМАН РАН (г. Черноголовка, Россия) с дисперсностью $d_{0,5} = 2,1$ мкм. Предварительно нитрид кремния измельчали в планетарной мельнице в среде этилового спирта до размера $d_{0,5} = 1,0$ мкм.

Процесс соосаждения гидроксидов на порошок нитрида кремния с последующей термодеструкцией до гомогенных шихтовых смесей аналогичен описанному ранее в п. 3.11. Составы керамических материалов представлены в таблице 54.

Таблица 54 – Состав и температуры спекания керамических материалов на основе Si_3N_4

№ состава	Содержание компонентов, % мас.				Температура спекания, °С
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	
1	95	4,6	0,4	–	1750
2	97	2,8	0,2	–	
3	95	4,6	–	0,4	1800
4	97	2,8	–	0,2	
5	95	2,5	2,1	0,4	1700
6	97	1,6	1,2	0,2	

Шихту пластифицировали 2 % водным раствором органического связующего и гранулировали. Из гранулированной шихты при давлении 100 МПа формовали образцы

размером 6×6×60 мм, которые сушили при температуре 100–120 °С в течение 4–6 ч. и спекали в атмосфере N₂ при температурах:

- 1) 1750±10 °С (материалы системы Si₃N₄–(Y₃Al₅O₁₂–Al₂O₃));
- 2) 1800±10 °С (материалы системы Si₃N₄–(MgAl₂O₄–Al₂O₃));
- 3) 1700±10 °С (материалы системы Si₃N₄–(MgO–Y₂O₃–Al₂O₃)) с выдержкой (для всех составов) при конечной температуре 1 ч. (таблица 54).

Консолидация материалов происходит при температуре на 50–100 °С ниже температуры спекания SSN из микронных порошков [545]. Высокая плотность связана с хорошей уплотняемостью при спекании, низким уровнем испарения оксидов и разложения нитрида кремния, а также равномерным распределением оксидов, в небольшом количестве (3–5 % мас.), между зерен Si₃N₄. Материалы с добавкой 5 % мас. оксидов в системе MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ (состав 6), нанесенных методом СРС, спекаются до высокой плотности – $\rho_{\text{отн}} = 99,0 \pm 0,2$ % ($\rho = 3,21 \pm 0,01$ г/см³) (таблица 55). В то время как материалы, полученные по стандартной технологии (перемешивание микронных порошков с последующим спеканием образцов) [545], достигают плотности $\rho_{\text{отн}} = 95,3 \pm 0,3$ % (материал с добавкой 5 % мас. МҮА). Высокие значения плотности полученных материалов (таблица 55) доказывают эффективность метода соосаждения, следовательно, это дает возможность прогнозировать получение спеченных материалов с высоким уровнем механических характеристик.

Таблица 55 – Параметры уплотняемости керамических материалов на основе Si₃N₄

№ состава	Относительная плотность $\rho_{\text{отн}} \pm 0,2$, %	Пористость $P \pm 0,1$, %
1	98,1	2,2
2	98,6	1,5
3	96,8	3,6
4	97,8	2,4
5	98,4	1,5
6	99,0	0,8

4.5.2 Исследование физико-механических свойств Si₃N₄-материалов

Высокая плотность (близкая к теоретической) – $\rho_{\text{отн}} = 99,0 \pm 0,2$ %, у материала состава 6 и малая пористость (0,8±0,1 %) определяют его высокий уровень механических свойств: $E_{\text{упр}} = 470 \pm 10$ ГПа; $\sigma_{\text{изг}} = 730 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 7,4 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 22,2 \pm 0,2$ ГПа (таблица 56). Помимо прочности и вязкости разрушения материалы также обладают значительной твердостью. Малое содержание оксидных добавок

(3–5 % мас.) минимизирует слой SiAlON на поверхности зерен Si₃N₄, что не существенно, в отличие от монокристалла нитрида кремния ($H_{\mu} = 31$ ГПа), снижает общую твердость SSN ($HV = 22,2$ ГПа).

Механические свойства разработанных материалов (состав 1–6) сравнивались со свойствами (таблица 56):

- стандартного Si₃N₄ с добавкой YAG (составы 7, 8) [528];
- Si₃N₄ с добавкой оксидов в системе MUA (составы 9–11) [545];
- материала SiC с добавкой оксидов в системе MUA (составы 12–14) [429];
- материала SiC с добавкой оксидов в системе MUA, нанесенной методом CPC (составы 15, 16) [547].

Таблица 56 – Механические свойства композиционных керамических материалов

№ состава	Количество оксидов, % мас.	Темп-ра спекания, °С	Модуль упругости $E_{упр} \pm 10$, ГПа	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Коэфф-т трещин-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
1	3	1750	440	650	6,6	22,6
2	5		460	690	7,1	22,4
3	3	1800	340	490	5,1	21,7
4	5		350	530	5,2	21,1
5	3	1700	440	690	6,9	23,0
6	5		470	730	7,4	22,2
7	10	1780	260	340	3,9	17,8
8	15		300	410	4,4	16,3
9	5		310	340	3,5	17,4
10	10		340	470	3,8	16,8
11	15		380	520	4,2	16,3
12	8	1880	–	380	3,7	24,0
13	10		–	580	5,3	23,0
14	15		–	600	5,5	22,0
15	10	1850	320	320	–	21,3
16	15		370	400	–	18,0

В отличие от нитрида и карбида кремния, полученных по стандартной технологии, а также SiC с нанесенными методом CPC оксидами (состав 15, 16), разработанные материалы (состав 1–6) обладают повышенным уровнем механических свойств (таблица 56). Благодаря малому содержанию оксидов (3–5 % мас.) модуль упругости имеет максимальное значение – $E_{упр} = (440–470) \pm 10$ ГПа (составы 5, 6). Равномерное распределение оксидов приводит к лучшей консолидации материала и, как следствие, к большой прочности –

$\sigma_{изг} = (690-730)\pm 10$ МПа и коэффициенту трещиностойкости $-K_{IC} = (6,9-7,4)\pm 0,2$ МПа·м^{1/2}. Тонкий слой фазы SiAlON, сформированный в процессе спекания оказывает незначительное влияние на твердость ($HV = (22,2-23,0)\pm 0,2$ ГПа). Положительной особенностью также является значительное снижение температуры спекания (1700 °С) по сравнению со спеканием стандартных материалов (составы 7–16).

Структура спеченной керамики характеризуется наличием мелких зерен нитрида кремния с небольшим количеством вытянутых зерен (рисунок 163), синтезируемых в процессе спекания, в результате $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода, зерен Si₃N₄. Вытянутые зерна β -Si₃N₄ «самоармируют» керамику и значительно повышают уровень механических свойств (таблица 56, составы 1–6) по сравнению с уровнем свойств материалов, полученных по стандартной технологии (таблица 56, составы 7–11).

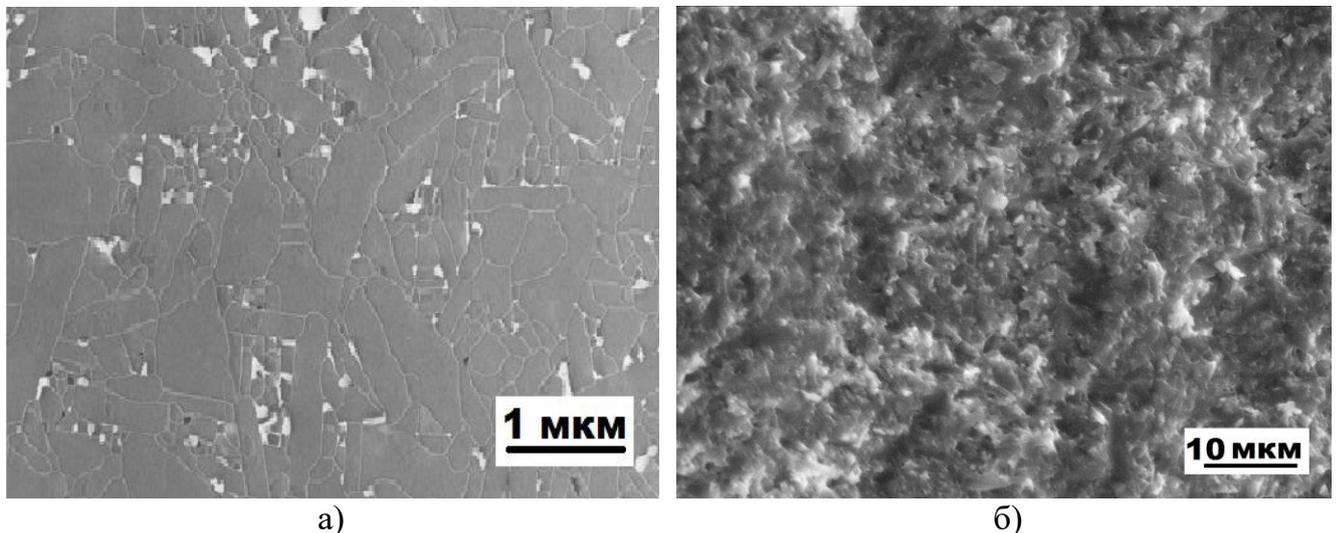


Рисунок 163 – Микроструктура (а) и фрактограмма (б) Si₃N₄ + 5 % мас. МУА (состав 6)

Способ нанесения слоя сложных оксидов эвтектического состава на частицы порошка Si₃N₄ (метод соосаждения) с последующим спеканием керамики позволяет получить материалы с высоким уровнем физико-механических свойств, по сравнению с материалами, полученными по стандартной [429, 528, 545] и ранее разработанной технологии (нанесение оксидов методом СРС на частицы SiC) [547]. Свойства полученных материалов (таблица 56) приближаются к свойствам разработанных ранее горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния [311, 313, 548].

4.6 Реакционно-спеченные материалы на основе Si₃N₄

Среди керамических материалов, нашедших широкое применение в огнеупорной промышленности, черной и цветной металлургии, радиоэлектронике и других областях

техники, в последние два десятилетия особым образом выделился новый класс материалов на основе нитрида и карбида кремния, который получил название техническая или конструкционная керамика.

Керамический материал на основе нитрида кремния обладает высокой прочностью, твердостью и термостойкостью, низкой плотностью, окалинотойкостью и инертностью во многих агрессивных средах. С 90-х гг. XX в. значительно возрос интерес к керамике на основе бескислородных соединений – нитрида и карбида кремния, связанный с возможностью их работы при температурах до 1400 °С [326].

Одним из методов получения нитрида кремния является реакционное спекание (азотирование) [549, 550], такие материалы обладают умеренным уровнем механических свойств, хорошей коррозионной стойкостью при условии меньшей температуре спекания и энергозатратах относительно метода горячего прессования [519, 551, 552] и жидкофазного спекания [553, 554]. Для повышения уровня теплофизических и механических свойств, а также термостойкости реакционно-спеченного нитрида кремния в состав шихты добавляют карбид кремния и проводят азотирование композиции $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{Si}$. При реакционном спекании в атмосфере N_2 композиции $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{Si}$ реализуются следующие физико-химические процессы: образование на зернах первичного нитрида и карбида кремния при температуре выше 1100 °С вторичного нитрида кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$) в результате взаимодействия кремния с газообразным N_2 , диффузия газообразного N_2 через слой образовавшегося вторичного $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ на поверхности кремния, растворение азота в кремниевом расплаве с образованием вторичного $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, испарение кремния и его взаимодействие с газообразным азотом с образованием вторичного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [270].

Реакционно-спеченные материалы на основе композиции нитрид кремния – карбид кремния наряду с низким коэффициентом термического расширения, высокой термостойкостью и возможностью сохранения уровня прочности до высоких температур (1400–1450 °С), обладают низким коэффициентом усадки, что позволяет получать изделия сложных геометрических форм. Поэтому отработка технологических режимов получения материалов методом реакционного спекания (азотирования) является актуальной задачей данной диссертационной работы.

Для подготовки образцов использовали следующий состав шихты: 35 % мас. Si_3N_4 (г. Макеевка, Украина); 40 % мас. SiC марки «M40» ОАО «ВАЗ» (г. Волжский, Россия); 20–25 % мас. Si марки КР00. Кусковой кремний дробили на установке КИД–60 с последую-

щим измельчением крупки в планетарной мельнице до порошка $d_{0,5} = 1,5$ мкм. Исходные порошки Si_3N_4 ($d_{0,5} = 12,4$ мкм), SiC ($d_{0,5} = 28,9$ мкм) и Si перемешивали в заданном соотношении в барабанном смесителе в среде этилового спирта. Суспензию сушили, порошок пластифицировали 2 % водным раствором органических связующих и гранулировали. Затем формовали образцы размером $5 \times 5 \times 50$ мм при давлении 100 МПа. Образцы сушили и спекали в графитовых контейнерах в вакуумной печи при температуре 1500–1700 °С с конечной высокотемпературной выдержкой 1–4 ч. На спеченных образцах определяли физико-механические свойства.

В качестве добавок использовали оксиды: Al_2O_3 (марки «ч», $d_{0,5} = 1,0$ мкм); Y_2O_3 (марки «ч», $d_{0,5} = 1,2$ мкм); MgO (марки «ч», $d_{0,5} = 0,6$ мкм).

Температурные режимы реакционного спекания и свойства композиционных материалов приведены в таблице 57.

Таблица 57 – Свойства материалов в зависимости от режима реакционного спекания

№ состава	Температура спекания, °С	Промежуточная выдержка, ч	Высокотемпературная выдержка, ч	Плотность, $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость, $P \pm 0,5$, %
1	1500	0	1	2,05	36,0
2	1600	0	1	2,09	35,0
3	1650	0	1	2,15	33,0
4	1700	0	1	2,11	34,0
5	1650	0	2	2,19	31,0
6	1650	2	2	2,22	30,0
7	1650	2	4	2,25	29,5
8	1650	4	4	2,26	29,0

Температуры спекания 1500 °С и небольшой выдержки (1 ч.) не достаточно для полного образования $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$, поэтому у материалов с низкой температурой спекания и небольшой выдержкой (состав 1) плотность мала – $\rho = 2,05 \pm 0,02$ г/см³ (таблица 57). При увеличении температуры спекания возрастает скорость взаимодействия Si и N_2 с образованием $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$, что способствует повышению плотности материала. При температуре ≥ 1700 °С увеличивается вероятность интенсивного испарения кремния, поэтому плотность материалов при этой температуре ниже (состав 4), чем у материалов, спеченных при температуре 1650 °С (состав 3). Увеличение изотермической выдержки еще более активизирует процесс азотирования кремния до $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$.

На образцах, показавших наивысшую плотность (состав 8) определяли механические свойства: модуль упругости – 88 ± 6 ГПа; прочность при изгибе – 65 ± 5 МПа.

Низкий уровень механических свойств определяется большой пористостью материала, которая может быть результатом плохого контактного сцепления первичных зерен $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{I}}$ и SiC^{I} зернами $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$. Повысить уровень плотности можно, увеличивая длительность выдержки при конечной температуре или вводя в состав материала до 5 % мас. оксидов MgO , Al_2O_3 и Y_2O_3 , обеспечивающих дополнительное контактное спекание по границам первичных зерен и уплотнение на заключительной стадии спекания (таблица 58).

Таблица 58 – Физико-механические свойства конструкционных материалов на основе Si_3N_4 – SiC

№ состава	Состав материала	Плотность, ρ , г/см ³	Модуль упругости, $E_{\text{уп}}$, ГПа	Прочность при изгибе, $\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Пористость, P , %	
		MgO^*				
9	SiC «M40» + Si_3N_4 + Si	1	2,22	91,4	65,2	30,8
10		2	2,23	91,6	114,0	30,4
11		3	2,23	92,3	127,5	30,4
12		5	2,29	92,1	123,4	28,4
			Al_2O_3^*			
13		1	2,46	129,6	152,8	24,2
14		2	2,49	129,4	188,8	23,5
15		3	2,51	129,6	192,4	22,8
16		5	2,58	130,3	200,8	20,63
			Y_2O_3^*			
17		1	2,42	124,0	134,0	25,9
18		2	2,42	123,8	145,0	23,6
19		3	2,44	123,6	148,0	23,1
20		5	2,46	124,1	152,0	22,9

* Количество оксидов рассчитывали из расчета сверх 100 % от общего содержания исходных компонентов

Максимальную плотность достигали при введении в состав материала 5 % мас. Al_2O_3 . При введении MgO плотность невысокая и составляет $\rho \approx 2,2 \pm 2,3$ г/см³. Введение Y_2O_3 также незначительно влияет на плотность материала, высокие значения объясняются большой плотностью оксида иттрия (таблица 58, рисунок 164,а).

На значения модуля упругости материала влияет его пористость. При введении оксидов, имеющих низкие значения $E_{\text{уп}}$, уровень модуля упругости должен уменьшаться, однако, для таких материалов более важно снижение общей пористости, что положительно влияет на $E_{\text{уп}}$. В результате, значения модуля упругости композиционных материалов при разном содержании оксидов остаются практически неизменными (таблица 58, рисунок 164,в).

Высокий уровень прочностных свойств достигаются на материалах при введении > 2 % мас. оксидов, однако их большое содержание нежелательно, поскольку ограничивает

предел температурной эксплуатации изделий (таблица 58, рисунок 164,г). Эффективность использования оксида алюминия в отличие от оксидов магния и иттрия заключается, вероятнее всего, в его большей совместимости с нитридом кремния, который частично растворяется в Al_2O_3 , образуя устойчивое соединение $SiAlON$ [428].

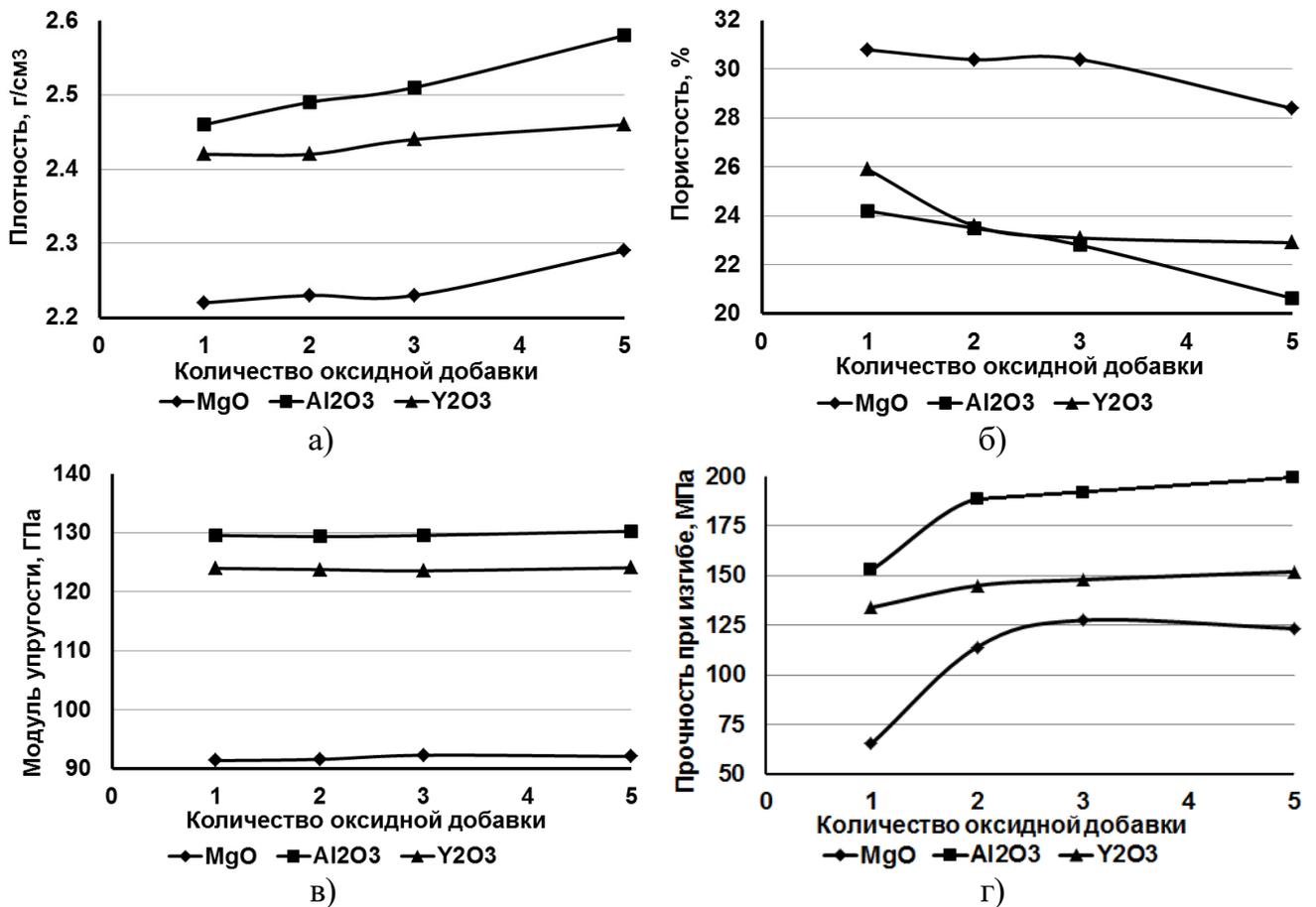


Рисунок 164 – Физико-механические свойства материалов на основе нитрида кремния при разном содержании оксидных добавок: а) плотность; б) пористость; в) модуль упругости; г) прочность при изгибе

На рисунке 165 представлены фрактограммы образца состава 14, содержащего 2 % мас. Al_2O_3 . В материале (при увеличении 1000*) зафиксированы поры, зерна SiC , а также области, содержащие $Si_3N_4^{II}$ (рисунок 165,а). При увеличении 10000* четко видна огранка зерен $Si_3N_4^{II}$ (рисунок 165,б). В процессе спекания путем кристаллизации из газовой фазы через жидкий кремний на зернах первичных карбида и нитрида кремния происходит рост «нитевидных кристаллов» $Si_3N_4^{II}$. Размер «нитевидных кристаллов» $d:h=0,5:2,0-2,5$ мкм (рисунок 165,б).

Свойства конструкционных материалов на основе нитрида кремния, особенно при высоких температурах эксплуатации, определяются чистотой межфазных границ. Последние зависят от чистоты исходных материалов, метода термической обработки, вида и количества

вводимых активаторов спекания. Наиболее качественный материал, с точки зрения формирования межфазных границ, получают методом реакционного спекания (азотирования), однако, такие материалы имеют относительно низкую плотность по сравнению со спеченными и горячепрессованными материалами [269]. Для реакционного спекания композиционного материала на основе нитрида-карбида кремния в качестве технологических засыпок можно использовать порошки Si_3N_4 , SiC , AlN , BN , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO . Основное назначение компонентов засыпки Si_3N_4 , SiC , BN – защита изделий от окисления примесями кислорода в азоте. Для предотвращения интенсивного испарения из изделий оксидов в состав засыпки вводят их равновесное содержание. Физико-механические свойства материалов с применением различных засыпок, представлены в таблице 59.

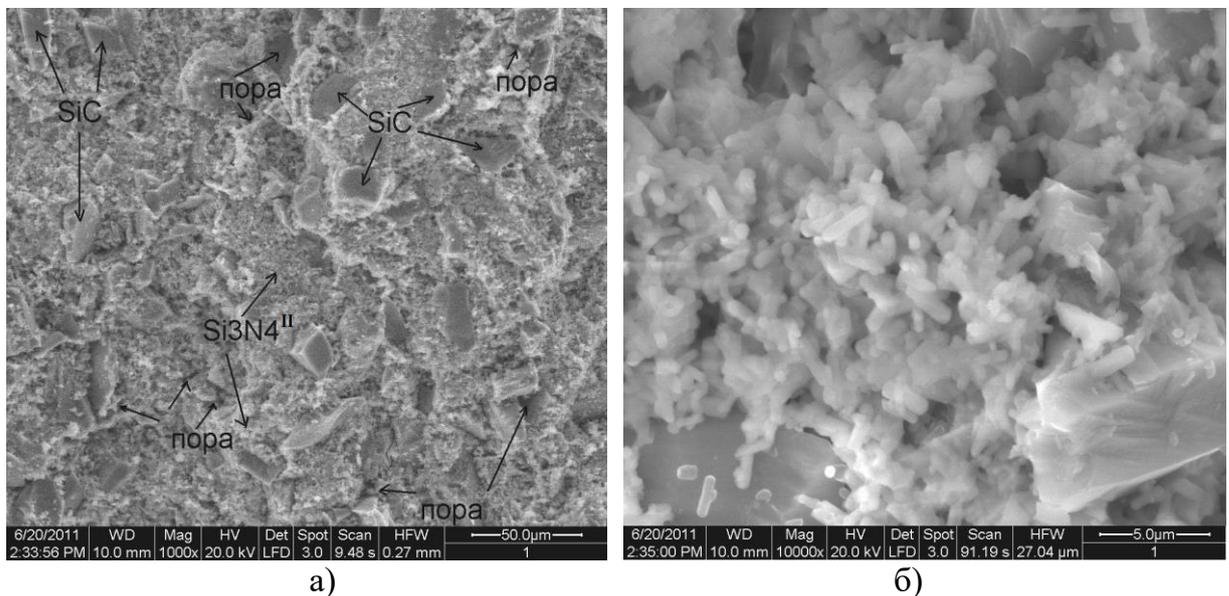


Рисунок 165 – Фрактограмма образца состава 14. Увеличение 1000* (а) и 10000* (б)

Таблица 59 – Свойства реакционно-спеченных материалов, спеченных с применением технологических засыпок

Обозначение	Состав засыпки	Прирост массы, %	Плотность, $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость, $P \pm 0,3$, %	Прочность, $\sigma_{\text{изг}} \pm 5$, МПа	Модуль упругости, $E_{\text{упр}} \pm 6$, ГПа
А	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{MgO}$	8,7	2,37	22,2	141	125
Б	$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Si} : \text{Al}_2\text{O}_3$	13,4	2,38	20,1	145	128
В	$\text{SiC} : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Si} : \text{Al}_2\text{O}_3$	13,3	2,48	23,5	150	131
Г	$\text{BN} : \text{Si} : \text{Al}_2\text{O}_3$	11,9	2,64	16,3	220	140

Высокий уровень физико-механических свойств достигнут на композиционном материале $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с 5 % мас. Al_2O_3 ($\rho = 2,64 \pm 0,02$ г/см³, $E_{\text{упр}} = 140 \pm 6$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}} = 220 \pm 5$ МПа) при использовании засыпки $\text{BN-Si-Al}_2\text{O}_3$.

При условии, что пористость «заготовок» 40,8 %, а пористость спеченных образцов около 16,3 %, практически весь кремний (засыпка состава Г) переходит в нитрид кремния, что и объясняет высокий уровень механических свойств образцов.

Рентгенофазовый анализ спеченных образцов показал, что основу материала составляют фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-SiC}$ и незначительное количество низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рисунок 166). Соотношение интенсивностей основных линий $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-SiC}$ в образце, спеченном с засыпкой состава Г (рисунок 166) составляет 1,38, для образцов, спеченных с засыпкой состава А – 1,22, что доказывает о более высоком относительном содержании фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в образцах, спеченных с засыпкой состава Г. В образцах, спеченных с засыпкой состава Б и В наблюдали присутствие практически всех возможных фаз $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-SiC}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и свободного кремния. На дифрактограмме образца (засыпка состава Г) выделен пик $\text{Si}_{\text{св}} \{400\}$, более интенсивные пики $\text{Si}_{\text{св}} \{211$ и $321\}$ накладываются на дифракционные пики $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В материале начинает синтезироваться фаза SiAlON , но из-за малого содержания исходного Al_2O_3 ее количество мало.

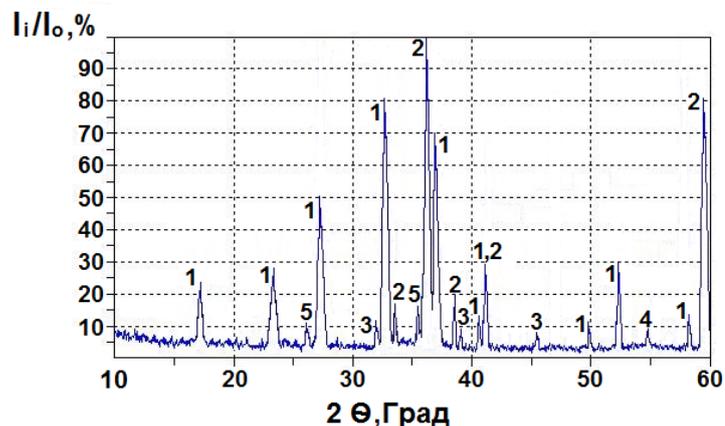


Рисунок 166 – Дифрактограмма реакционно-спеченного материала, спеченного с засыпкой состава Г. 1 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; 2 – $\alpha\text{-SiC}$; 3 – Al_2O_3 ; 4 – Si; 5 – SiAlON.

Таким образом, состав технологической засыпки существенно влияет на процессы азотирования кремния, $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода нитрида кремния, тем самым оказывая влияние на процессы спекания и уплотнения материала.

Наиболее важной особенностью метода реакционного спекания (азотирования) является возможность формования заготовок деталей как методом полусухого прессования, так

и горячего и холодного шликерного литья [555]. Применение метода шликерного литья позволяет получать изделия достаточно сложных геометрических форм и конфигураций.

Дополнительное жидкофазное спекание $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при температуре 1800 °С позволяет получить материал с высоким уровнем физико-механических свойств: $\rho = 2,95 \text{ г/см}^3$; $P = 5\text{--}6 \%$; $\sigma_{\text{изг}} = 410\text{--}430 \text{ МПа}$, что согласуется с данными работы [556], где получены реакционно-спеченные материалы на основе Si_3N_4 с высокой плотностью (до $3,0 \text{ г/см}^3$).

Проведенные в работе исследования [557] по получению композиционных материалов нитрида-карбида кремния методом реакционного спекания (азотирования) и определение возможностей получения материалов путем шликерного (горячего или холодного) литья с последующим спеканием в атмосфере N_2 при температуре 1650 °С, 4 ч., позволили сделать следующие выводы:

- применение шликерного литья, в отличие от метода полусухого прессования [545] позволяет достигнуть высокого уровня механических свойств материалов: $\rho = 2,48 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$, $P = 19,4 \pm 0,4 \%$, $E_{\text{упр}} = 133 \pm 6 \text{ ГПа}$, $\sigma_{\text{изг.}} = 180 \pm 5 \text{ МПа}$ и получать изделия сложной геометрической формы;

- введение до 5 % мас. Al_2O_3 и применение при спекании технологических засыпок состава $\text{BN:Si:Al}_2\text{O}_3$ повышает уплотняемость при спекании и снижает общую пористость до $16,3 \pm 0,3 \%$, что позволяет получать материалы с высоким уровнем прочности – $\sigma_{\text{изг}} = 220 \pm 5 \text{ МПа}$;

- использование дополнительного высокотемпературного спекания при 1800 °С позволяет получить материалы с высоким уровнем физико-механических характеристик: $\rho = 2,95 \text{ г/см}^3$; $P = 5\text{--}6 \%$; $\sigma_{\text{изг}} = 410\text{--}430 \text{ МПа}$.

4.7 Керамические материалы на основе Si_3N_4 , полученные методом SPS

Подведение импульсного электрического тока к образцу является основным отличием SPS-метода от горячего прессования. Ключевыми характеристиками процесса являются быстрый нагрев спекаемого материала и отсутствие необходимости длительной выдержки при высокой температуре. Быстрый нагрев образцов препятствует росту зерен при спекании многих материалов, позволяя получать условно «наноструктурную» керамику и «наноструктурные» композиты [558].

Целью данного раздела работы является получение спеченных материалов в системе

Si_3N_4 -YAG методом искрового плазменного спекания в установке SPS и определение их физико-механических свойств. Составы исходных порошков, приведены в таблице 60.

Таблица 60 – Составы исходных порошков материалов на основе Si_3N_4

№ состава	Концентрация исходных компонентов, % мас.		Режим спекания
	Si_3N_4	$3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	
1	95	5	SPS
2	90	10	

В работе использовали порошок Si_3N_4 марки «LC-12» размером $d_{0,5} = 1,2$ мкм. Порошки Al_2O_3 , Y_2O_3 , применяемые в качестве спекающих добавок, марки «Ч» размером $d_{0,5} = 1,0$ и $1,2$ мкм, вводили в состав шихты в соотношении, соответствующем составу YAG.

Исходные порошки в необходимом соотношении (таблица 60) перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта, суспензию сушили, порошок гранулировали протиркой через сито с размером ячейки 100 мкм. Из гранулированной шихты на установке SPS «model SPS-625» [468] в ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород) спекали образцы для исследования микроструктуры и определения физико-механических свойств.

Поведение материала при спекании наиболее наглядно описывают графики зависимости усадки от температуры спекания (рисунок 167). Температура спекания нитридокремневых материалов по пирометру составляла 1640 °C (состав 1) и 1560 °C (состав 2). Резкий подъем кривой усадки в интервале температур 1000 – 1150 °C связан с приложением внешнего давления к графитовой форме. Дальнейший рост усадки до температуры 1500 – 1550 °C связан с активным процессом синтеза YAG из индивидуальных оксидов и дальнейшим его взаимодействием с Si_3N_4 . Материал с малым содержанием оксидной добавки (5 % мас.) не спекается до высокой плотности ($\rho_{\text{отн}} = 96,3$ %, таблица 61) из-за недостатка жидкой фазы в процессе спекания. В этом случае уплотнение при спекании не заканчивается при температуре 1640 °C. Температуру SPS измеряли инфракрасным пирометром на внешней поверхности графитовой формы, поэтому истинная температура спекания материалов на 80 – 100 °C выше определенной (исходя из показателей усадки, рисунок 167): для состава 1 – 1700 – 1720 °C, для состава 2 – 1640 – 1660 °C, что на 80 – 120 °C ниже температуры стандартного жидкофазного спекания материалов на основе нитрида кремния – 1780 °C [545].

Важным параметром при проектировании композиционных материалов является пористость, которая значительно влияет на механические свойства (таблица 61).

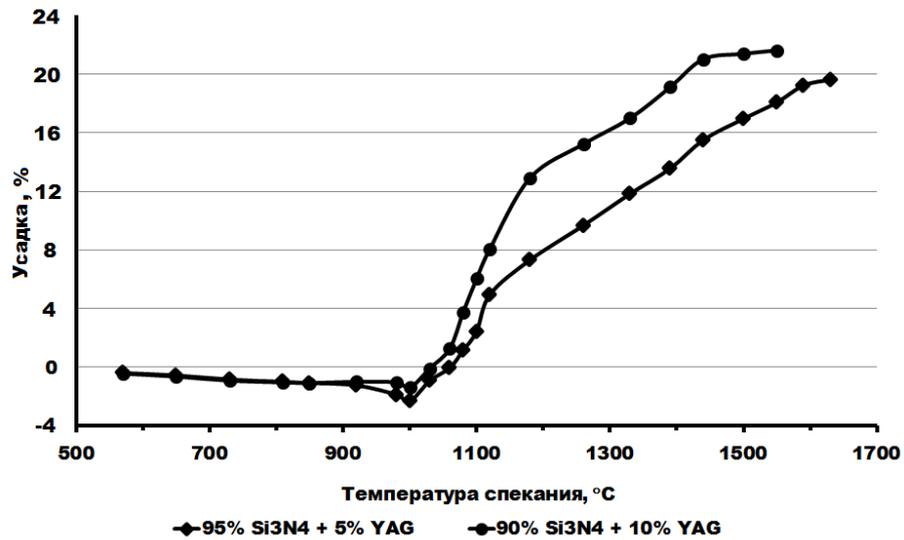


Рисунок 167 – Зависимость относительной усадки от температуры спекания методом SPS материалов на основе нитрида кремния

При увеличении содержания оксидной добавки в составе композиционного материала пористость его уменьшается, что согласуется с приведенными данными по плотности (таблица 61), также снижается значение $E_{упр}$. При дальнейшем повышении количества оксидной добавки (более 10 % мас.) значение $E_{упр}$, вероятнее всего, существенно снизится.

Таблица 61 – Физико-механические свойства материалов на основе Si₃N₄

№ состава	Относительная плотность $\rho_{отн}$, %	Пористость $P \pm 0,2$, %	Модуль упругости $E_{упр} \pm 10$, ГПа	Коэф-т трещиност-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 15$, МПа	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,3$, ГПа
1	96,3	3,8	230	5,5	620	15,4
2	96,9	3,4	220	6,5	850	14,8

Прочность при изгибе материалов Si₃N₄ + 10 % мас. YAG достигает значения $\sigma_{изг} = 850 \pm 15$ МПа. При сравнении характеристик K_{IC} и $\sigma_{изг}$ материала, спекленного в установке SPS (состав 2) и полученного свободным жидкофазным спеканием [545], последний значительно уступает по уровню механических свойств.

С увеличением содержания спекающей добавки, имеющей относительно низкую твердость, значения HV закономерно снижаются (таблица 61). Подобная зависимость наблюдается и для спеченных Si₃N₄-материалов [545].

Микроструктура Si₃N₄-материалов характеризуется наличием вытянутых зерен (рисунок 168). Исходя из значений пористости (таблица 61) можно предположить, что для полу-

чения абсолютно плотных Si_3N_4 -материалов (с плотностью, близкой к теоретической) методом SPS необходимо применять спекающие добавки в количестве более 10 % мас.

Карбид кремния при повышенных температурах ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$) является проводником, что способствует интенсификации процесса спекания в установке SPS [468]. При SPS материалов $\text{SiC} + 15\text{ \% мас. YAG}$ при $T_{\text{сн}} = 1760\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30\text{ МПа}$, $\tau = 10\text{ мин.}$ удается достигнуть плотности – $\rho_{\text{отн}} = 98,2\text{ \%}$ [468]. При повышении значения параметров спекания: $1900\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 90\text{ МПа}$ достигаемая плотность соответствует – $\rho_{\text{отн}} = 99,6\text{ \%}$ [559]. Аналогичная зависимость характерна и при спекании карбида бора. Спекание в установке SPS при технологических параметрах: $T_{\text{сн}} = 1950\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 90\text{ МПа}$, $\tau = 10\text{ мин.}$ приводит к консолидации материала с плотностью $\rho_{\text{отн}} \approx 100\text{ \%}$ от теоретической [560].

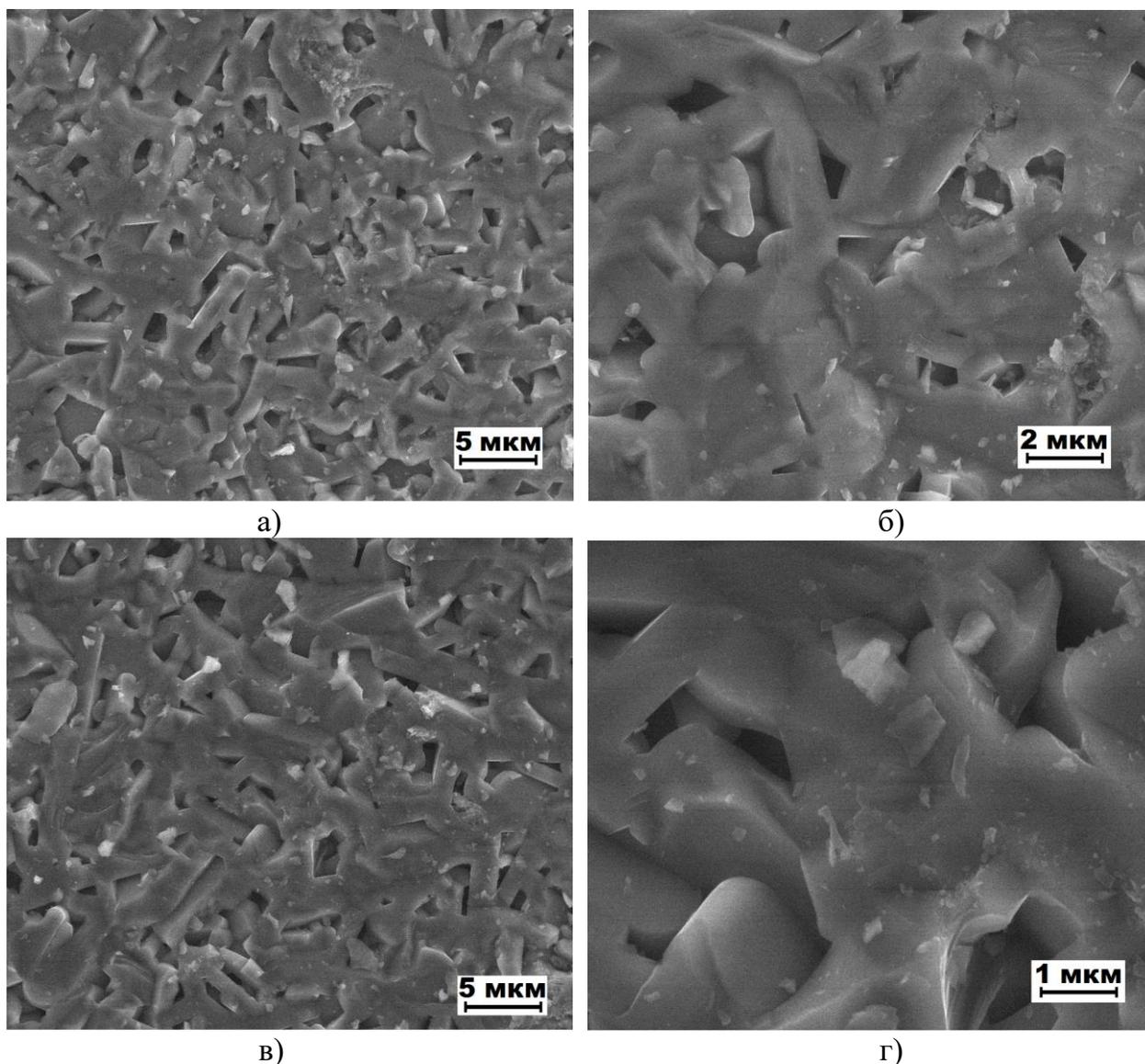


Рисунок 168 – Фрактограммы спеченных SPS методом Si_3N_4 -материалов. 5 % мас. YAG (а, б); 10 % мас. YAG (в, г). Увеличение $2000\times$ (а, в); $5000\times$ (б); $10000\times$ (г)

Несколько другой эффект проявляет нитрид кремния, являющийся диэлектриком даже при высоких температурах [561]. Поэтому реализовать высокую консолидацию при спекании материала в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--YAG}$, в установке SPS, крайне сложно. Для таких материалов процесс SPS-спекания аналогичен горячему прессованию. Для получения эффекта от SPS-спекания в материал необходимо вводить дополнительно 5–7 % мас. Si, осуществляя спекание, аналогичное реакционному [556].

Проведенные исследования [468] микроструктуры, изучение консолидации и определение механических свойств материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--YAG}$ позволяют сделать следующие выводы:

- метод SPS лучше реализуется при спекании проводящих материалов. Для спекания материалов на основе Si_3N_4 в состав необходимо вводить 5–7 % мас. Si;

- рост вытянутых $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ зерен в составе материала в результате $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода способствует его упрочнению. Однако высокоскоростное спекание в установке SPS не приводит к полному фазовому переходу. Это связано с краткостью процесса спекания, в течение которого происходят следующие явления: образование YAG; взаимодействие YAG с Si_3N_4 , приводящее к фазовому переходу и росту на поверхности зерен слоя SiAlON. Целесообразнее спекание в установке SPS совмещать с первоначальной подготовкой шихтовых компонентов методом соосаждения из растворов солей [463];

- одним из условий получения материалов, характеризующихся значительным уровнем твердости, является использование малого количества оксидной добавки (≤ 5 % мас.).

4.8 Высокотплотные керамические материалы в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MeO}$, полученные методом горячего прессования и спеканием в камерах высокого давления

В качестве спекающих добавок в работе использовали YAG и MYA, полученные из оксидов марки «Ч»: Al_2O_3 ($d_{0,5} = 1,0$ мкм); Y_2O_3 ($d_{0,5} = 1,2$ мкм); MgO ($d_{0,5} = 0,6$ мкм). Для подготовки шихтовых композиций на основе Si_3N_4 использовали следующие исходные порошки нитрида кремния:

- 1) ультрадисперсный шихтовой порошок ($S_{y0} = 60 \pm 10$ м²/г) фирмы «NEOMAT Co» состава 90 % мас. Si_3N_4 + 10 % мас. YAG, обозначенный в дальнейшем – «УДП». Шихтовой порошок состава 95 % мас. Si_3N_4 + 5 % мас. YAG дошихтовывали порошком Si_3N_4 ($S_{y0} = 60\text{--}135$ м²/г) фирмы «ПЛАЗМОТЕРМ» до стехиометрического соотношения компонентов;

2) микронный порошок Si_3N_4 марки «LC-12» фирмы «H.C. Starck», обозначенный в дальнейшем – «МКП». Порошок нитрида кремния смешивали с 5 и 10 % мас. МҮА;

3) смесевой состав – 50 % мас. «УДП» + 50 % мас. «МКП» и 50 % мас. «УДП» + 45 % мас. «МКП» + 5 % мас. YAG, обозначенный в дальнейшем – «УДП+МКП»;

4) Микронный порошок Si_3N_4 , полученный методом СВС в ФГБУ ИСМАН РАН, обозначенный в дальнейшем – «СВС».

Подготовленные шихтовые порошки спекали в установке горячего прессования (Thermal Technology Inc. Модель HP20–3560–20) в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва) при следующем технологическом режиме: $T_{сн} = 1700$ °С; $P = 30$ МПа; $\tau = 10$ мин. Свойства горячепрессованной керамики представлены в таблицах 62 и 63, микроструктура представлена на рисунке 169.

Физико-механические свойства материалов, полученных горячим прессованием, аналогичны свойствам жидкофазно-спеченных материалов [518, 531, 534, 545], выявляют следующие закономерности:

– при увеличении концентрации спекающей добавки в составе материалов повышается их плотность и снижается пористость (таблицы 62 и 63), что положительно влияет на механические свойства;

– максимальный уровень механических свойств достигнут на материале «УДП» с 10 % мас. YAG: $\sigma_{изг} = 950 \pm 20$ МПа и $K_{IC} = 7,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2};

Таблица 62 – Физико-механические свойства материалов 95% мас. Si_3N_4 +5% мас. MeO, полученных горячим прессованием

	Исходные порошки Si_3N_4			
	УДП	УДП+МКП	МКП	СВС
Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	3,22	3,25	3,18	3,15
Пористость $P \pm 0,1$, %	0,3	0,4	0,5	0,8
Коэффициент трещиностойкости $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	7,2	7,0	6,3	6,0
Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	870	860	730	710
Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа	19,6	19,8	20,0	20,4

Таблица 63 – Физико-механические свойства материалов 90% мас. Si_3N_4 +10% мас. MeO , полученных горячим прессованием

	Исходные порошки Si_3N_4			
	УДП	УДП+МКП	МКП	СВС
Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	3,25	3,28	3,25	3,20
Пористость $P \pm 0,1$, %	0,2	0,2	0,4	0,6
Коэффициент трещиностойкости $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	7,5	7,5	6,6	6,4
Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	950	920	800	750
Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа	17,5	18,0	17,9	18,3

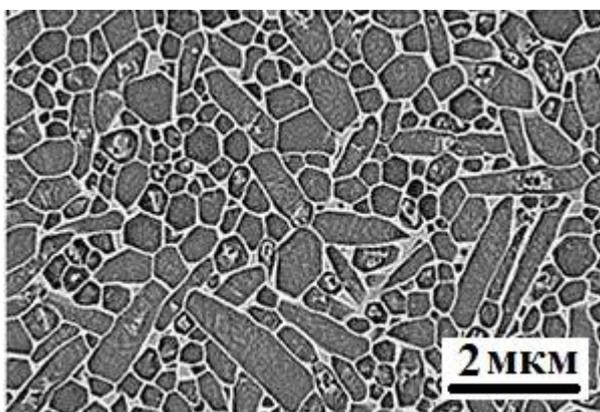


Рисунок 169 – Микроструктура горячепрессованного материала состава 90 % мас. Si_3N_4 + 10 % мас. YAG («МКП»)

- оптимальным является материал «УДП+МКП» (при добавлении 10 % мас. YAG);
- меньший уровень свойств материала «СВС» можно объяснить высоким содержанием зерен $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (80 % об.), которые за короткое время выдержки при спекании не успевают полностью перейти в зерна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовом переходе;
- полученные материалы [544] по своим свойствам не уступают некоторым отечественным [313, 542] и зарубежным аналогам [269].

Методом жидкофазного спекания и горячего прессования невозможно получить абсолютно беспористые материалы на основе нитрида кремния без использования спекающих добавок. В настоящее время растет интерес к методам высокоэнергетической консолидации, таким как искровое плазменное спекание (SPS) [468] и спекание при ультравысоком давлении (УНР). Высокая скорость спекания позволяет сохранить наноразмерную или субмикронную структуру без роста зерен и получить высокую плотность материала. Результаты работы [562] продемонстрировали возможность получения керамики на основе нитрида крем-

ния с повышенной твердостью (в 1,5–2,0 раза выше уровня твердости горячепрессованных материалов) за счет формирования «нанокристаллической» структуры, образованной в процессе спекания при высоком давлении и оптимального состава дисперсной фазы на основе α и β модификаций порошка Si_3N_4 .

Свойства материалов, полученных методом УНР, зависят от условий проведения процесса. Как правило, они имеют более высокую, чем материалы, полученные методом жидкофазного спекания [545] и горячего прессования, прочность и твердость. Уровень свойств напрямую зависит от температуры и давления УНР-процесса.

В рамках данного раздела работы изучены уплотняемость и свойства материалов на основе Si_3N_4 с активирующей добавкой YAG, полученных методом УНР.

В качестве исходных взяты порошки состава «УДП+МКП» (таблица 62). Состав 2 дошихтовывался до концентрации YAG – 15 % мас. Состав материалов представлен в таблице 64. Процесс подготовки шихтовых порошков для УНР-спекания аналогичен подготовке шихтовых композиций для горячего прессования. Фрактограммы материалов системы Si_3N_4 –YAG представлены на рисунке 170.

УНР материалов на основе Si_3N_4 проводили в камере высокого давления при давлении 4 ГПа и температуре 1500–1800 °С.

Таблица 64 – Соотношение компонентов в экспериментальных материалах

№ состава	Концентрация компонентов, % мас.		
	Si_3N_4		YAG
	Н.С. Starck	NEOMAT Co	
1	45	45	10
2	42,5	42,5	15

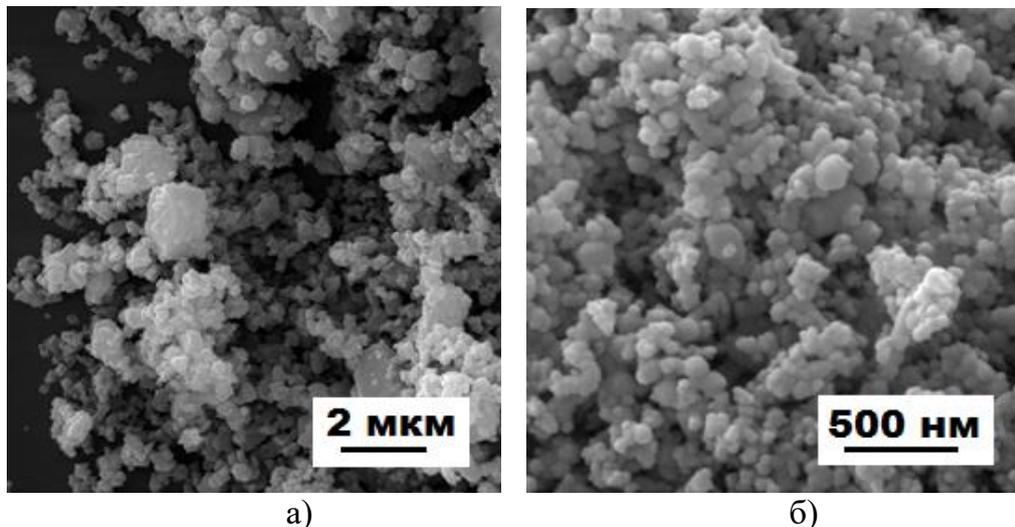


Рисунок 170 – Фрактограммы материалов на основе Si_3N_4 : а) состав 1; б) состав 2

На рисунке 171 показана зависимость плотности и микротвердости керамики при концентрации YAG в исходном материале – 10–15 % мас. Максимальные значения характеристик ($\rho = 3,19 \text{ г/см}^3$ и $HV = 33,7 \text{ ГПа}$) получены при температуре УНР 1600 °С на образцах с содержанием 15 % мас. YAG.

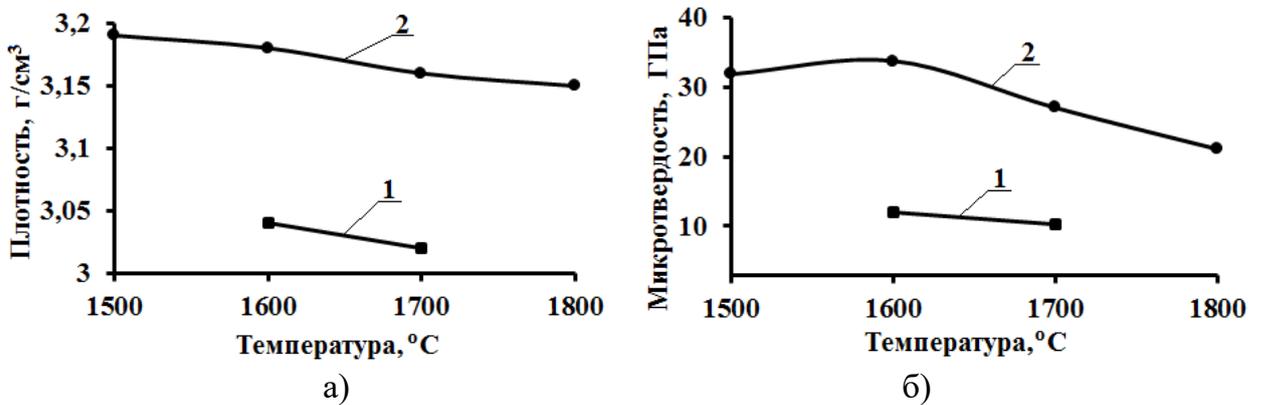


Рисунок 171 – Зависимости плотности (а) и микротвердости (б) керамики на основе Si_3N_4 от температуры УНР, при разном содержании YAG: 1 – 10 % мас.; 2 – 15 % мас.

При повышении температуры УНР-спекания происходит $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход Si_3N_4 , сопровождающийся образованием фазы SiAlON , имеющей меньшую твердость, в результате чего, значение HV закономерно снижается (рисунок 171,б, кривая 2).

Проведенные исследования по получению композиционных материалов SPSSN [468], HPSN [544] и UHPSN [563], изучению их уплотняемости и механических свойств показали возможность консолидации Si_3N_4 -материалов до высокой плотности – $\rho_{\text{отн}} = 99,1 \%$ (HPSN). По уровню механических свойств HPSN превосходят некоторые российские и зарубежные аналоги ($\sigma_{\text{изг}} = 950 \text{ МПа}$; $K_{IC} = 7,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Материалы, полученные методами SPS и УНР, спекаются при низких температурах – 1600 °С с высокой скоростью, что позволяет добиться торможения роста зерен в процессе спекания и получить материалы с практически исходным (субмикронным) размером зерен.

Однако низкая производительность, высокие энергозатраты и невозможность получения крупногабаритных изделий сложной геометрической формы методами SPS, НР и УНР позволяет использовать их исключительно для получения материалов, характеризующихся высоким уровнем механических свойств, при условии малого содержания оксидных добавок. Из материалов, полученных данными методами можно изготавливать изделия, используемые в ядерной и атомной промышленности, а также авиационной и космической сфере. Массовое производство керамических узлов трения целесооб-

разнее ориентировать на более дешевый вид материалов из спеченного Si_3N_4 , модифицируя их структуру введением наноразмерных и армирующих добавок, повышая тем самым уровень механических и эксплуатационных свойств.

4.9 Армированные Si_3N_4 -материалы

Одним из наиболее распространенных методов повышения вязкости разрушения композиционных материалов является армирование их нитевидными кристаллами. В отличие от свободного жидкофазного спекания, приложение давления в процессе горячего прессования способствует облегчению уплотнения частиц материала и получению однородной керамики. В горячепрессованные материалы на основе карбида и нитрида кремния вводят до 25 % об. Si_3N_{4w} [564]. В отличие от SiSiC с волокнами SiC_f горячепрессованные материалы формуется до более высокой плотности. С повышением количества Si_3N_{4w} возрастает уровень механических свойств материалов, несмотря на небольшое снижение плотности.

В работе использовали шихтовые композиции на основе нитрида кремния – «МКП» (таблица 62). В шихтовые порошки вводили 4–16 % об. нитевидных кристаллов Si_3N_{4w} (Япония), имеющих размеры: $d = 2\text{--}4$ мкм, $l = 30\text{--}50$ мкм (рисунок 172,а). Порошки перемешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч. в среде этилового спирта. Суспензию сушили, порошки гранулировали. Горячее прессование проводили в установке – Thermal Technology Inc. Модель HP20–3560–20 (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия) при следующем технологическом режиме: $T_{cn} = 1700$ °С; $P = 30$ МПа; $\tau = 30$ мин. Микрофотография нитевидных кристаллов и микроструктура горячепрессованного материала, включающего Si_3N_{4w} , представлены на рисунке 172.

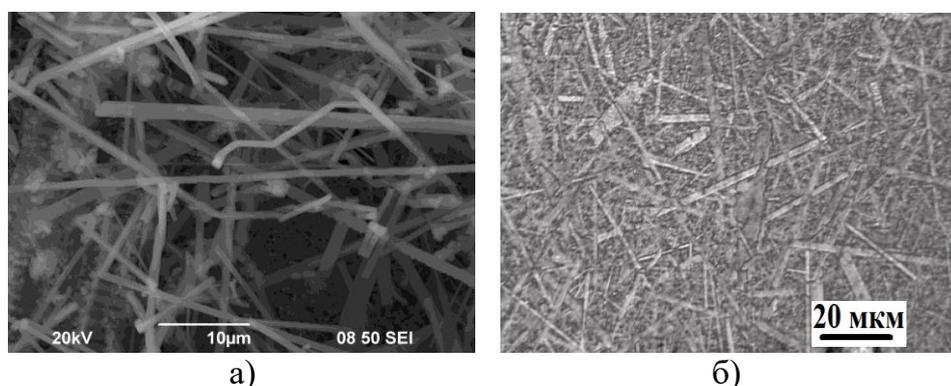


Рисунок 172 – Микрофотография нитевидных кристаллов Si_3N_{4w} (а) и микроструктура материала HPSN+16 % об. Si_3N_{4w} (б)

При введении нитевидных кристаллов в количестве более 10 % об. повышается пористость материалов и снижается уровень механических свойств, в то время как значение вязкости разрушения увеличивается (таблица 65). Как показано в работе [502], с увеличением содержания армирующих компонентов пористость LPSSiC-материала повышается, снижая уровень его механических характеристик ($\sigma_{изг}$, HV). С увеличением в составе материала содержания Si_3N_{4w} (\approx до 8 % об.) K_{IC} возрастает до оптимального значения, после чего определяющим фактором свойств являться высокая пористость. При сравнении свойств стандартного HPSN и материала с добавкой Si_3N_{4w} прослеживается тенденция повышения уровня K_{IC} при армировании структуры нитевидными кристаллами Si_3N_{4w} (таблица 65).

Таблица 65 – Физико-механические свойства армированной керамики

Материал	Нитевидные кристаллы	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}^{20 \pm 10}$, МПа	Прочность при сжатии $\sigma_{сж}^{20 \pm 20}$, МПа	Коэфф-т трещин-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
HPSN	4 % Si_3N_{4w}	3,20	1000	2800	8,5	19,0
	8 % Si_3N_{4w}	3,15	1100	2800	9,0	18,0
	16 % Si_3N_{4w}	3,05	970	2550	8,2	17,3

Результаты испытаний подтверждены Актом испытаний керамических материалов на основе SiC и Si_3N_4 , включающим Протокол «Определение физико-механических свойств горячепрессованных армированных нитридокремниевых материалов» (Приложение А).

В последнее время к армированной нитридокремниевой керамике, помимо искусственно упрочненных нитевидными кристаллами материалов, относят и материалы с «самоармированной» в процессе спекания структурой [564]:

- спеченный нитрид кремния (SSN) [518, 534, 545];
- спеченный карбид кремния с армирующими зернами Si_3N_4 (SSC–SN) [556];
- реакционно-спеченный нитрид кремния (RSSN) [556];
- горячепрессованный нитрид кремния (HPSN) [544].

По результатам проведенной работы [564] можно сделать вывод, что добавление Si_3N_{4w} в HPSN-материал несомненно повышает уровень вязкости разрушения, однако из-за высокой стоимости нитевидных кристаллов целесообразно вводить их в состав композиционного материала только в небольшом количестве.

Высокопрочные керамические композиционные материалы на основе карбида и нитрида кремния с армированной матричной структурой из тканых волокон углерода привле-

кают внимание многих исследователей [565–571], что связано с предположением что армированная керамика может предотвращать хрупкое разрушение материала путем рассеивания энергии во время движения трещины. Активно изучается влияние армирования структуры композиционных материалов на их вязкость разрушения [564].

Проблема армирования материала короткими волокнами и нитевидными кристаллами заключается в равномерном распределении волокон в керамической матрице. Хаотичное распределение волокон в матрице материала при формовании и высокотемпературном спекании не обеспечивает значительного повышения уровня механических характеристик. Введение длинных волокон или непрерывных волокнистых тканей создает проблему при формовании заготовок и может являться концентратором напряжений, приводящих к образованию микродефектов в местах контакта волокна и керамической фазы. Наиболее распространенными методами получения армированных композиционных материалов является введение в состав реакционно-спекенного или горячепрессованного материалов на основе SiC и Si₃N₄ волокон или нитевидных кристаллов карбида и нитрида кремния [517, 532, 550, 564, 565], что может приводить к частичному разрушению волокон и не обеспечивает равномерное распределение их в объеме керамической матрицы.

Целью данного раздела работы является получение и анализ механических свойств армированного тканым волокнистым углеродным материалом керамической матрицы на основе Si₃N₄.

Плотные материалы получали методом горячего прессования в установке Thermal Technology Inc. Модель HP20–3560–20 (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва), в качестве спекающей добавки вводили 10 % об. оксидов алюминия и иттрия, в соотношении алюмоиттриевого граната. Углеродная ткань 2D плетения (рисунок 173) состоит из пучков волокон эллипсовидной формы (размеры эллипса $b:h = (4-5) : (8-9)$ мкм (рисунок 174). Порошок нитрида кремния, полученный методом СВС (ФГБУ ИСМАН РАН, г. Черноголовка, Россия) после измельчения имел размер $d_{0,5} = 1,2$ мкм, данный порошок термообработывали при температуре 800 °С в течение 30 мин. в вакууме для удаления избытка оксидной пленки на поверхности частиц Si₃N₄. Оксиды алюминия и иттрия размером $d_{0,5} = 1,0$ и 1,2 мкм смешивали в соотношении YAG в барабанном смесителе в течение 20 ч. в среде этилового спирта. Полученную суспензию сушили при температуре 80-90 °С в течении 30 мин, до влажности порошка 3–4 %, затем формовали образцы диаметром 20 мм и высотой 10 мм при давлении 50 МПа. Образцы сушили при 100-110 °С и спекали при температуре

1650 °С в течение 2 ч. в атмосфере Ar. Синтезированные образцы YAG дробили в КИД-60 и измельчали в планетарной мельнице в течение 3 ч. до размера частиц $d_{0,5} = 1,0$ мкм. Порошки в соотношении (70–80) % об. Si_3N_4 и 10 % об. YAG смешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч. в среде этилового спирта. Суспензию подсушивали до влажности 10–12 % и наносили на углеродную ткань слоем, толщиной ~1 мм. Образцы композиционного материала « $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f\text{-Si}_3\text{N}_4$ » диаметром 33–34 мм и высотой 8 ± 1 мм, содержащие 5 и 10 слоев углеродной ткани сушили и помещали в графитовую пресс-форму установки горячего прессования. Состав компонентов композиционного материала представлен в таблице 66. Образцы получали горячим прессованием при температуре 1750 °С в течение 10 мин при давлении 30 МПа в атмосфере N_2 . Для анализа механических свойств горячепрессованные композиты разрезали на образцы размером $(30\text{--}35) \times 7 \times 7$ мм. Поверхность образцов перед механическими испытаниями шлифовали. Физико-механические свойства горячепрессованных композиционных материалов представлены в таблице 67.

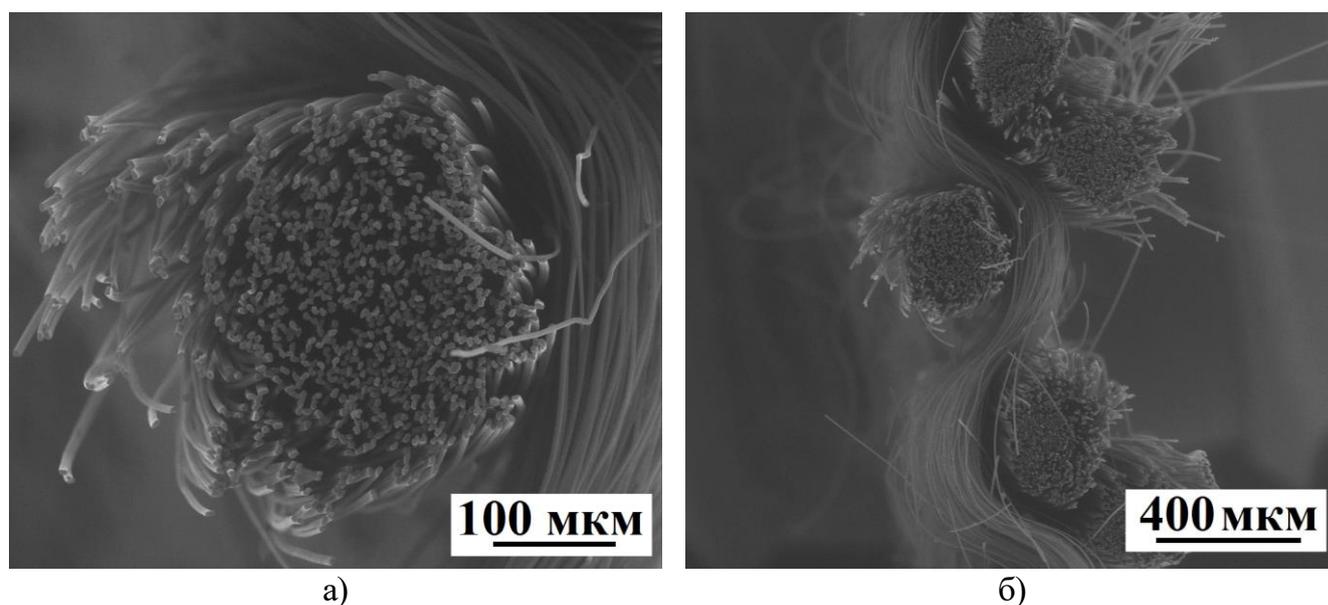


Рисунок 173 – Микрофотография пучка углеродных волокон (а) и углеродной ткани 2D плетения

Методом горячего прессования, в отличие от свободного реакционного или жидкофазного спекания, удастся достаточно полно консолидировать керамические композиционные материалы, армированные волокнами ($\Pi = 4,3 \pm 0,1$ % при 20 % об. C_f , таблица 67).

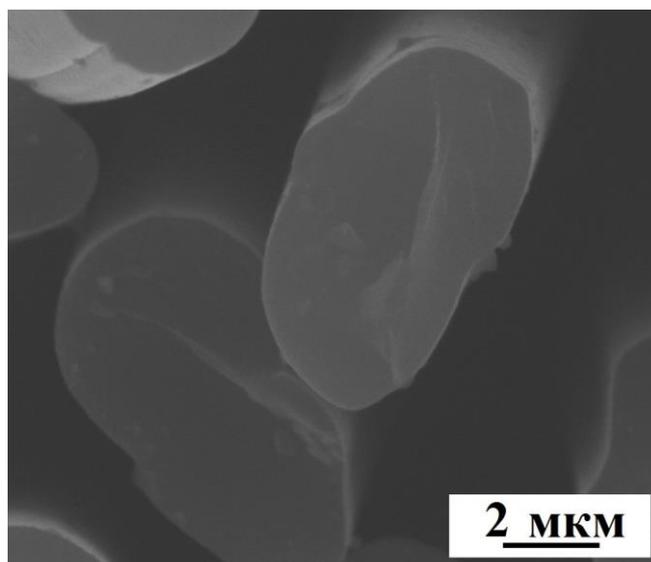


Рисунок 174 – Эллипсовидная форма сечения волокон C_f , составляющих углеродную ткань

Таблица 66 – Состав композиционного материала на основе Si_3N_4 , армированного C_f

№ состава	Содержание компонентов, % об.			Теоретическая плотность $\rho_{теор}$, г/см ³
	Si_3N_4	YAG	C_f	
1	80	10	10	3,24
2	70	10	20	3,14

Таблица 67 – Физико-механические свойства композиционного материала на основе Si_3N_4 , армированного C_f

№ состава	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,1$, %	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Коэф-т трещин-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}
1	3,14	3,0	830	7,5
2	3,00	4,3	980	8,6

Несмотря на уменьшение плотности композиционного материала содержащего 20 % об. C_f значения прочности при изгибе повышаются до $\sigma_{изг} = 980 \pm 10$ МПа (таблица 67). Армированный углеродной тканью композиционный материал испытывает как хрупкое, так и вязкое разрушение, которое проявляется сильнее при увеличении содержания волокон C_f в составе материала. Этим объясняется повышение уровня механических характеристик ($\sigma_{изг}$ и K_{IC}) композиционного материала, до оптимального объемного содержания углеродной ткани в составе компонентов (таблица 67). Можно предположить снижение уровня механических свойств при повышении содержания армирующих компонентов (углеродной ткани) > 20 % об. Разрушение материалов характеризуется частично интеркристаллитным механизмом (разрушение керамической матрицы), частично транскристаллитным (разрушение волокон углеродной ткани). Трещина, распространяясь в мате-

риале, разрывает волокна C_f , теряет энергию, что приводит к повышению значения коэффициента трещиностойкости $K_{IC} = 8,6 \pm 0,2$, МПа·м^{1/2} (таблица 67).

Структура материала (рисунок 175,а) представлена однородной фазой «Si₃N₄-YAG» (светло серая) и углеродными волокнами. Керамическая фаза «Si₃N₄-YAG» равномерно распределена между волокон C_f (рисунок 175,б).

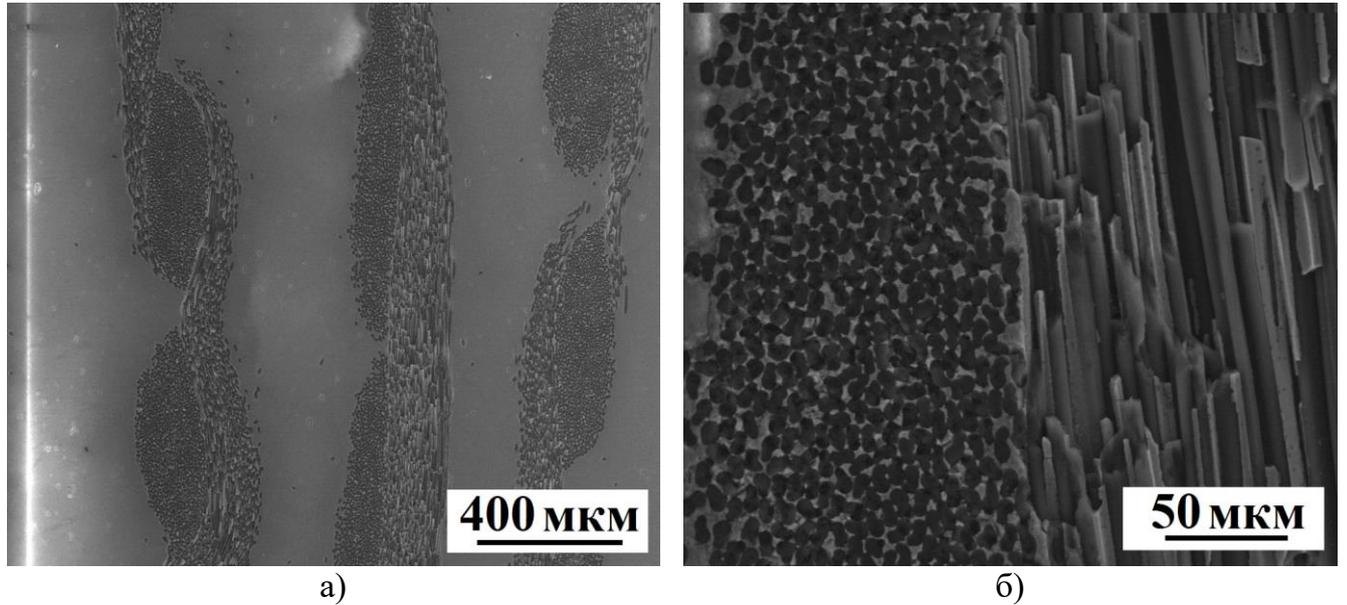


Рисунок 175 – Микроструктура армированного углеродной тканью горячепрессованного композиционного материала на основе нитрида кремния. Увеличения 150* (а), 1000* (б)

Армированные нитевидными кристаллами и волокнами материалы могут использоваться для получения высоконагружаемых изделий, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, в частности, для изготовления лопаток газотурбинных двигателей и других деталей космической и ракетной техники.

5 Области применения конструкционных керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния

5.1 Высокотемпературные свойства материалов

Значительная доля изделий промышленной керамики изготавливается на основе карбида или нитрида кремния. Эти соединения характеризуются высокопрочными химическими связями с низкой степенью полярности, что объясняет высокие значения температур плавления и разложения SiC и Si_3N_4 .

Карбид кремния отличается большой твердостью, малой плотностью, а также значительной прочностью и низким значением величины ТКЛР. По своим трибологическим свойствам он является идеальным материалом для многих областей применения, в частности, для подшипников и уплотнений насосов. Карбид кремния более хрупкий материал, чем Al_2O_3 , нитрид кремния или ZrO_2 ; при этом, он достаточно устойчив к окислению и может использоваться для изготовления футеровки печей или в качестве фильтров [269]. Также он широко применяется в инструментальной, металлургической, керамической, химической, электротехнической промышленности благодаря уникальному сочетанию высокого уровня механических свойств, стойкости к расплавам солей, щелочей и кислот, большой теплопроводности и электропроводниковым свойствам.

Нитрид кремния прочный и стойкий к быстрому распространению трещин материал, благодаря низким значениям ТКЛР обладает хорошей устойчивостью к термическим напряжениям и термоударам, что делает его перспективным материалом для производства подшипников и некоторых видов режущего инструмента. К сожалению, нитрид кремния реагирует со сталью при высоких температурах, но хорошо подходит для резания и фрезеровки чугуна. Многие несущие детали двигателей в автомобилях и самолетах изготовлены из нитрида кремния. Реакционно-связанный нитрид кремния широко используют в термомеханических областях применения – например, в защитных элементах литейного оборудования и при изготовлении форсунок сварочных аппаратов [269].

Благодаря отличным теплофизическим свойствам материалы на основе карбида и нитрида кремния применяются в черной и цветной металлургии как футеровочные блоки и кирпичи для доменных, муфельных, проходных, роторных и шахтных печей, в качестве направляющих рельс в доменных и проходных печах; в керамической промышленности для получения этажерок, капсул, муфельей, применяемых при обжиге технической керамики и фарфора, в радиотехнике и электронике в качестве поглотителя волн, в качестве защитных покрытий

частиц ядерного горючего и в двигателестроении для изготовления поршней, накладок на поршни, теплообменников, роторов агрегатов турбонаддува и др. [64, 572].

Изучение теплофизических характеристик керамических композиционных материалов является важной задачей, определяющей уровень и высокотемпературные возможности работы изделий.

5.1.1 Определение теплопроводности материалов на основе карбида кремния

Теплопроводность является важнейшим параметром при проектировании новых видов материалов с оптимальным комплексом механических и теплофизических свойств [51]. Она зависит от метода получения керамических изделий и при комнатной температуре коэффициент теплопроводности материалов на основе SiC находится в пределах от 38 Вт/(м·К) для рекристаллизованных материалов до 490 Вт/(м·К) для монокристаллов [36].

Для монокристаллов и технического SiC перенос тепла осуществляется непосредственно при рассеивании фононов следующими способами:

- рассеивание другими фононами (фонон-фононное рассеивание);
- рассеивание дефектами кристаллической решетки;
- рассеивание примесными атомами;
- рассеивание на атомах изотопов.

Таблица 68 – Зависимость коэффициента теплопроводности чистых монокристаллов SiC от температуры [573]

	Температура, К							
	50	100	150	200	300	500	1000	1200
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	5200	2800	1500	950	490	240	110	90

В монокристаллах карбида кремния коэффициент теплопроводности имеет достаточно большие значения начиная с низких температур (50 К) до относительно высоких (1200 К) (таблица 68) [573]. В поликристаллических материалах существуют дополнительные источники рассеивания фононов в виде границ между кристаллами SiC, межфазных частиц и пор. Теплопроводность реальных поликристаллических материалов определяется следующими основными факторами: концентрацией примесей, растворенных в решетке кристаллов, концентрацией дефектов в кристаллах, размером кристаллов, наличием активирующих спекание

связок, пористостью и другими фазовыми составляющими. Фононная теплопроводность определяется также ангармоничностью колебаний решетки, которая обуславливается, прежде всего, различием атомной массы элементов, слагающих решетку (таблица 69).

Таблица 69 – Коэффициенты теплопроводности различных соединений, Вт/(м·К)

	B ₄ C [574]	AlN [575]*	Si ₃ N ₄ ** [270]	BN*** [576]	TiC [577]
25 °С	30	300	62	30 / 33	33
300°С	28	143	36	–	24
1000°С	21	57	21	–	20

*коэффициент теплопроводности AlN при низком содержании кислорода (до 0,5 %), при увеличении концентрации кислорода в 2–2,5 раза λ снижается в 5–6 раз; ** коэффициент теплопроводности газофазного поликристаллического Si₃N₄ ($\rho = 3,18 \text{ г/см}^3$); *** коэффициент теплопроводности горячепрессованного BN_{гекс}, параллельно и перпендикулярно плоскости прессования.

Карбид кремния обладает наивысшими значениями коэффициента теплопроводности среди ковалентных соединений, поэтому подробное изучение теплопроводности SiC-материалов, полученных разными методами, представляет большой интерес для дальнейшего их использования в конструкционной керамике.

Высокие значения коэффициента теплопроводности наблюдаются у горячепрессованных материалов с небольшим содержанием (1–3 % (B+C) или (Al+C)) в качестве активирующей добавки [578–580]. Добавка до 10 % оксидов на основе алюминия резко снижает теплопроводность горячепрессованных SiC-материалов [581]. В работе [574] показано, что при добавлении в карбид кремния, полученный методом горячего прессования, до 5 % мас. BeO, его коэффициент теплопроводности при комнатной температуре достаточно велик ($\lambda = 270 \text{ Вт/(м·К)}$). Это объясняется, прежде всего, высокой теплопроводностью оксида бериллия. При введении оксидных добавок в состав карбида кремния более 20 % мас. теплопроводность SiC определяется теплопроводностью входящих в него фаз. Так в работе [582] при добавлении 30 % мас. смеси в системе Y₂O₃–Al₂O₃–CaO коэффициент теплопроводности горячепрессованных SiC-материалов снижается до уровня 5–11 Вт/(м·К). Напротив, при добавлении смеси оксидов в системе Y₂O₃–La₂O₃ (0,5 до 2 % мас.) уровень коэффициента теплопроводности материалов увеличивается с 133 до 166 Вт/(м·К), а при повышении содержания добавки (более 3–4 % мас.) значения коэффициента теплопроводности начинают снижаться [583, 584].

Теплопроводность реакционно-спеченных материалов зависит от процентного соотношения полидисперсных фракций исходного карбида кремния, а также концентрации Si_{ост}, C_{св} в готовом изделии, соотношения SiC^I и SiC^{II} фаз и от плотности изделия [48].

В данной диссертационной работе изучена теплопроводность SiC-материалов, полученных реакционным и жидкофазным спеканием.

Для получения SiC-материалов методом реакционного спекания использовали следующие порошки: карбид кремния марки «М40» размером $d_{0,5} = 29$ мкм и марки «М5» $d_{0,5} = 3,7$ мкм; техническую сажу марки «К-354»; технический кремний марки КР00 (таблица 70).

Таблица 70 – Составы и свойства реакционно-спеченных SiSiC-материалов

Концентрация компонентов, % мас.		Содержание Si _{ост} ($\pm 0,5$), %	Плотность ρ ($\pm 0,02$), г/см ³	Пористость П ($\pm 0,3$), %
SiC («М40» + «М5»)	Сажа			
90	10	5	3,10	0,5
90	10	7	3,04	1,0
90	10	10	3,00	2,0
90	10	12	2,98	3,0
88	12	15	2,96	5,0
86	14	15	2,95	7,0
85	15	17	2,93	10,0
82	18	20	2,90	15,0
80	20	20	2,86	22,0
75	25	22	2,81	30,0
70	30	22	2,74	38,0
70	30	23	2,71	40,0

Искусственную пористость получали путем увеличения количества сажи в исходной шихте и снижения концентрации кремния, в отличие от стехиометрического соотношения.

В качестве исходного сырья для LPSSiC-материала использовали SiC марки «М40», измельченный на струйной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм. В качестве оксидной добавки использовали смесь порошков Y_2O_3 и Al_2O_3 в соотношении, образующем на стадии спекания YAG [100]. Составы SiC-материалов, исследуемые в работе представлены в таблице 71.

Материалы SiC+MYA, получены перемешиванием компонентов в планетарной мельнице. В качестве оксидных компонентов использовали готовые эвтектические смеси из УДП, полученных методом плазмохимического синтеза.

Пористость существенно влияет на значения коэффициента теплопроводности (рисунок 176). При увеличении пористости до 2 % уровень коэффициента теплопроводности SiSiC-материалов снижается до значений 115–120 Вт/(м·К) и продолжает уменьшаться при уве-

личении пористости в объеме материала. При увеличении пористости материалов > 7 % об. наблюдается медленное снижение уровня коэффициента теплопроводности. Полученные значения коэффициента теплопроводности SiSiC-материала соответствуют значениям λ стандартного реакционно-спеченного карбида кремния [585].

Таблица 71 – Составы и свойства жидкофазно-спеченных LPSSiC-материалов

Концентрация компонентов, % мас.		Плотность $\rho (\pm 0,02), \text{ г/см}^3$	Пористость $P (\pm 0,3), \%$
SiC	YAG		
70	30	3,30	3,0
75	25	3,28	4,0
80	20	3,23	5,0
85	15	3,17	6,0
90	10	3,15	7,0
90	10	3,10	8,0
95	5	3,07	9,0
95	5	3,05	10,0
95	5	3,03	11,0
95	5	3,00	12,0

Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности SiSiC-материалов показана на рисунке 177. Закономерное снижение уровня коэффициента теплопроводности пористых материалов связано также с большим содержанием в их составе свободного кремния в количестве от 4–5 % об. (при $\rho = 3,1 \text{ г/см}^3$) до 18–20 % об. (при $\rho = 2,86 \text{ г/см}^3$).

Резкое снижение теплопроводности наблюдается при возрастании пористости до 15 % об. и содержания свободного кремния в конечном продукте до 20 % об., что непосредственно зависит от введенного количества технической сажи в исходную шихту.

Значения величины коэффициента теплопроводности LPSSiC-материалов ниже таковых для SiSiC, из-за их высокой пористости (до 5–7 %), и зависят также от вида оксидной активизирующей добавки и ее количественного содержания. Из-за малых значений коэффициента теплопроводности оксидов, даже при незначительной их концентрации в составе LPSSiC-материалов, существенно уменьшается общая теплопроводность. При введении 10 % мас. оксида алюминия ($\lambda^{25^\circ\text{C}}=25 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) и иттрия ($\lambda^{25^\circ\text{C}}=27 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) в соотношении YAG уровень значений коэффициента теплопроводности LPSSiC снижается до 85–90 Вт/(м·К) (при плотности материала $\rho=3,15 \text{ г/см}^3$ и пористости $P=7,0$ %). Зависимости коэффициента теп-

лопроводности от температуры для LPSSiC-материалов при разном содержании оксидной добавки приведены на рисунке 178.



Рисунок 176 – Зависимость коэффициента теплопроводности при температуре 25°C от пористости SiSiC-материалов

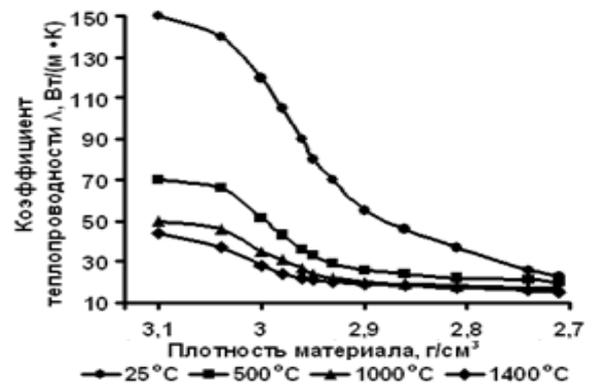


Рисунок 177 – Зависимости коэффициента теплопроводности при разной температуре от плотности SiSiC-материалов

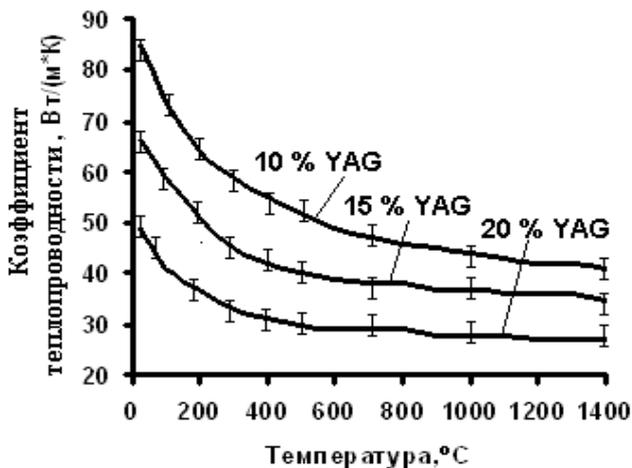


Рисунок 178 – Температурные зависимости коэффициента теплопроводности LPSSiC-материалов при разном содержании YAG

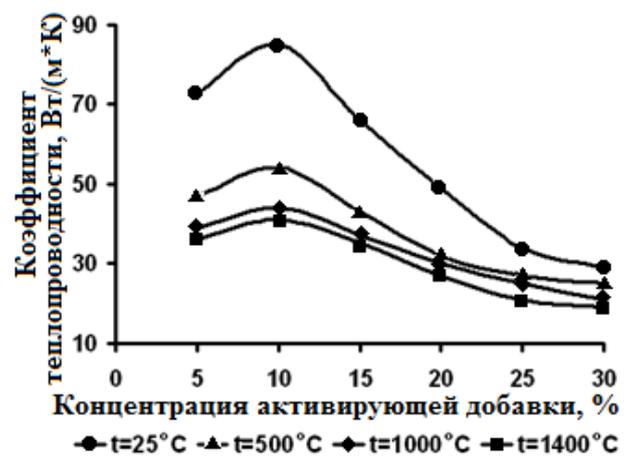


Рисунок 179 – Зависимости коэффициента теплопроводности LPSSiC-материалов при разной температуре от концентрации активирующей добавки

Из рисунка 179 следует, что при увеличении концентрации оксидов с 10 до 20 % мас. значения коэффициента теплопроводности LPSSiC-материалов уменьшаются в 1,8–1,9 раз, а при увеличении их содержания до 30 % мас. уровень коэффициента теплопроводности уменьшается в 2,5 раза. Материалы с содержанием оксидных добавок 5 % мас. характеризуются меньшими значениями коэффициента теплопроводности, чем материалы с 10 % мас. YAG, что связано с их высокой пористостью ($\Pi = 10\text{--}12\%$ об.).

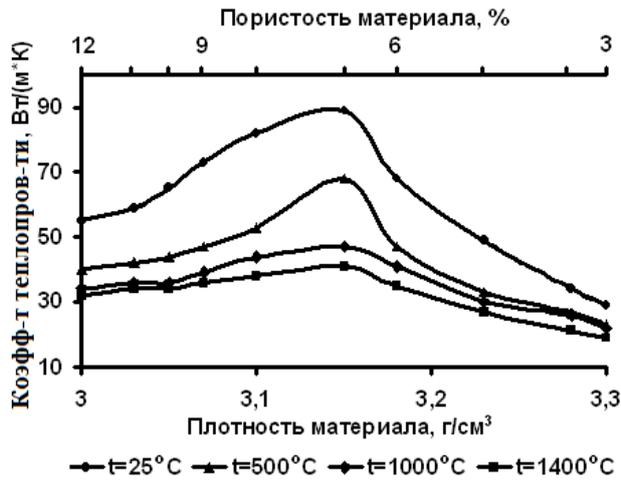


Рисунок 180 – Зависимости коэффициента теплопроводности при разной температуре от плотности и пористости LPSSiC-материалов

На рисунке 180 приведены графики зависимости коэффициента теплопроводности от плотности и пористости LPSSiC-материалов при различных температурах. Сравнивая значения коэффициентов теплопроводности SiSiC- и LPSSiC-материалов, можно заключить, что негативное влияние на них оказывает оксидная добавка в жидкофазно-спеченной керамике. При равной плотности материала ($\rho_{\text{отн}} = 97\text{--}98\%$) уровень коэффициента теплопроводности SiSiC-материала составляет $105\text{--}110$ Вт/(м·К), для LPSSiC $\lambda^{25^\circ\text{C}} = 35$ Вт/(м·К).

Значения коэффициента теплопроводности материалов в системе SiC–MYA представлены в таблице 72.

Таблица 72 – Зависимость коэффициента теплопроводности LPSSiC-керамики от температуры

Концентрация MYA, % мас.	Плотность ρ , г/см ³	Пористость П, %	Коэффициент теплопроводности при температуре (°C), Вт/(м·К)					
			25	300	500	700	1000	1400
5	3,15	6,5	92	71	60	52	43	36
10	3,18	4,1	79	58	50	44	41	38
15	3,23	3,5	61	43	39	36	34	32
20	3,28	2,8	47	32	29	28	28	27

Введение третьего оксидного компонента в карбидокремниевый материал, в отличие от материала в системе SiC–YAG, способствует снижению теплопроводности, при возрастании концентрации оксидов в результате их высокой дисперсности.

Полученные в работе [586] результаты измерения коэффициента теплопроводности конструкционных материалов на основе SiC с оксидными спекающими добавками в температурном интервале $25\text{--}1400$ °C хорошо согласуются с литературными данными [585] и позволяют оценить работоспособность изделий (узлов трения) при повышенных температурах эксплуатации.

5.1.2 Определение коэффициента термического расширения жидкофазно-спеченных SiC-материалов

Определение ТКЛР керамических материалов на основе карбида кремния осуществляли на dilatометре DIL 402 C. Для анализа использовали шихтовую композицию в системе SiC–MgO. Формовали образцы диаметром 6 мм и высотой 20 мм при давлении 100 МПа. Образцы термообработывали в камере dilatометра при следующих параметрах: интервал температур – 25–2000 °С, скорость подъема температуры – 5°С/мин; среда – Ar. Материал прободержателя – графит.

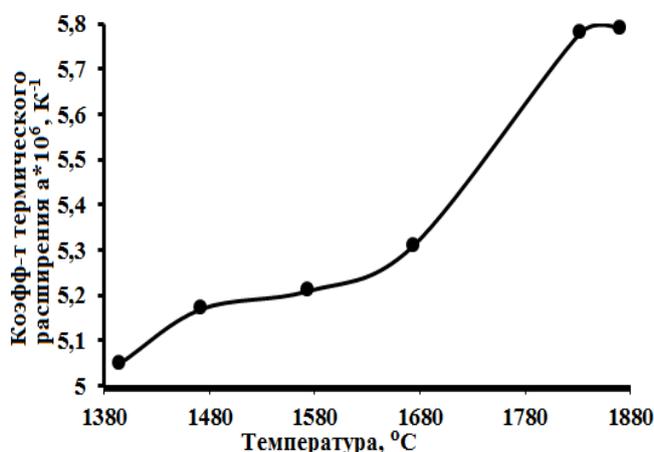


Рисунок 181 – Зависимость коэффициент термический расширения от температуры спекания LPSSiC-материала

Значения ТКЛР при разной температуре представлены на графике (рисунок 181). При комнатной температуре значение ТКЛР LPSSiC $\alpha = 4,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а при увеличении температуры до 1871 °С уровень ТКЛР повышается до $5,79 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Рассмотрение термических эффектов при спекании материала позволяет анализировать и подбирать состав керамических материалов, а также моделировать технологические режимы высокотемпературного спекания изделий. Результаты испытаний подтверждены Актом испытаний керамических материалов на основе SiC и Si₃N₄, включающим Протокол «Определение зависимостей линейной усадки от температуры и коэффициента термического расширения жидкофазно-спеченного карбида кремния» (Приложение А).

5.1.3 Определение высокотемпературной прочности материалов на основе SiC и Si₃N₄

Для определения высокотемпературной прочности подготовлены образцы размером 3×3×35 мм. Составы и технологические режимы спекания представлены в таблице 73.

Температурная зависимость предела прочности при изгибе LPSSiC-материалов приведена на рисунке 182. До 1100 °С прочность практически не меняется; выше 1400 °С наблюдается резкое снижение прочности, что связано с разупрочнением оксидной фазы. Следует отметить, что при максимальной температуре (1500 °С) прочность $\sigma_{\text{изг}}$ уменьшает-

ся на 40–45 %. Полученный материал характеризуется высоким уровнем жаропрочности в воздушной среде до 1400 °С, что согласуется с результатами оценки высокотемпературной прочности SiC и Si₃N₄-керамики, приведенными в работах [100, 386, 587].

Таблица 73 – Составы конструкционных материалов на основе SiC и Si₃N₄

Материал	Концентрация компонентов, % мас.				Темп-ра спекания, °С	Выдержка, мин. (давл. пресов., МПа)	Плотность, г/см ³
	SiC	Si ₃ N ₄	MYA	YAG			
LPSSiC	85	–	15	–	1860	60	3,25
	90	–	10	–			3,22
SSN	–	85	–	15	1780	60	3,18
	–	90	–	10			3,16
HPSN	–	90	–	10	1700	10 (30)	3,21
	–	93	–	7			3,20

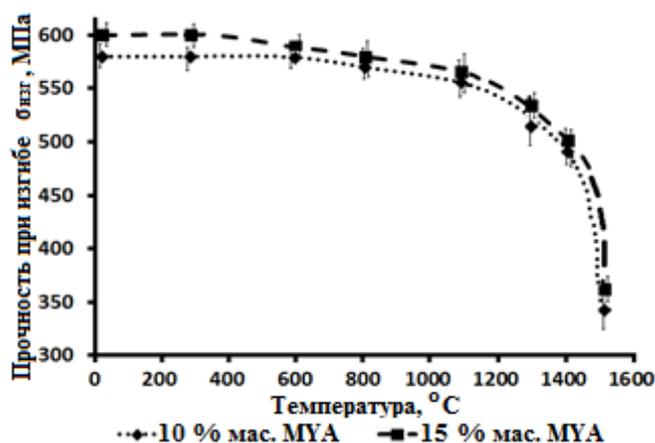


Рисунок 182 – Температурная зависимость прочности при изгибе LPSSiC-материалов

Значения прочности при изгибе SSN и HPSN материалов при разной температуре приведены в таблице 74.

Аналогично LPSSiC, спеченный Si₃N₄-материал проявляет значительный уровень прочности при изгибе до температуры 1300 °С, после чего ее уровень прочности резко снижается. Полученные значения прочности при изгибе нитридокремниевых материалов при высокой температуре (таблица 74)

показывают их меньшую жаропрочность, по сравнению с LPSSiC. Для горячепрессованных Si₃N₄-материалов при небольшом содержании оксидной добавки (7 % мас.) характерно более плавное снижение прочности при изгибе даже при значительной температуре (1400 °С), по сравнению с HPSN, содержащим 10 % мас. YAG (таблица 74).

Сохранение высоких значений прочности при изгибе до температур 1000–1100 °С для SiC и Si₃N₄-материалов связано с образованием защитных оксидных слоев на поверхности частиц карбида и нитрида кремния, которые до температуры ~1100 °С защищают материал от окисления [386, 542].

Таблица 74 – Прочность при изгибе нитридокремниевых материалов при разной температуре

Материал	Концентрация оксидов, % мас.	Прочность при изгибе при температуре, МПа			
		20 °С	1000 °С	1300 °С	1400 °С
SSN	15	640±8	623±19	518±20	313±15
	10	617±12	613±8	541±18	359±6
HPSN	10	729±24	720±10	584±11	378±23
	7	701±14	694±12	564±17	402±21

Данные по высокотемпературной прочности при изгибе керамических материалов LPSSiC, SSN и HPSN, приведенные в работах [546, 588–590], подтверждают высокий уровень жаропрочности материалов до температур 1300–1400 °С.

Полученные материалы на основе карбида и нитрида кремния можно использовать при изготовлении подшипников скольжения и изделий, работающих при высокой температуре.

5.2 Коррозионная стойкость материалов

Детали насосов и клапанов химической промышленности обычно изготавливают из карбида кремния. Его применение основано на сочетании химической инертности, стойкости к эрозии, износу и жаростойкости.

Химическая инертность карбида и нитрида кремния во многом обусловлена наличием оксидной пленки на их поверхности.

По данным [269] SiC-материалы обладают хорошей химической стойкостью к различным агрессивным средам. Исключением является только концентрированная H₂SO₄ и 50 % раствор гидроксида натрия, однако стойкость других материалов – твердого сплава (ВК6) и керамики на основе Al₂O₃ в H₂SO₄(к) в 56 и 3,6 раз ниже.

Фильтры горячих газов на электростанциях сталкиваются с проблемой химической коррозии под действием расплавов солей или восстановительных газов при высоких температурах, когда велико воздействие газовых потоков SO₂ и ряда солей. Представленные данные [269] глубины коррозии после воздействия дымовых газов от сгорания нефти/газа показывают низкую коррозию SiSiC и LPSSiC даже при испытаниях в течении 1 года. Стойкость реакционно-связанного нитрида кремния (RBSN) в 3–5 раз, а кордиерита в 50 раз меньше стойкости карбидокремниевых материалов.

Керамика, контактирующая с расплавами – детали установок непрерывной разливки стали или фильтры для литья черных и цветных металлов – должна соответствовать целому ряду требований по термическим, механическим и физическим свойствам. Такая

керамика должна быть устойчива к растворению и коррозии не только под действием расплава металла, но и при действии шлаков или флюсов, которые используются в процессах рафинирования или литья.

5.2.1 Определение стойкости материалов на основе SiC и Si₃N₄ в растворах солей и кислот

Показателем коррозионной стойкости в работе служила потеря массы на единицу площади материалов на основе SiC и Si₃N₄ при воздействии кислот H₂SO₄(к), H₂SO₄(р) и солей Na₂SO₄(к), Na₂SO₄(р) в течение 120 ч.

Испытания проводили на образцах размером 5×5×45 мм (LPSSiC) и 7×7×55 мм (RBSN), а также образцах в виде таблеток диаметром 25 мм и высотой 5 мм (HPSiC и HPSN). Составы материалов представлены в таблице 75. Испытания проходили на трех образцах для каждого вида материала при кипячении в концентрированных и водных растворах кислот и солей при температуре 100–120 °С. Величина потери массы представлена в таблице 76.

Таблица 75 – Составы керамических материалов на основе SiC и Si₃N₄

Материал	Концентрация компонентов, % мас.					Температура спекания, °С	Выдержка, мин. (давл. пресов., МПа)	Плотность, г/см ³
	SiC	Si ₃ N ₄	MYA	YAG	Si			
LPSSiC*	95	–	5	–	–	1800	40	3,22
HPSiC**	97	–	–	3	–	1700	10 (30)	3,24
HPSN**	–	90	–	10	–	1650	10 (30)	3,21
RBSN**	23	50	2	–	25	1600	210	2,45

*Шихтовая композиция получена методом соосаждения из раствора солей;

**Шихтовая композиция получена механическим перемешиванием исходных порошков

Таблица 76 – Химическая коррозия керамики на основе SiC и Si₃N₄ в течение времени

Материал	Величина потери массы керамики в течение времени, мг/см ²											
	H ₂ SO ₄ (к)			H ₂ SO ₄ (р)			Na ₂ SO ₄ (к)			Na ₂ SO ₄ (р)		
	1 ч.	10 ч.	120 ч.	1 ч.	10 ч.	120 ч.	1 ч.	10 ч.	120 ч.	1 ч.	10 ч.	120 ч.
LPSSiC	0,0	0,03	0,19	0,0	0,0	0,03	0,0	0,0	0,43	0,0	0,0	0,01
HPSiC	0,0	0,0	0,06	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,31	0,0	0,0	0,02
HPSN	0,0	0,05	1,21	0,0	0,02	0,18	0,03	0,23	0,68	0,0	0,0	0,09
RBSN	0,0	0,04	8,11	0,0	0,0	0,07	0,0	0,02	7,19	0,0	0,0	0,02

Потеря массы материалов на основе карбида и нитрида кремния наблюдается при длительном воздействии на образцы концентрированными кислотами и солями (рисунок

183). Потеря массы при воздействии 30 % водными растворами H_2SO_4 и Na_2SO_4 в течение 120 ч. незначительная – не более $0,2 \text{ мг/см}^2$.

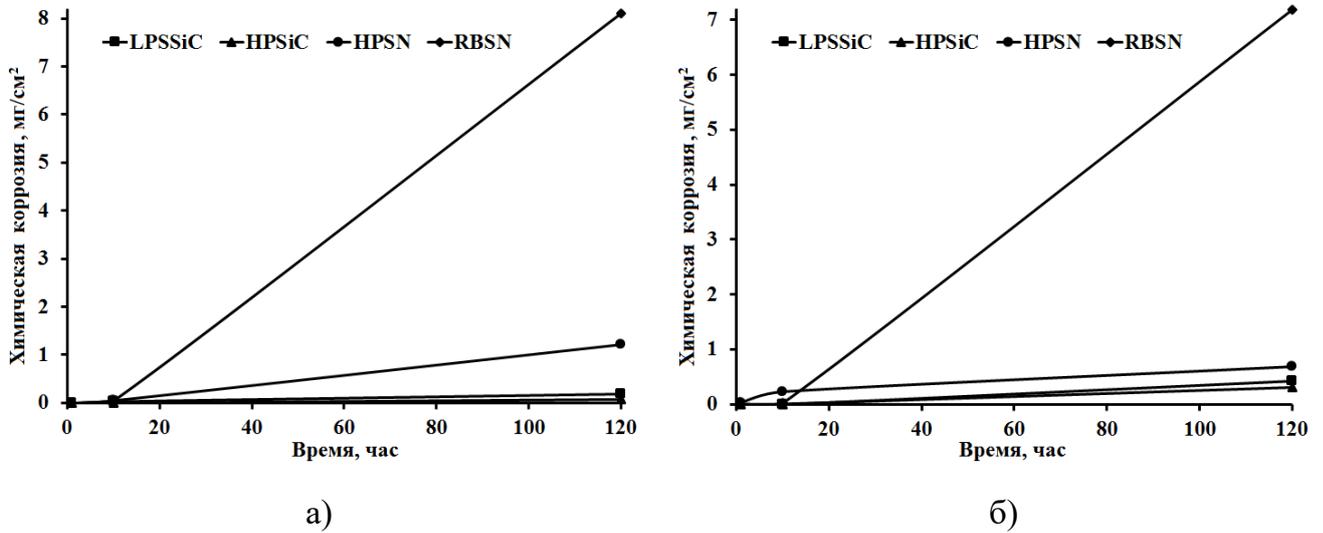


Рисунок 183 – Потеря массы керамики на основе SiC и Si_3N_4 при воздействии концентрированных H_2SO_4 (а) и Na_2SO_4 (б) в течение времени

Наиболее стойкими к воздействию агрессивных реагентов являются карбидокремниевые материалы [591]. Горячепрессованный карбид кремния в 2 и 20 раз более стоек чем HPSN при воздействии концентрированных соли и кислоты. Стойкость к химической коррозии зависит также от плотности материала и содержания оксидных компонентов (поскольку оксиды менее стойкие в агрессивных средах [592]). Сравнивая свойства более плотного HPSiC-материала с LPSSiC можно сделать вывод, что стойкость первого материала в 1,5 и 3 раза выше при воздействии $Na_2SO_4(к)$ и $H_2SO_4(к)$ (таблица 76).

Менее плотный материал RBSN показал самую малую коррозионную стойкость. При 120 ч. воздействия $H_2SO_4(к)$ и $Na_2SO_4(к)$ потеря массы керамики достигает $8,11$ и $7,19 \text{ мг/см}^2$. Один час травления в агрессивных средах не повлиял на материалы. Более стойкими к воздействию агрессивных сред являются HPSiC и LPSSiC, менее стойким – HPSN. Минимальную стойкость проявляет реакционно-связанный нитрид кремния (таблица 76).

Полученные значения химической коррозии керамических материалов на основе SiC и Si_3N_4 соответствуют данным, приведенным в работе [269].

5.2.2 Определение стойкости в расплаве свинца

Испытания проводили на образцах из LPSSiC, SSN, SiSiC и углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) в виде втулок размером $d_{нар} = 18 \text{ мм}$, $d_{вн} = 8-10 \text{ мм}$, $h = 20 \text{ мм}$.

Жидкофазно-спеченные карбид и нитрид кремния содержали 10 % мас. МҮА. УУКМ состоит из углеродного волокнистого материала 3D плетения марки «Термар–ДФ–П». Материалы характеризуются следующими плотностями: 3,22 г/см³ (LPSSiC); 3,18 г/см³ (SSN); 3,10 г/см³ (SiSiC); 1,8 г/см³ (УУКМ). Перед испытанием образцы шлифовали и полировали, их вид представлен на рисунке 184.

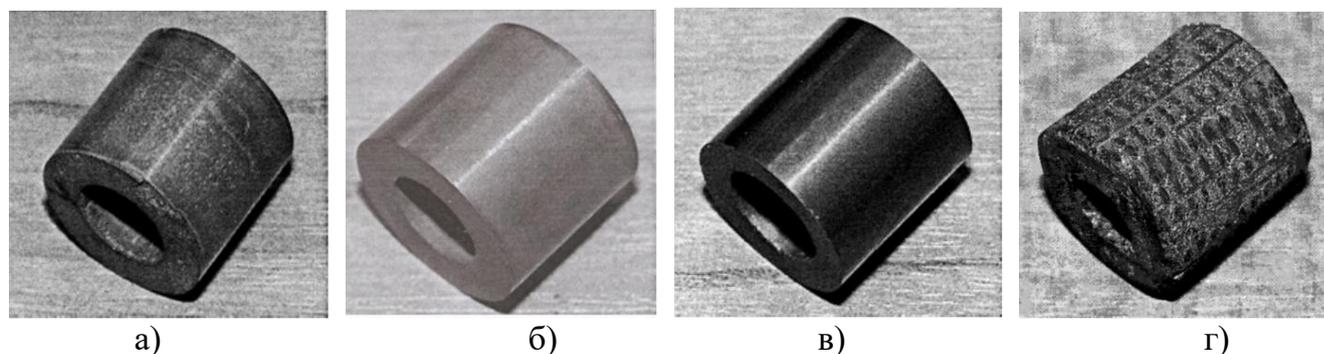


Рисунок 184 – Образцы керамических материалов для испытания коррозионной стойкости в расплаве свинца. LPSSiC (а); SSN (б); SiSiC (в); УУКМ (г)

Образцы испытывали на коррозионную стойкость в расплаве свинца на макете центробежного насоса в ФГУП ГНЦ РФ–ФЭИ (г. Обнинск, Россия). Перекачиваемая среда – свинец при температуре 465 °С. Число оборотов вала 3000–4000 об/мин. Макет насоса проработал 1000 ч. Вид образцов после испытаний представлен на рисунке 185.

Образцы реакционно-спеченного карбида кремния и углерод-углеродного материала использовались в качестве сравнительных при испытаниях на коррозионную стойкость.

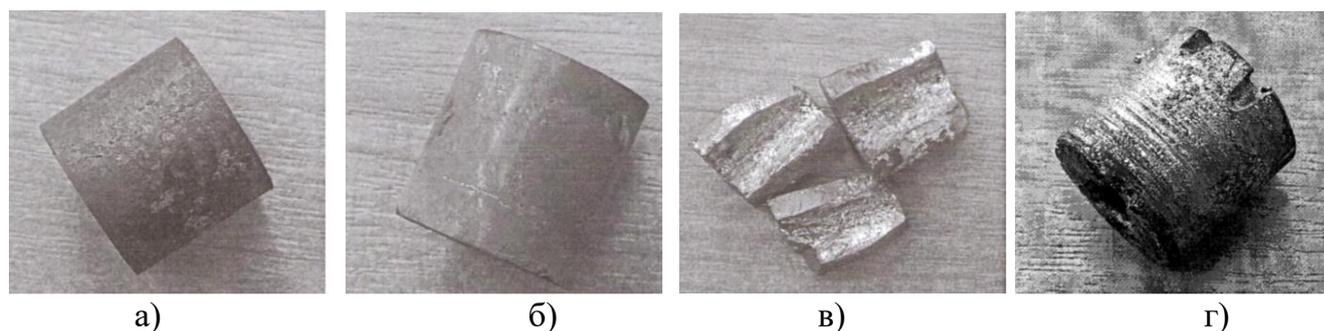


Рисунок 185 – Внешний вид керамических материалов после испытания на коррозионную стойкость в расплаве свинца: LPSSiC (а); SSN (б); SiSiC (в); УУКМ (г)

Как показано в работе [530], стойкими в расплаве жидкого свинца, являются LPSSiC и SSN-материалы, не подверженные разрушению и коррозии (рисунок 185,а,б). Образец УУКМ имеет ямы, рытвины, следы глубокой коррозии (рисунок 185,г). Образец реакционно-спеченного карбида кремния разрушился в процессе испытания (рисунок 185,в). Полу-

ченные данные о высокой коррозионной стойкости при работе в расплаве свинца доказывают возможность применения LPSSiC и SSN-материалов в качестве узлов трения, работающих при высоких температурах в условиях агрессивных сред.

5.3 Трибологические свойства керамических материалов на основе SiC и Si₃N₄

Износостойкость – свойство, определяющее долгосрочную надежность материалов. Оно зависит от типа контакта между материалами, приложенного давления, температуры, химической среды, скорости относительного движения и прочих факторов [593]. Высокая износостойкость материала обеспечивается такими характеристиками, как твердость, трещиностойкость, упругость, прочность и химическая инертность. Иногда крайне важно наряду с максимальной износостойкостью добиваться минимального трения, как, например, в уплотнительных кольцах насосов, шариковых или роликовых подшипниках и резцах [594]. Трение можно уменьшить при наличии гладкой, не имеющей пор, хорошо отполированной поверхности, и при отсутствии твердых абразивных частиц [269].

В повседневной материаловедческой практике быструю оценку свойств новых материалов, используемых в качестве узлов трения, позволяет сделать первичный отбор составов с оптимальными трибологическими характеристиками. Для получения статистики по трибологическим свойствам материалов обычно требуется проведение большого числа испытаний в условиях, отвечающих реальным нагрузениям. Стандартные испытательные машины не могут определить параметры трения и износа керамик и композитов за короткое время. В диссертационной работе представлены результаты экспресс-анализа трибологических свойств керамических материалов (п. 2.2.16). Испытания на трение проводили в Институте проблем машиноведения РАН (г. Санкт-Петербург) на экспериментальной установке в условиях торможения [346].

Предложенный подход оценки и подсчета коэффициента трения проверен на ряде керамических образцов (таблица 77) при работе без смазочного материала в контакте керамика – металл или керамика – керамика (таблица 78). На рисунке 186 приведен пример записи диаграммы регистрации оборотов во время торможения. Расстояние между импульсами соответствует времени одного оборота при торможении.

Таблица 77 – Составы и физико-механические свойства керамических материалов на основе SiC и Si₃N₄ для испытания на трение

№ состава	Испытываемый материал	Плотность ρ , г/см ³	Пористость П, % об.	Твердость HV, ГПа	Контактный материал
1	LPSSiC*	3,22	1,8	21,3	HPSN ₁₈₀₀
2	SSN**	3,18	3,1	18,4	HPSN ₁₈₀₀
3	SSN**	3,18	3,1	18,4	HPSN ₁₇₀₀
4	LPSSiC*	3,22	1,8	21,3	ХВГ
5	SiSiC	3,10	0,2	20,8	SiSiC + 5%SiC _f
6	RBBC***	2,72	4,5	28,1	ХВГ
7	SiSiC	3,10	0,2	20,8	Ст45
8	SiSiC + 5%SiC _f	3,02	1,6	19,3	Р6М5
9	SiSiC + 5%SiC _f	3,02	1,6	19,3	Ст45
10	SiSiC + 10%SiC _f	2,98	3,7	18,4	Ст45
11	SiSiC + 15%SiC _f	2,92	5,4	~15,5	Ст45

* Шихтовая композиция содержит 10 % МУА; ** Шихтовая композиция содержит 10 % МУА;

*** Реакционно-спеченный карбид бора–карбид кремния. Содержание В₄С – 65 % мас.

Таблица 78 – Составы и свойства контактирующих с керамикой материалов

Материал	Плотность, г/см ³	Твердость
HPSN ₁₈₀₀ *	3,22	HV = 20,5 ГПа
HPSN ₁₇₀₀ **	3,20	HV = 19,8 ГПа
SiSiC + 5%SiC _f	3,21	HV = 19,3 ГПа
ХВГ	7,85	HRC = 61–62
Р6М5	8,30	HRC = 59–60
Ст45	7,83	HRC = 49–50

* Горячепрессованный нитрид кремния при 1800°C, P = 30 МПа, τ = 10 мин.;

** Горячепрессованный нитрид кремния при 1700°C, P = 30 МПа, τ = 10 мин.

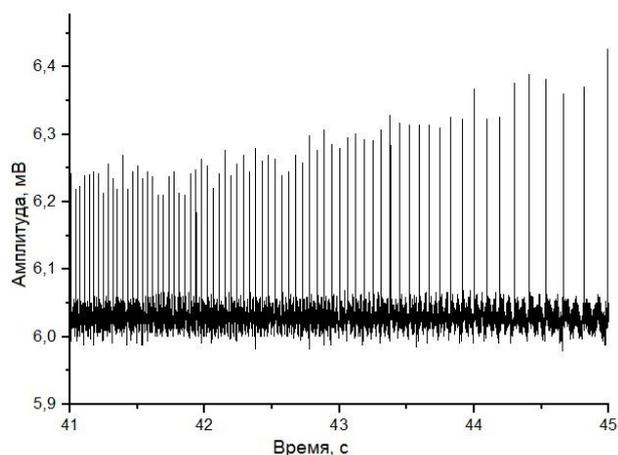


Рисунок 186 – Пример работы фотоэлектрического датчика оборотов акустической эмиссии при торможении. Состав 4

Сигнал акустической эмиссии при трении показан на рисунке 187. Участок А–В – область трения, участок Б–В – область торможения (рисунок 187,а). Сигнал акустической эмиссии, соответствующий области торможения показан на рисунке 187,б.

Графики зависимости коэффициента трения от времени при торможении приведены на рисунке 188.

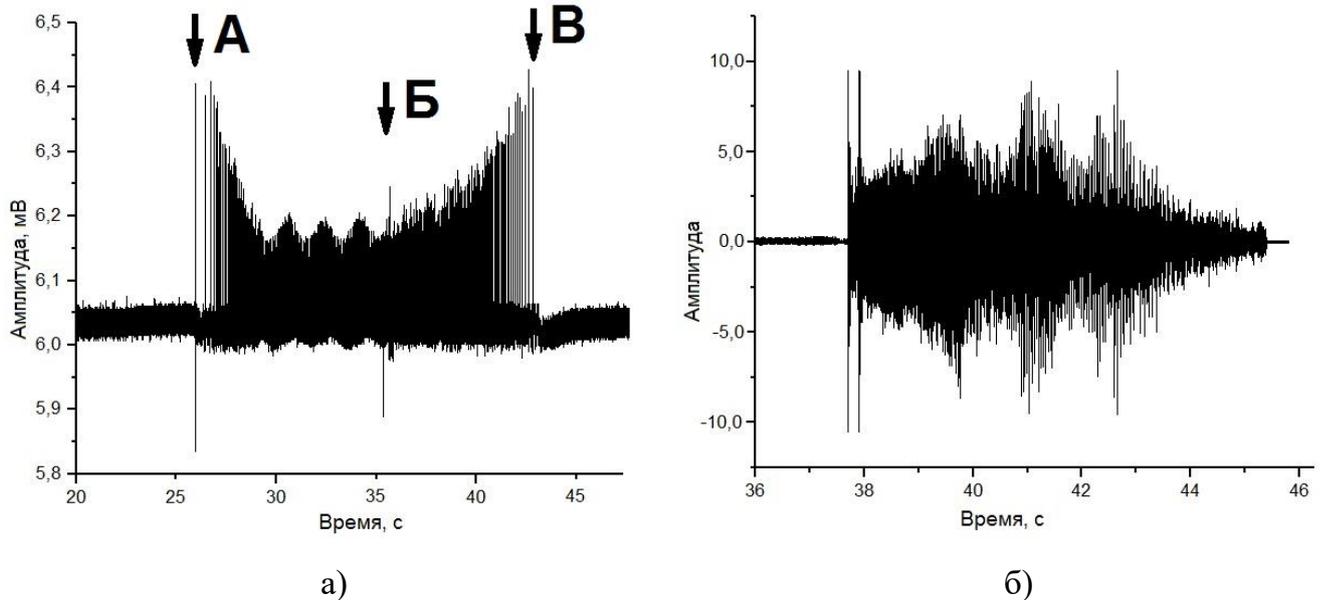
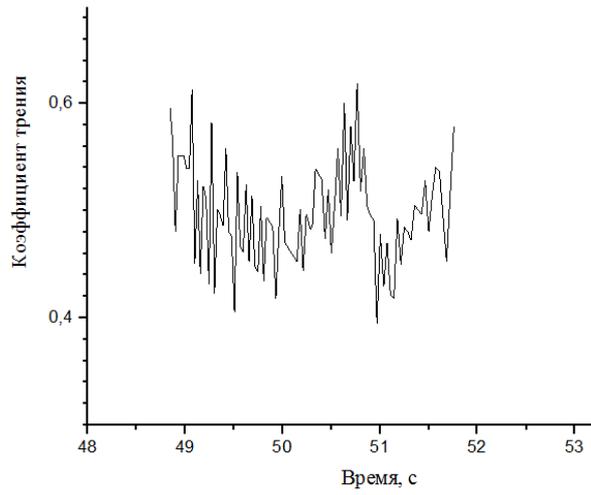
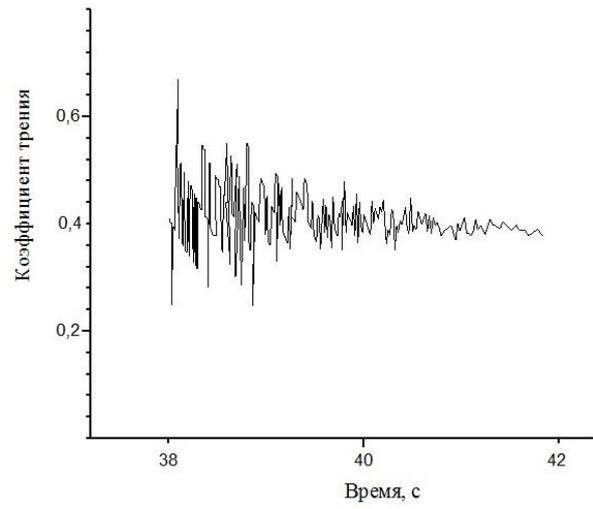


Рисунок 187 – Сигнал акустической эмиссии при трении. Состав 4.
Область трения (а); область торможения (б)

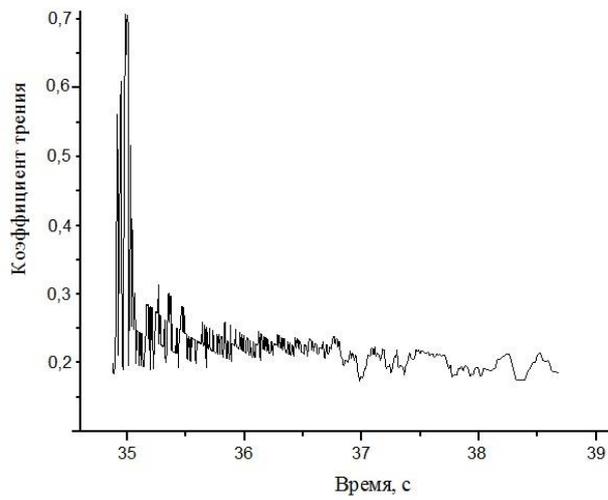
При трении величина коэффициента трения (f) зависит от следующих характеристик: плотности, пористости и твердости керамики и контактного материала. При равном давлении на контактный материал оценить величину f можно по времени торможения материалов при отключении двигателя и постепенной остановке вращающегося диска с керамическим образцом. Результаты подсчета трибологических свойств керамических материалов представлены в таблице 79. Составы расположены в соответствии с возрастанием времени торможения ($\tau_{\text{торм.}}$). Материал с низким $\tau_{\text{торм.}}$ испытывает большее время торможения в контактной зоне керамика – металл или керамика – керамика (таблица 79). Так для состава № 1 $\tau_{\text{торм.}} = 2,88$ с, в то время как для состава № 10 $\tau_{\text{торм.}} = 19,33$ с, что определяет большие значения f при трении LPSSiC по HPSN₁₈₀₀ по сравнению с трением SiSiC + 10 % SiC_f по стали Ст45 (таблица 79).



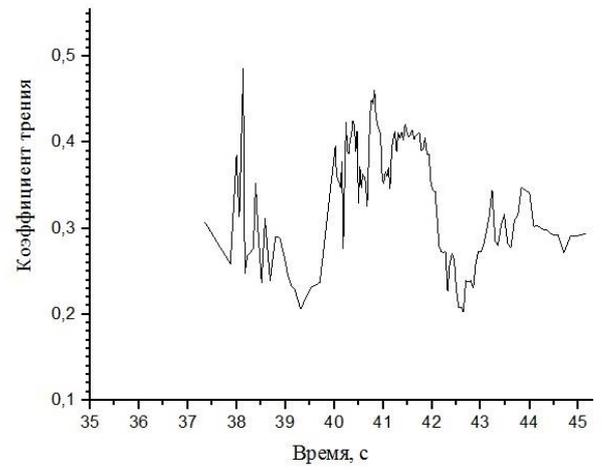
а)



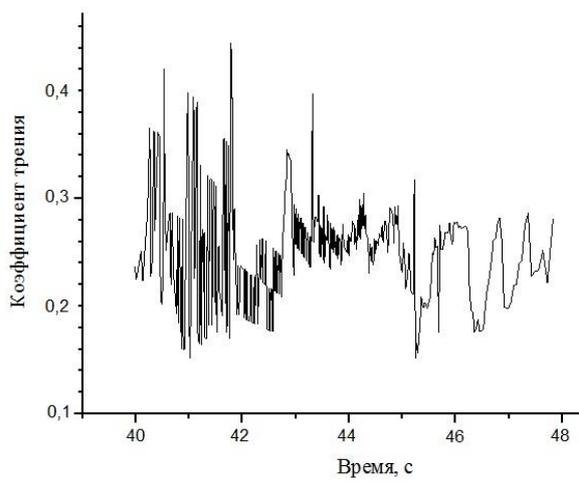
б)



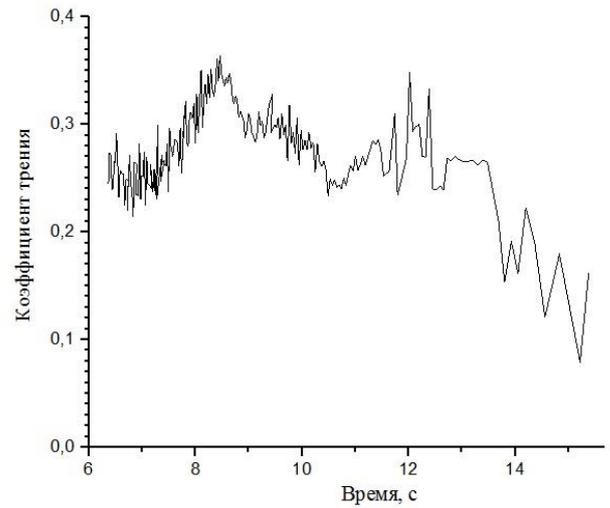
в)



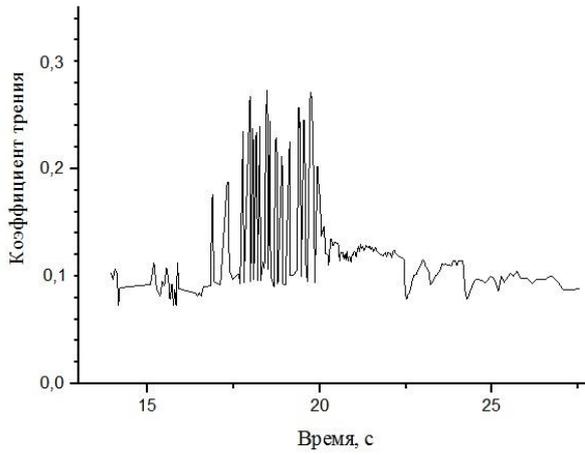
г)



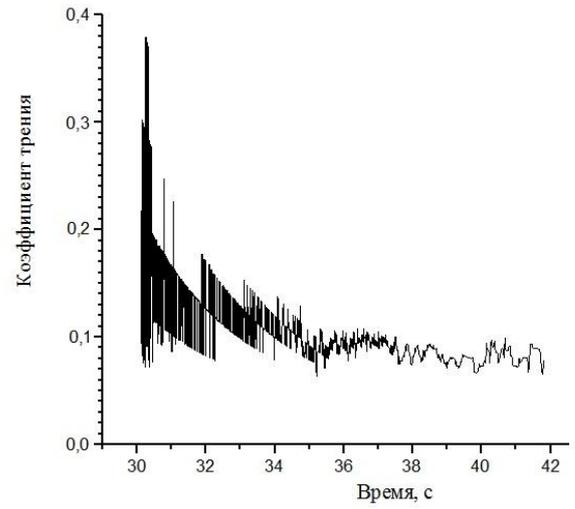
д)



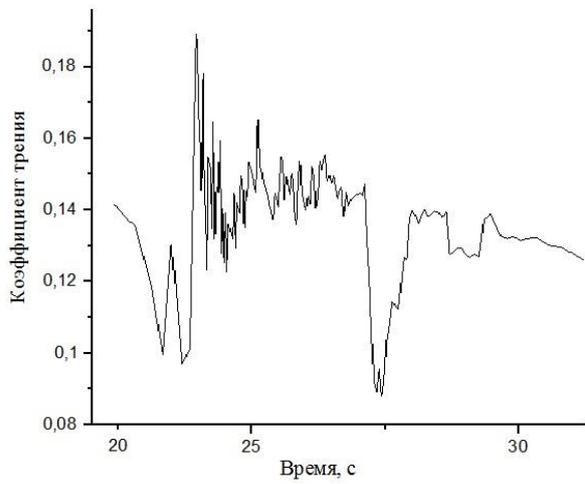
е)



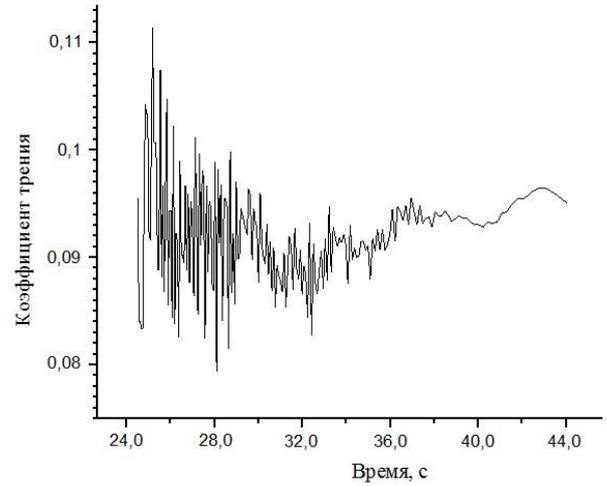
ж)



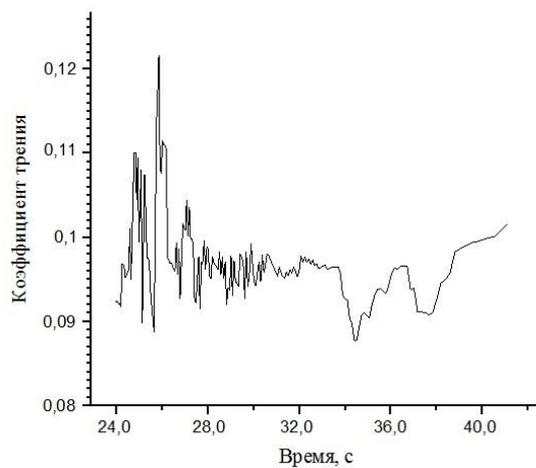
з)



и)



к)



л)

Рисунок 188 – Графики зависимости коэффициента трения от времени при торможении.
 Состав 1 (а); состав 2 (б); состав 3 (в); состав 4 (г); состав 5 (д); состав 6 (е);
 состав 7 (ж); состав 8 (з); состав 9 (и); состав 10 (к); состав 11 (л)

Таблица 79 – Трибологические свойства керамических материалов

№ состава	Коэффициент трения $f_{\text{ср}}$	Время торможения $\tau_{\text{торм.}}$, с	Шероховатость R_z , мкм	Износ керамики I , мкм
1	0,49	2,88	2,254	3,180
2	0,40	3,86	2,904	4,484
3	0,30	3,78	2,976	3,375
4	0,30	7,80	1,117	2,614
5	0,26	8,11	4,218	8,894
6	0,22	9,01	3,113	6,171
7	0,15	11,46	3,718	6,391
8	0,13	13,61	3,403	6,021
9	0,13	17,95	3,107	7,250
10	0,095	19,33	3,008	5,524
11	0,10	17,53	3,891	6,821

Основой экспериментального подхода к оценке износа материалов с большой твердостью может служить измерение шероховатости поверхности.

Если поверхности находятся в контакте, как это имеет место при трении, то шероховатость поверхностей все время меняется [595]. Перспективными для исследования шероховатости являются акустические методы оценки [596].

В настоящее время разработаны методы, описывающие шероховатость поверхности [597]. Они сводятся к тому, что координаты рефлекса поверхности определяются щуповым профилометром [595], что позволяет вычислить высотные и шаговые параметры профиля. Однако при испытаниях керамики на трение с малыми нагрузками (как в нашем случае) дорожка трения при обычных измерениях плохо видна, поэтому необходимо использовать метод акустической эмиссии [595]. По профилограмме поверхности, описывающей рельеф можно определить нижнюю точку поверхности. Если ее принять за точку отсчета, то после незначительного износа в пределах верхнего слоя можно оценить износ материалов с высокой шероховатостью (рисунок 189).

Следует отметить, что при трении твердого материала по металлу последний со временем тонким слоем покрывает поверхность керамики. За счет этого ее износ невозможно определить при помощи потери массы. Если же испытание проводить достаточно быстро, то металл не успевает покрыть всю поверхность контактных зерен образца.

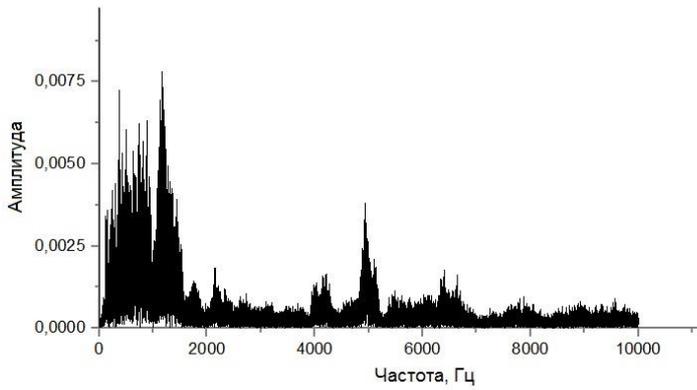


Рисунок 189 – Спектры акустической эмиссии при трении керамики. Состав 7

Акустическую эмиссию регистрировали низкочастотным пьезоэлектрическим датчиком GT 205 (предельная частота 35 кГц), прикрепленным к керамическому образцу и обрабатывали при помощи цифрового осциллографа «Актаком 3107» с частотой дискретизации 20 кГц.

Параметр шероховатости R_z определяли, как среднее арифметическое суммы абсолютных значений пяти наибольших выступов и пяти впадин в пределах базовой линии при анализе спектра акустической эмиссии (рисунок 189). Значения R_z приведены в таблице 79.

Износ (I) материала зависит, при конкретном $\tau_{\text{торм.}}$, от f керамического материала и R_z его поверхности. Результаты оценки I представлены в таблице 79.

При трении материалы, обладающие высоким f , имеют минимальное $\tau_{\text{торм.}}$ (состав 1). Введение в состав керамики волокон SiC_f повышает скольжение при трении и, следовательно, время торможения. Повышение f и уменьшение $\tau_{\text{торм.}}$ для состава 11, с высокой пористостью, связано, вероятнее всего, с выкрашиванием зерен карбида кремния в процессе трения. Низкий износ керамики составов 1–4, несмотря на высокий коэффициент трения, связан с малым временем торможения при трении. При условии равного времени торможения керамических материалов состава 1 и состава 10 ($\tau_{\text{торм.}} = 19,33$ с) $I_1 = 21,349$ мкм.

Испытанные материалы SiSiC с добавкой 5–15 % мас. SiC_f обладают малым значением $f = 0,095$ – $0,13$ и низким износом при трении по стали Ст 45. По результатам анализа трибологических свойств керамических образцов получен Акт и протокол испытания (Приложение Б).

5.4 Динамическая стойкость керамических материалов

Основным материалом, применяемым для защиты военной техники, является броня, полученная из высокопрочной стали, легированной хромом, никелем, молибденом, ванадием, марганцем и кремнием. Для легковесных типов танков, скоростных бронетранспортеров используют облегченную броню на основе титановых и Al–Cu, Al–Zn–Cu сплавов, что позволяет снизить массу броневых листов в 1,8 раз (для титановых сплавов) и в 2,5 раза (для сплавов на

основе алюминия). Однако бронестойкость таких материалов ниже стальных бронепластин. Снизить массу брони можно применяя керамические броневые элементы [598].

Прочная керамическая броня на гибкой основе превосходит сталь и другие металлические сплавы. Преимущества в показателях очень существенны для защиты личного состава, вертолетов, кораблей и другой военной техники [51].

Защита от высокоскоростных ударников включает притупление кончика пули и дробление керамики в точке попадания – в обоих случаях важна твердость и упругость материала брони. При попадании пули в ней и в керамике образуются сжимающие ударные волны. Скорость распространения ударных волн, а соответственно их равномерное рассеяние, возрастает при увеличении параметра, определяемого отношением упругости к плотности (E/ρ), который в керамике может быть в три раза выше, чем в стальном снаряде. После распространения сжимающих ударных волн в соответствующих поверхностях они преобразуются в растягивающие волны и отражаются в обратном направлении, попадая в снаряд с целью его разрушения, хотя бы частично. Материал – основа деформируется и на его стыке с керамикой образуется трещина, приводящая к разрушению и отслоению керамики от материала – основы. За 15 микросекунд большая часть энергии пули поглощается керамикой и рассеивается в ее растрескивание, либо поглощается на деформацию брони и снаряда. Обычно около 40 % энергии снаряда рассеивается в разлетающиеся осколки, в основном – осколки пули (снаряда) [382].

Множественные попадания в одну и ту же точку опасны, но керамическая броня может выдержать попадания, разделенные несколькими миллиметрами. Иногда мозаичная структура из нескольких плиток оказывается более эффективной при многократных попаданиях, чем монолитная керамическая панель.

В таблице 80 приводятся свойства предполагаемых материалов – кандидатов для производства керамической брони. Часто очень хрупкие материалы, например, карбид кремния или стеклокерамика, являются более эффективными, чем можно предположить, исходя из простого расчета распространения ударной волны. Высокая скорость распространения ударных волн (тождественна скорости звука, таблица 80), важна по нескольким причинам: 1) энергия удара быстрее распространяется по большей площади керамики; 2) возрастает объем повреждений снаряда. Чем больше разность скоростей распространения ударных волн в материале снаряда и материале брони, тем больше будет разрушен снаряд. Ударная волна в стали распространяется со скоростью 4,9 км/с, в карбиде кремния

– 10–11 км/с, в карбиде бора – 12–13 км/с (таблица 80). Исходя из анализа характеристик материалов, учитывая параметр E/ρ (таблица 80), можно заключить, что наиболее лучшими в качестве защиты являются следующие материалы: горячепрессованный карбид кремния (HPSiC); спеченный TiB₂; горячепрессованный карбид бора (HPB₄C).

Таблица 80 – Свойства керамических бронематериалов

Материал	Модуль упругости $E_{упр}$, ГПа	Плотность ρ , г/см ³	Параметр $E/\rho \cdot 10^{-6}$, м ² /с ²	Скорость звука в материале, м/с	Твердость HV, ГПа
Стеклокерамика (силикат лития)	90	2,50	36	~ 6000	5,8
БК–85 (корунд)	250	3,45	72	8500	9,7
БК–99 (корунд)	375	3,92	95	9600	17,2
HPSiC	370	3,20	116	~10000	27,0
TiB ₂ спеченный	570	4,48	127	11300	33,5
HPB ₄ C	450	2,50	180	13400	46,0

Карбидная броня может быть изготовлена горячим прессованием или спеканием. Спеченные детали обходятся приблизительно в 2,0–2,5 раза дешевле горячепрессованных. Пластины из реакционно-спеченного карбида кремния могут иметь размеры 300×300 мм и более, из жидкофазно-спеченного не более 200×200 мм.

В качестве ударника в бронебойных снарядах выступают, высокотвердые стали с сердечниками из высокоплотных тугоплавких твердых материалов: карбида вольфрама, вольфрама, обедненного урана и др.

Механизмы взаимодействия ударника и преграды имеют различную физическую природу, и их реализация в конкретном случае зависит от свойств материалов ударника и преграды и способов доставки источника ударной волны к преграде, которые условно можно разделить на 3 вида [599]:

- 1) Фугасные снаряды, поражающим фактором которых является ударная волна, вызываемая детонацией взрывчатого вещества и имеющая скорость распространения до 12 км/с;
- 2) Цельнометаллические снаряды, поражающим фактором которых является кинетическая энергия, переходящая при соударении с преградой в ударную волну;
- 3) Кумулятивные снаряды, при детонации взрывного вещества которых образуется сходящийся поток продуктов взрыва с высоким давлением и плотностью, который вытягивает облицовку снаряда в высокоскоростную струю.

При соударении с преградой ударная волна, исходя из центра удара, по окружностям распространяется в глубь бронезлемента, вызывая на своем пути большое количество трещин, которые образуются на дефектных участках зерен материала. Амплитуда ударной волны определяется давлением и скоростью движения ударника. При больших ударных воздействиях (высокой скорости) происходит деформационный сдвиг слоев бронезлемента в зоне действия ударной волны. При умеренной скорости ударника ($v_{уд} < 1000$ м/с) давление зачастую ниже сопротивления материала внедрению (для SiC и В₄C), поэтому в нем происходит условно упругая деформация без разрушения материала. При увеличении давления происходит сдвиг слоев материала к центру контакта ударника с мишенью. Сила ударной волны гасится на трение о воздух во время полета ударника, на деформацию ударника о мишень, на прохождение ударной волны сквозь материал преграды и на отражение ударных волн (отраженная волна) от тыльной поверхности бронезлемента. Сила отраженной волны на выходе значительно (в 3–4 раза) меньше силы ударной волны. При отражении волн идет разгрузка материала (растяжение слоев). Хрупкие материалы, к которым относится карбид кремния, обладают повышенными значениями твердости и вязкости разрушения, что определяет их значительный уровень поглощения энергии ударной волны и низкие значения запреградной деформации.

5.4.1 Косвенные методы определения пулестойкости

Высокий уровень механических свойств LPSSiC по сравнению с SiSiC-материалами позволяет предполагать повышение класса бронестойкости при одинаковой толщине брони, либо снижение массы брони при сохранении уровня бронестойкости [378, 599].

В данном разделе диссертационной работы определена пулестойкость керамических материалов с помощью косвенного метода оценки времени задержки проникновения пули в сравнении с реакционно-спеченными карбидокремниевыми материалами.

Пулестойкость керамических материалов косвенным методом определяли на образцах в виде плиток размером 50×50×(8–9) мм. Состав и технологические режимы керамических материалов представлены в таблице 81. Физико-механические свойства материалов представлены в таблице 82. Материалы SiSiC, LPSSiC испытаны на пулестойкость в РЦИ СИЗ АО «НИИ Стали» (г. Москва) [600].

Таблица 81 – Состав и режим спекания SiSiC и LPSSiC-материалов

Материал	№ состава	Температура спекания, °С	Высокотемпературная выдержка, ч.	Волокна SiC, % об. (сверх 100%)	Сажа, % мас. (сверх 100%)	YAG, % масс
SiSiC	R-1	1600	0,2	0	15	–
	R-2			4		
	R-3			12		
LPSSiC	L-1	1950	1	–	–	10
	L-2					15
	L-3		4			10

Таблица 82 – Физико-механические свойства керамических материалов

№ состава	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,2$, %	Модуль упругости $E_{упр} \pm 15$, ГПа	Прочность $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Коэффициент трещиностойкости $K_{IC} \pm 0,1$, МПа·м ^{1/2}	Твердость $HV \pm 0,2$, ГПа
R-1	3,07	0,5	320	390	3,5	21,5
R-2	3,02	3,6	315	360	3,6	20,5
R-3	2,92	8,9	240	270	4,5	19,3
L-1	3,22	3,1	380	420	4,5	21,0
L-2	3,25	1,8	390	450	5,0	20,4
L-3	3,19	4,2	350	390	4,9	21,4

Как описано в работе [601] принцип метода основан на предположении, что величина, на которую укорачивается сердечник пули при пробитии свободно подвешенной керамической пластины, определяется как величина времени задержки проникновения ее в керамику (t_p):

$$l_{нач} - l_{ос} = v_0 \cdot t_p, \quad (45)$$

где $l_{нач}$ – начальная длина сердечника пули = 28,5 мм, $l_{ос}$ – остаточная длина сердечника после пробития преграды, v_0 – начальная скорость пули. Скорость пули за время ее разрушения на поверхности керамики принимаем за постоянную.

Время задержки проникновения ударника в керамику определяется как свойствами керамики, так и свойствами пули: плотностью, твердостью, формой и скоростью движения. Поэтому, если проводить испытания одинаковых керамических пластин в одинаковых условиях (равный выбранный перечень свойств ударника), то время задержки проникновения ударника в керамику условно можно считать показателем «броневых» свойств материала. Наиболее подходящей в качестве стандартного ударника оказалась бронебойно-зажигательная пуля Б-32 калибра 7,62 мм, имеющая максимальные харак-

теристики: твердость и плотность. Штатная скорость пули, выпущенной из снайперской винтовки Драгунова (СВД), на расстоянии 5 м от дульного среза, составляет 818 ± 17 м/с.

Поскольку в процессе распространения по керамическому слою ударные волны быстро затухают, предполагается, что для достижения достаточного для разрушения уровня растягивающих напряжений и времени их действия требуется несколько волновых пробегов по слою керамики (46):

$$t_p = n_{np} \frac{h_k}{c_k}, \quad (46)$$

где h_k – толщина керамики; c_k – скорость звука в керамике; n_{np} – число волновых пробегов, необходимое для разрушения – безразмерное время задержки проникновения ударника в керамику [602].

Для освобождения от геометрического параметра (толщины керамического слоя) принимаем за показатель качества керамики n_{np} . При определении n_{np} толщину пластины отнесли к некоторой постоянной скорости звука (для карбида кремния $c_k = 10,5$ км/с):

$$n_{np} = t_p \frac{c_k}{h_k} \quad (47)$$

В таблице 83 приведены результаты испытаний пулестойкости керамики (по 3 плитки каждого состава).

Таблица 83 – Результаты баллистических испытаний керамических материалов на SiC

Состав материала	Толщина плитки h_k , мм	Начальная скорость пули $v_0 \pm 2$, м/с	Остаточная длина сердечника $l_{oc} \pm 0,1$, мм	Безразмерное время задержки проникновения $n_{np} \pm 0,2$
R-1	8,9	817	17,2	16,3
R-2	9,0	819	16,6	17,0
R-3	9,0	817	14,2	20,4
L-1	9,1	818	13,9	20,6
L-2	9,0	819	12,9	22,2
L-3	8,7	816	13,7	21,9

Косвенный метод определения пулестойкости керамики путем определения времени задержки проникновения пули хорошо согласуется с результатами измерения бронестойкости панелей, содержащих керамические плитки на основе SiC, по ГОСТ Р 50744–95 [603] и ГОСТ Р 51112–97 [604] и может быть использован при оценке качества единичных керамических плиток.

ческих элементов. Полученные результаты подтверждены Актом использования результатов диссертационной работы (Приложение В).

5.4.2 Влияние механических свойств на пулестойкость керамики на основе карбида кремния

Твердость материала имеет значение для первоначального повреждения снаряда. Плотность и модуль упругости определяют скорость распространения ударной волны в материале. Механическая прочность и трещиностойкость материала брони положительно влияют на стойкость к воздействию сжимающих ударных волн.

Требованиями к качеству керамики для бронезащитных элементов является наименьшая пористость, высокие показатели вязкости разрушения, модуля упругости, прочности и твердости. Наличие большой пористости (> 3–5 % об.) в керамике может способствовать преждевременному разрушению из-за невозможности пластической деформации. Высокие показатели модуля упругости и твердости определяют степень разрушения твердых сердечников снарядов и снижение их пробивной способности, включая сердечники из вольфрама и карбида вольфрама. Прочность и вязкость разрушения должны обеспечить наибольшее время «работоспособности» керамического бронезащитного элемента [598]. Выявление зависимости динамических свойств от механических является важной задачей, позволяющей косвенными методами оценить пулестойкость керамики.

Одним из основных показателей механических свойств керамических материалов является коэффициент трещиностойкости (вязкость разрушения), характеризующий качество керамического материала и влияющий на броневые свойства (рисунок 190).

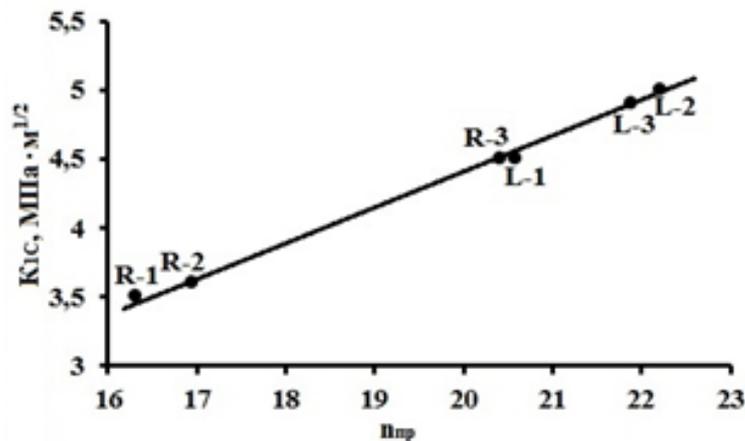


Рисунок 190 – Зависимость параметра времени задержки проникновения пули от коэффициента трещиностойкости

Полученные данные хорошо согласуются с данными пулестойкости (таблица 83) SiSiC-материала с добавками волокон SiC_f. При увеличении содержания волокон до 12 % об. значения ρ , $\sigma_{\text{изг}}$ и HV уменьшаются в результате роста пористости материала, однако уровень K_{IC} повышается. Показатель n_{np} для состава R-3 имеет максимальное значение ($n_{np} = 20,4 \pm 0,2$). При дальнейшем возрастании SiC_f до 16 % об. на уровень механических свойств материала оказывает влияние высокая пористость ($P = 12,6 \pm 0,2$ %), что также снижает и коэффициент трещиностойкости ($K_{IC} = 3,9 \pm 0,1$ МПа·м^{1/2}) и, вероятнее всего, уровень n_{np} . Аналогичная ситуация прослеживается и для LPSSiC-материалов (таблицы 82 и 83). Линейная зависимость n_{np} от K_{IC} подтверждает исключительную важность достижения высокого уровня коэффициента трещиностойкости для оценки пулестойкости керамических материалов.

Полученные результаты механических свойств и баллистических характеристик керамики на основе карбида кремния и анализ литературных данных по другим видам керамических материалов позволили построить графики зависимости динамической стойкости от толщины бронеплиток (рисунок 191) [564, 605–608].

Представленные графики показывают динамическую стойкость керамики до её разрушения. Например, при поражении пульей керамики со скоростью ≈ 800 м/с масса бронезащитных элементов из SiSiC + 12 % об. SiC_f (R-3), стойких к воздействию ударника без разрушения, должна соответствовать ≈ 19 кг/м², в то время как масса RSBC ≈ 20 кг/м², а LPSSiC-материалов с длительной выдержкой (L-3) ≈ 21 кг/м². При увеличении скорости пуль – 900 м/с плитки из материала R-3 быстрее разрушаются и для обеспечения стойкости керамики её масса должна быть не менее 27 кг/м². Более эффективными в этих условиях являются LPSSiC (L-3)-материалы (23 кг/м²). Масса бронезащитных элементов из других видов керамики значительно больше (рисунок 191). Максимальной массой, при условии сохранения целостности бронезащитных элементов против динамических воздействий средствами поражения, обладает алумооксидная керамика Al₂O₃-96% и Al₂O₃-99%. Стандартные материалы из жидкофазно-спеченного SiC (L-2) и реакционно-спеченного SiC (R-1) показали средние результаты.

Оценка бронестойкости керамических материалов позволяет проектировать конструкцию, выбирать марку и толщину керамического материала различных типов бронезащитных элементов и бронешитов для защиты личного состава, а также бронепанелей и бронеконструкций для защиты военной техники.

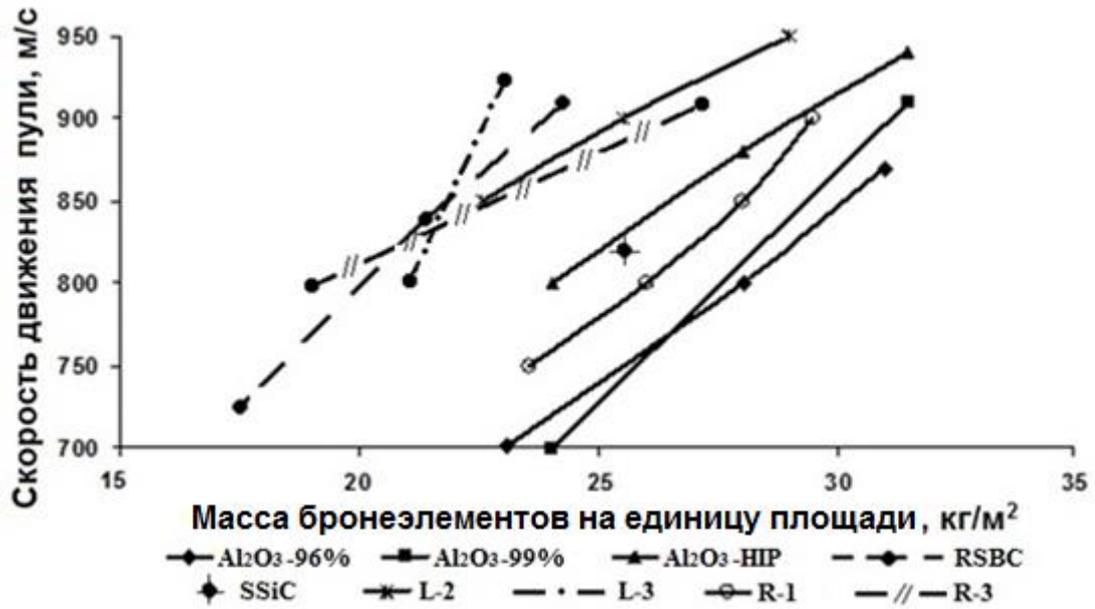


Рисунок 191 – Бронестойкость керамических материалов.

Al₂O₃-96%, Al₂O₃-99% – спеченный корунд; Al₂O₃-HIP – корунд, полученный горячим изостатическим прессованием; SSiC – твердофазно-спеченный SiC; L-2 – LPSSiC с добавлением 15 % мас. MYA; L-3 – LPSSiC с длительной выдержкой; R-1 – SiSiC; R-3 – SiSiC + 12 % об. SiC_f; RSBC – реакционно-спеченный карбид бора

5.5 Эксплуатационные испытания конструкционных изделий на основе карбида и нитрида кремния

В рамках данной работы испытаны керамические изделия из жидкофазно-спеченного карбида и нитрида кремния. На разработанные материалы получены следующие нормативные документы:

- 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»;
- Технологическая инструкция ТИ 8415-022-07529945-2007 «Изготовление заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния».

Приоритет научно-технических разработок в области броневых изделий и конструкций броневых панелей на основе карбидной керамики подтвержден патентами РФ на полезную модель № 80935 «Бронепанель», № 97508 «Бронепанель», № 107339 «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)» и № 110831 «Защитная панель».

Также часть работы выполнена в рамках следующих Государственных контрактов: НИР № ОВ/07/546/НТБ/К от 19.09.2007. «Технологическое опробование перспектив-

ных методов получения керамических материалов для различных видов техники», УДК 621.793:666.31 по теме: «Разработка высокотемпературных (1300÷1600°C) керамических композиционных материалов для деталей и элементов теплонагруженных конструкций» (шифр «Керамика»); НИР № 2259/933-2007 от 31.08.2007 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» и 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».

Из разработанного в рамках диссертационного исследования, жидкофазно-спеченного SiC с добавкой 5 % MUA материала изготовлены две партии изделий в виде дисков: диаметром 50 мм и высотой 50 мм; диаметром 100 мм и высотой 40 мм (рисунок 192). Опытные изделия испытывали в качестве керамических пуансонов для горячего прессования ферритов при температурах 1250–1380 °C в воздушной атмосфере. Испытание керамических пуансонов проводили в АО Научно-исследовательский институт «Феррит–Домен» (г. Санкт-Петербург) (Приложение Г). Результаты испытаний представлены в таблице 84.

В целях изучения возможности использования керамики на основе нитрида кремния в качестве коррозионностойкого материала, работающего в расплаве металла при высокой температуре, изготовлены подшипниковые узлы на основе спеченного Si₃N₄ с добавкой 10 % мас. MUA [530] типа вкладыш, втулка (рисунок 193), которые испытаны в составе центробежного насоса на теплофизическом стенде. Перекачиваемая среда – свинец марки С00 ГОСТ 22861–77, температура 465 °C. Число оборотов вала насоса 3000–4000 об/мин. Насос проработал 1000 ч. Подшипниковый узел не имел видимых изъянов и повреждений.

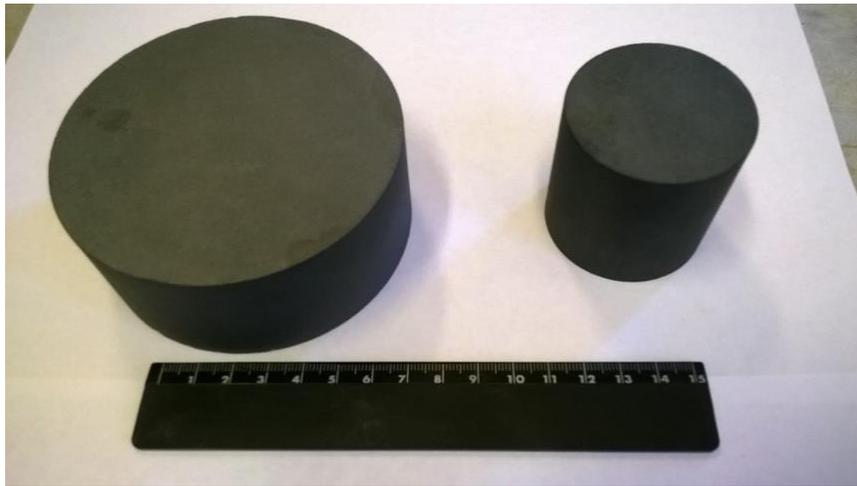


Рисунок 192 – Керамические пуансоны для горячего прессования

Таблица 84 – Эксплуатационные свойства керамических пуансонов

№ образца	Размер пуансона $d \times h$, мм	Темп-ра горячего прессования, °С	Давление прессов. $P_{уд.}$, МПа	Кол-во испытаний (прессований)
1	50×50	1250	50	>50
2	50×50	1300	50	>40
3	50×50	1350	30	>40
4	100×40	1300	50	>15
5	100×40	1350	30	>10
6	100×40	1380	30	>10



Рисунок 193 – Подшипниковый узел (вкладыш–втулка)

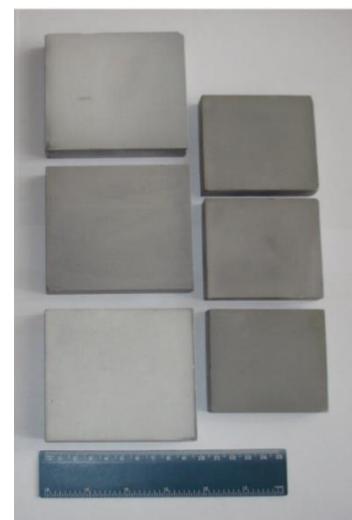


Рисунок 194 – Заготовки для подшипникового узла главного циркуляционного насоса агрегата РУ СВБР–100»

Подшипники скольжения из спеченного нитрида кремния использовали в качестве уплотнительного узла вращающегося вала главного циркуляционного насосного агрегата

РУ СВБР–100. Подшипники $d_{внешн.} = 230$ мм и $d_{внешн.} = 160$ мм состояли из 8 и 7 секторов радиусных плиток (рисунок 194). Подшипники проработали ~1000 ч. при температуре 450–500 °С. Число оборотов вала насоса – 3000 об/мин, перекачиваемая среда – свинец-висмут. Подшипниковые узлы из керамики на основе нитрида кремния доказали эффективность работы длительное время (около 3000 ч.) в экстремальных условиях высоких температур до 500–540 °С и агрессивных сред (перекачиваемая среда – свинец, свинец-висмут).

По заказу ООО «Планетарные мельницы» (г. Санкт-Петербург) из жидкофазно-спеченного карбида кремния (состава 90 % мас. SiC + 10 % мас. МҮА с повышенной выдержкой – 4 ч.) изготовлены радиусные керамические плитки с повышенным уровнем физико-механических свойств, по сравнению с ранее изготовленными реакционно-спеченными карбидокремниевыми материалами. Разработанные керамические пластины размером 10×22×30 мм (800 шт.) применяли в качестве футеровочных элементов для защиты барабанов планетарной мельницы от абразивного износа.

Планетарная центробежная мельница (ПЦМ), состоит из четырёх барабанов, объёмом по 5 л. каждый. Размеры барабанов: внутренняя длина 164 мм, высота 250 мм. Мощность привода 37 кВт. Мельница может работать в сухом и мокром режиме, обеспечивая производительность в открытом цикле до 1,5 т/ч по кварцевому песку исходной крупности 5 мм. Энергонапряженность, реализуемая в ПЦМ, может варьироваться от 25 кВт/м³ до 3000 кВт/м³ и выше путём изменения центробежных перегрузок и шаровой загрузки (как по диаметру шаров, так и по насыпной массе), в зависимости от решаемых задач.

Керамические пластины, имеющие радиусную форму ($R_{вн} = 140$ мм) закрепляли с помощью эпоксидного клея на внутренней поверхности барабана (рисунок 195), керамический диск защищал днище барабана. Проводили испытание футеровочных материалов на стойкость к абразивному износу и разрушению при центробежных перегрузках до 42g. Объект измельчения – кварцевый крупнозернистый порошок; процесс измельчения – непрерывная цикличность по 1 ч.; мелющие шары из диоксида циркония диаметром 5 мм.

Керамические футеровочные пластины из жидкофазно-спеченного карбида кремния показали высокую стойкость при измельчении кварцевого песка (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 (рисунок 195,б). Керамические пластины из LPSSiC можно рекомендовать для футеровки высокоэнергичных измельчи-

тельных агрегатов, таких как планетарная центробежная мельница. По результатам проведенной работы получен Акт испытаний (Приложение Д).



Рисунок 195 – Футеровка керамическими плитками барабана планетарной мельницы. Увеличение 1,5* (а); 0,3* (б)

Броневую стойкость керамических материалов оценивали по классу бронестойкости [603, 604]. Вид керамических плиток, используемых в качестве элементов брони, представлен на рисунке 196. Результаты испытаний по ГОСТ 50744–95 и ГОСТ Р 51112–97 [609–613] подтвердили высокий Бр–5 класс защиты панелей с керамическими плитками из жидкофазно-спеченного карбида кремния [614–617].

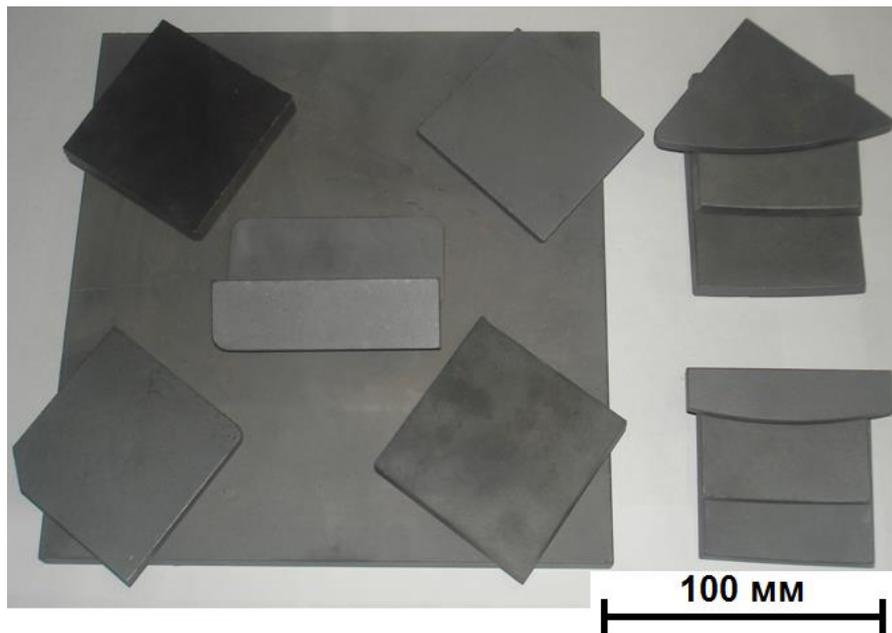


Рисунок 196 – Плитки из карбида кремния, используемые в качестве броневых элементов

5.6 Технологические рекомендации получения изделий на основе SiC и Si₃N₄

Разработанные и изученные в диссертационной работе технологии спекания, горячего прессования и SPS-спекания SiC и Si₃N₄-материалов с оксидными добавками, а также реакционного спекания и горячего прессования с армирующими структуру волокнами и нитевидными кристаллами SiC_f, C_f, SiC_w, Si₃N_{4w}, позволяют сделать вывод о целесообразности применения тех или иных видов керамики для разных областей эксплуатации.

1) Высокотемпературная керамика

Оптимальным материалом является жидкофазно-спеченный или горячепрессованный карбид кремния с низким (≤ 5 % мас.) содержанием оксидной добавки. При использовании LPSSiC оксиды рекомендуется вводить в состав материала путем растворного перемешивания (методом соосаждения из растворов солей).

2) Коррозионностойкие материалы

Хорошо зарекомендовал себя, в качестве коррозионностойкого материала при работе в непосредственном контакте с реагентом кислой среды реакционно-связанный (азотированный) нитрид кремния (с минимальным содержанием оксидных добавок). При работе в расплавах металлов лучше использовать спеченный или горячепрессованный Si₃N₄, с малым содержанием оксидной составляющей.

3) Износостойкие материалы

Минимальным износом, из разработанных в диссертационной работе, обладают реакционно-спеченные SiC-материалы с 8 % об. содержанием волокон SiC_f. Также прогнозируется низкий износ при трении горячепрессованных материалов с нитевидными кристаллами.

4) Динамически-стойкие материалы

Оптимальным по экономическим показателям, а также физико-механическим и баллистическим характеристикам, в качестве элементов брони является использование LPSSiC-материалов с повышенной (≥ 4 ч.) выдержкой при спекании. Армированные материалы можно использовать в качестве броневых изделий только для эксклюзивных видов броневой керамики.

Методом SPS, вероятнее всего, можно получать изделия малых размеров для космической и ракетной техники.

При изготовлении изделий из жидкофазно-спеченного SiC следует учитывать технологические особенности, перечисленные ниже.

1) При мелкосерийном производстве необходимо вводить оксиды в состав LPSSiC-материала методом соосаждения из раствора солей.

2) При полупромышленном или промышленном производстве изделий, для обеспечения полного синтеза оксидов, до получения YAG, MYA и др., необходимо проводить

отдельную стадию синтеза, как показано в работах, с последующим измельчением оксидов и перемешиванием их с SiC.

Некачественное перемешивание оксидов приводит к появлению участков, богатых индивидуальными оксидами. Высокая гидрофильная способность оксида магния приводит к образованию гидроксида $Mg(OH)_2$ и постепенному разрушению спеченных изделий. На рисунке 197 представлены фотографии плиток из LPSSiC без индивидуальных оксидов в составе спеченного изделия (рисунок 197,а) и с большим содержанием индивидуальных оксидов (рисунок 197,б) Разрушение поверхностного слоя керамических плиток приводит к резкому снижению уровня физико-механических и эксплуатационных свойств изделий.

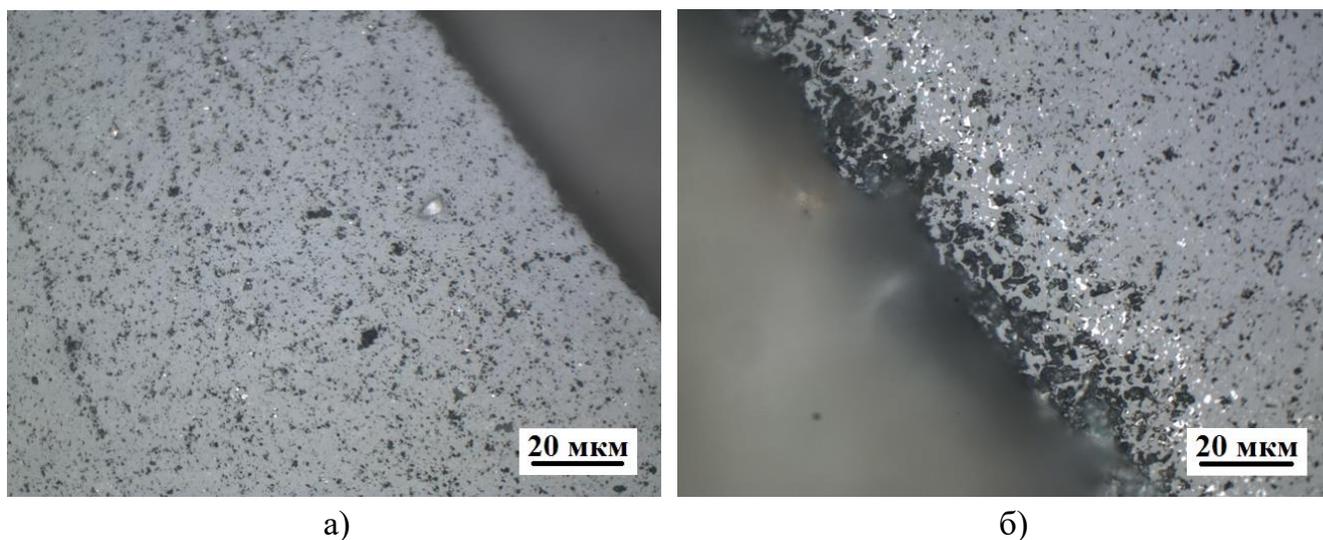


Рисунок 197 – Поперечный разрез изделия из LPSSiC без индивидуальных оксидов (а) и с высоким содержанием индивидуальных оксидов (б)

3) Для увеличения производительности при изготовлении изделий рекомендуется использовать пресса-автоматы, что требует высокую степень однородности гранулированного шихтового порошка.

4) С целью повышения плотности консолидации изделий при спекании дополнительным может быть стадия гидростатического формования заготовок.

5) Для уменьшения градиента теплоотдачи сушку отформованных заготовок необходимо осуществлять в засыпке крупных фракций порошка корунда или карбида кремния.

6) Спекание изделий до плотности, близкой к теоретической, необходимо осуществлять при максимальной загрузке объема печи, что позволяет минимизировать испарение оксидов при высокой температуре.

В период с 2014 по 2015 гг. при моем непосредственном участии внедрена технология и организован выпуск опытных партий изделий из жидкофазно-спеченного карбида кремния на предприятии ООО «Бифорс» (г. Тверь) (Приложение Е).

Заключение

1) На основе изучения закономерностей взаимодействия компонентов и спекания SiC и Si₃N₄ с двухкомпонентными добавками в системах Y₂O₃–Al₂O₃ и MgO–Al₂O₃, 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 MA), а также Si₃N₄-материалов, например, состава 80 % мас. Si₃N₄+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 МУА 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: $\sigma_{\text{изг}}=600$ МПа, $K_{IC}=5,5$ МПа·м^{1/2} и $HV=21,3$ ГПа (для материала на основе SiC); $\sigma_{\text{изг}}=540$ 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 ($\sigma_{\text{изг}}=600$ 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 позволяют 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 – $\sigma_{\text{изг}}=740$ МПа и $HV=20,4$ ГПа, для SSN-материала – $\sigma_{\text{изг}}=730$ 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 ($\sigma_{\text{изг}}^{1400^\circ\text{C}} = 550 \pm 25$ 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. Si₃N_{4w} и 20 % об. C_f (HPSN-материалы). Полученные горячепрессованные материалы на основе Si₃N₄, армированные нитевидными кристаллами показали высокие уровни прочности ($\sigma_{\text{изг}} = 1100$ МПа) и коэффициента трещиностойкости ($K_{\text{IC}} = 9,0$ МПа·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·К) для материалов состава 90 % мас. SiC+10 % мас. МҮА и $\lambda^{1400^\circ\text{C}}=27$ Вт/(м·К) для материалов состава 80 % мас. SiC+20 % мас. МҮА; 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. МҮА получены образцы, прошедшие успешные ис-

питания 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 Si₃N₄ 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 SiSiC+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. MYA, 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 ($n_{пр}$) в керамику изучена пулестойкость единичных керамических элементов из жидкофазно-спеченного карбидокремниевое материала, установлена корреляционная зависимость параметра $n_{пр}$ от коэффициента трещиностойкости. Полученные результаты пулестойкости LPSSiC-материалов хорошо согласуется с оценкой броневой стойкости панелей, включающих керамические плитки (класс бронестойкости Бр5 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 «Керамико-содержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)» и № 110831 «Защитная панель».

Список сокращений и условных обозначений

- НИР – Научно исследовательская работа;
- YAG – Аллюмоиттриевый гранат;
- МА – Магнезиальная шпинель;
- MYA – Состав оксидов, соответствующий эвтектической точке на линии гранат-шпинель трехкомпонентной системы MgO-Y₂O₃-Al₂O₃;
- ТУ – Технические условия;
- ТИ – Технологическая инструкция;
- ТР – Технологический регламент;
- ДВМ – Динамически высокопрочный материал;
- LPSSiC – Жидкофазно-спеченный карбид кремния;
- CSiC – Керамически-связанный карбид кремния;
- RSiC – Рекристаллизованный карбид кремния;
- RBSiC – Реакционно-связанный карбид кремния;
- SiSiC – Реакционно-спеченный (силицированный) карбид кремния;
- HPSiC – Горячепрессованный карбид кремния;
- HIPSiC – Горяче-изостатически прессованный карбид кремния;
- GPSSiC – Газофазно-спеченный карбид кремния;
- UHPSiC – Карбид кремния, полученный прессованием при сверхвысоком давлении;
- SPS – Искровое плазменное спекание;
- RBSN – Реакционно-связанный нитрид кремния;
- HPSN – Горячепрессованный нитрид кремния;
- SSN – Спеченный нитрид кремния;
- GPSN – Газофазно-спеченный нитрид кремния;
- HIPSN – Горяче-изостатически прессованный нитрид кремния;
- SSC-SN – Спеченный карбид кремния с армирующими зернами нитрида кремния;
- RSBC – Реакционно-спеченный карбид бора;
- ПЭГ – Полиэтиленгликоль;
- PVP – Поливинилпирролидон;
- Sika DENSITEC-L – марка порошка SiC, фирмы «Saint-Gobain Industrial Ceramics» (Норвегия);
- FCP-15NLC – марка порошка SiC, фирмы «Saint-Gobain Ceramic Materials A/S» (Норвегия);

Sika «Sintex 20с» – марка порошка SiC, фирмы «Saint-Gobain Industrial Ceramics» (Норвегия);

SiAlON – Сиалон;

«M5» и «M40» – Марки порошка карбида кремния (АО «Волжский абразивный завод», Россия);

SiC_f и C_f – Волокна карбида кремния и углерода;

SiC_w и Si₃N_{4w} – Нитевидные кристаллы карбида и нитрида кремния;

LC-12 – Порошок Si₃N₄ фирмы «H.C. Starck» (Германия);

СРС – Метод соосаждения из растворов солей;

ТКЛР – Температурный коэффициент линейного расширения;

ПХС – Плазмохимический синтез;

УДП – Ультрадисперсный порошок;

СВС – Самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

МП – Механическое перемешивание компонентов;

МКП – Микронный порошок нитрида кремния марки «LC-12»;

К-354 – Марка порошка сажи;

КР00 – Марка кускового кремния;

УУКМ – Углерод-углеродный композиционный материал;

ХВГ, Р6М5, Ст45 – Марки стали;

ВК-85 и ВК-99 – Марки материала на основе оксида алюминия;

ПЦМ – Планетарная центробежная мельница;

Бр-5 – Класс бронестойкости;

СВД – Снайперская винтовка Драгунова;

Б-32 – Пуля с бронебойным сердечником.

Список литературы

1. Riedel, R. Handbook of ceramic hard materials / R. Riedel // 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2000. V. 2. P. 683–748
2. Prochazka, S. Final Report SRD 72 –171, General Electric, Schenectady, New York, 1972.
3. Schwetz, K.A. Herstellung und Eigenschaften ultrafeiner β -SiC Sinterpulver / K.A. Schwetz, A. Lipp // Radex-Rundschau. 1978. V. 2. P. 479–498.
4. Kistler-De Coppi, P.A. Phase transformation and grain growth in silicon carbide powders / P.A. Kistler-De Coppi, W. Richarz // International journal of high technology ceramics. 1986. V. 2, № 2. P. 99–113.
5. Meier, B. Characterization of SiC-platelets / B. Meier, R. Hamminger, E. Nold // Microchimica Acta. 1990. V. 101, № 1–6. P. 195–205.
6. Shaffer, P.T.B. SiC Whiskers, Handbook of Advanced Ceramic Materials, Advanced Refractory Technologies, Buffalo, New York, 1994.
7. Yajima, S. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength / S. Yajima, J. Heyashi, M. Omori, K. Okamura // Nature. 1976. V. 261. P. 683–685.
8. Prochazka, S. Sintering of silicon carbide, Technical Report 73 CRD325, General Electric Co. 1973.
9. Coppola, J.A. Silicon carbide powder compositions / J.A. Coppola, H.A. Hawler, C.H. McMurtry // U.S. Patent № 4123286. Опубл. 31.10.1978. – 5 с.
10. Raffeniello, W. Fabrication and characteristics of SiC-AlN alloys / W. Raffeniello, K. Cho, A.V. Virkar // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 3479–3488.
11. Omori, M. Pressureless sintering of SiC / Omori M., H. Takei // J. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. P. 92.
12. Pature, N.P. In Situ-Toughened Silicon Carbide / N.P. Pature // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 7, № 2. P. 519–523.
13. Omori, M. Preparation of pressureless-sintered SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ / M. Omori, H. Takei // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 3744–3749.
14. Cutler, R.A. Ceramic Materials and Components for Engines / R.A. Cutler, T.B. Jackson, V.J. Tenery // Proceedings of the Third International Symposium Nov 27–30, 1989.: Westerville OH (US): J. Am. Ceram. Soc. 1989. P. 309–318.
15. Mulla, M.A. Low-temperature pressureless sintering of β -SiC with aluminium oxide and yttrium oxide additives / M.A. Mulla, Krstic V.D. // J. Am. Ceram. Soc. Bull. 1991. V. 70, № 3. P. 439–443.
16. Sigl, L.S. Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide / L.S. Sigl, H.J. Kleebe // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V.76. P. 773–776.
17. Lee, S.K. Effects of α -SiC versus β -SiC starting powders on microstructure and fracture toughness of SiC sintered with Al₂O₃-Y₂O₃ additives / S.K. Lee, C.H. Kim // Journal of the American Ceramic Society. 1994. V. 77. P. 1655–1658.
18. Lee, R.R. Fabrication, Microstructure, and Properties of SiC-AlN Ceramic Alloys / R.R. Lee, W.C. Wei // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1990. V. 11. P. 1094.

19. Chia, K.Y. Silicon carbide bodies having high toughness and fracture resistance and method of making same / K.Y. Chia, W.D.G. Bocker, R.S. Storm // U.S. Patent № 5298470. Опубликовано. 29.03.1994.
20. Nader, M. PhD Thesis, University of Stuttgart. 1995.
21. Knippenberg, W.F. Growth Phenomenon in Silicon Carbide / Knippenberg W.F. // Philips Research Reports. 1963. V. 18, № 3. P. 161–274.
22. Inomata, Y. Relation between growth temperature and the structure of SiC crystals grown by sublimation method / Y. Inomata, Z. Inoue, M. Mitomo, H. Suzuki // Yogyo–Kyokai–Shi. 1968. V. 76. P. 313–319.
23. Shaffer, P.T.B. Problems in silicon carbide device development / P.T.B. Shaffer // Mater. Res. Bull. 1969. V. 4. P. 13–24.
24. Mitomo, M. Effect of aluminium doping on the thermal stability of 4H and 6H SiC / M. Mitomo, Y. Inomata, M. Kumanomido // Yogyo–Kyokai–Shi. 1970. V. 78. P. 365–369.
25. Mitomo, M. The influence of aluminum on the stability of 4H– and 6H– silicon carbides at 2200°C / M. Mitomo, Y. Inomata, H. Tanaka // Mater. Res. Bull. 1971. V. 6, № 8. P. 759–764.
26. Patience, M.M. Silicon Carbide Alloys, PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne. 1983.
27. Foster, D. Densification of Silicon Carbide with Mixed Oxide Additives, PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne. 1996.
28. Jeeps, N.W. Electron microscopy of interfaces between transforming polytypes in silicon carbide / N.W. Jeeps, T.F. Page // Journal of Microscopy. 1979. V. 116. P. 159–171.
29. Jeeps, N.W. Intermediate transformation structures in silicon carbide / N.W. Jeeps, T.F. Page // Journal of Microscopy. 1980. V. 119, № 1. P. 177–188.
30. Ortiz, A.L. Quantitative Phase-Composition Analysis of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide Using the Rietveld Method / A.L. Ortiz, F.L. Cumbreira, F. Sanchez–Banjo, F. Guiberteau и др. // Journal of the American Ceramic Society. 2000. V. 83, № 9. P. 2282–2286.
31. Ortiz, A.L. Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile / A.L. Ortiz, F.L. Cumbreira, F. Sanchez–Banjo, F. Guiberteau и др. // Journal of the European Ceramic Society. 2000. V. 20. P. 1845–1851.
32. Ortiz, A.L. Quantitative polytype-composition analyses of SiC using X–Ray diffraction: a critical comparison between the polymorphic and the Rietveld methods / A.L. Ortiz, F. Sanchez–Banjo, N.P. Padture, F.L. Cumbreira и др. // Journal of the European Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 1237–1248.
33. Ortiz, A.L. XRay powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic / A.L. Ortiz, F. Sanchez–Banjo, F.L. Cumbreira, F. Guiberteau // Materials Letters. 2001. V. 49. P. 137–145.
34. Ortiz, A.L. X–ray line-broadening study of a liquid-phasesintered silicon carbide / A.L. Ortiz, F. Sanchez–Banjo, A. Hernandez–Jimenez, F. Guiberteau и др. // Journal of the European Ceramic Society. 2002. V. 22. P. 2677–2687.
35. Hongchao, L. Quantitative analysis of SiC polytype distributions by the Rietveld method / L. Hongchao, K. Changlin // Journal of Materials Science. 1997. V. 32. P. 2661–2664.
36. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин // М.: Изд. «Металлургия». 1977. – 232 с.

37. Вердятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Вердятин, В.П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.: М.: Изд. Атомиздат. 1965. – 318 с.
38. Shaffer, P. T. В. Plenum press hahdbooks of high. tempetarure materials / P.T.B. Shaffer // N. Y.: Ed. Plenum Press. 1964. – 236 p.
39. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики / Р.Ф. Войтович // Киев: Изд. «Наукова думка». 1971. – 220 с.
40. Kern E.L., Earleywine E.– «Semicond. Prod.». 1965. V. 8. P. 28–30.
41. Францевич, И.Н. Карбид кремния.: Киев. «Наукова думка». 1966. – 360 с.
42. Верма А. Рост кристаллов и дислокаций. Пер. с англ. М., «Мир». 1958. – 216 с.
43. Chen, D. Role of the grain-boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B and C / D. Chen, M.E. Sixta, X.F. Zhang, L.C. De Jonghe, и др. // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 4599–4608.
44. Alliegro, R.A. Processing and fabrication of non-hotpressed SiC, in Ceramics for High Performance Applications / R.A. Alliegro, J.J. Burke // Columbus, OH.: «Metals and Ceramics Inf. Center». 1974. P. 253–263.
45. Kriegesmann, J. Competing sintering mechanisms in silicon carbide / J. Kriegesmann // Interceram. 1988. V. 37, № 2. P. 27–30.
46. Kriegesmann, J. Powder Metall. Int. 1986. V. 18. P. 341–343.
47. Гаршин, А.П. Конструкционные карбидокремниевые материалы / А.П. Гаршин, В.В. Карлин, Г.С. Олейник, В.И. Островерхов // Л.: Изд. Машиностроение. 1975. – 152 с.
48. Гаршин, А.П. Структура и свойства конструкционных износостойких материалов на основе карбида кремния, получаемых методом реакционного спекания. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. т. н. / А.П. Гаршин // СПб.: СПбГТУ. 2000. – 39 с.
49. Chakrabarti, O.P. Influence of Free Seilicon Content on the Microhardness of RBSiC / O.P. Chakrabarti // Ceram. Forum intern. 1997. V. 74, №.2. P. 98–101.
50. Ogawa, H., Yasuda A., Shibata N., Ikuhara Y. et al. // Ceram. Forum int. 1997. V. 74, №4. P.199–203.
51. Гаршин, А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов // М.: Изд. Научтехлитиздат. 2003. – 384 с.
52. Власова, М.В. Влияние исходного состояния компонентов синтеза в реакции карботермического восстановления кремнезема на структуру частиц карбида кремния. Ч. I. Система аэросил-сахароза / М.В. Власова, Л.Т. Домасевич, Н.Г. Каказей и др. // Порошковая металлургия. 1993. №4. С.64–74.
53. Chakrabarti, O.P. Influence of free silicon content on the microhardness of RBSiC / O.P. Chakrabarti, P.K. Das, J. Mukerji // Ceram. Forum Int. 1997. V. 74, № 2. P. 98–101.
54. Федорук, Р.М. Исследования влияния добавок графита и удельной поверхности кремния на теплопроводность и другие свойства реакционносвязанных карбидокремниевых изделий /

Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина, Е.В. Полтарак и др. // Сборник научных трудов. 2004. Т. 104. С. 31–38.

55. Kim, H.W. Effect of oxidation on the room-temperature flexural strength of reaction-bonded silicon carbides / H.W. Kim, H.E. Kim, H. Song, J. Ha / J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82, №6. P. 1601–1604.

56. Huang, Q–W. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400°C / Q–W. Huang, L–H. Zhu // Mater. Lett. 2005. V. 59, № 14–15. P. 1732–1735.

57. Lu, Zh. Microstructure, porosity and resistivity in reaction-bonded silicon carbide / Zh. Lu, L. Ziong, J. Gao, Zh. Jin // Xi'an jiaotong daxue xuebao. 1999. V. 33, №4. P. 48–51.

58. Sangsuwan, P. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan, J.A. Orejas, J.E. Gatica, S.N. Tewari ets. // Industrial & engineering chemistry research. 2001. V. 40, № 23. P. 5191–5198.

59. Wang, Y–X. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y–X. Wang, Sh–H. Tan, D–L. Jiang // Ceramics international. 2004. V. 30, № 3. P. 435–439.

60. Scafe, E. Mechanical behavior of silicon-silicon carbide composites / E. Scafe, G. Giunta, L. Fabbrì, L. Direse ets. // Journal of the European Ceramic Society. 1996. V. 16, № 7. P. 703–713.

61. Дьячкова, Л.Н. К вопросу о получении карбидокремниевых материалов методом реакционного спекания / Л.Н. Дьячкова, Е.В. Звонарев, В.М. Шелехина, М.А. Исупов // Инженерно-физический журнал. 1997. Т. 70, № 2. С. 260–263.

62. Параносенков, В.П. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В.П. Параносенков, А.А. Чикина, М.А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 37–40.

63. Параносенков, В.П. Самосвязанный карбид кремния ОТМ–923 / В.П. Параносенков, А.А. Чикина, И.Л. Шкарупа // Огнеупоры и Техническая Керамика. 2004. № 2. С. 23–25.

64. Гаршин, А.П. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства. / А.П. Гаршин, С.Г. Чулкин // СПб.: Изд. Политехнического ун-та. 2006. – 84 с.

65. Гаршин, А.П. Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния / А.П. Гаршин, Ю.Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №8. С. 2–8.

66. Вильк, Ю.Н. Некоторые свойства материалов на основе самосвязанного карбида кремния и возможности их применения / Ю.Н. Вильк, А.П. Гаршин // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №7. С.11–14.

67. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 2nd ed. N.Y.: New York–Basel: Marcel Dekker Inc. 1996. P. 32–36.

68. Rahaman, M.N., Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 1st ed. N.Y.: New York–Basel: Marcel Dekker Inc. 1995. P. 389–392.

69. Rahaman, M.N., Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 2nd ed. N.Y.: New York–Basel: Marcel Dekker Inc. 1996. P. 471.

70. Prochazka, S. Sintering of Silicon Carbide, in *Ceramics for High Performance Applications* / S. Prochazka, J.J. Burke // Columbus, OH: Metals and Ceramic Information Center. 1974. P. 239–252.
71. Coppola, J.A. Substitution of ceramics for ductile materials in design / J.A. Coppola, G.H. McMurty // *National Symposium on Ceramics in the Service of Man.*: Washington D.C.: Carnegie Institution. 1976. P. 73–79.
72. Shaffer, P.T.B. The SiC phase in the system SiC–B₄C–C / P.T.B. Shaffer // *Materials Research Bulletin*. 1969. V. 4, № 3. P. 213–220.
73. Murata, Y. Densification of SiC by addition of BN, BP and B₄C, and correlation to their solid solubilities / Y. Murata, R.H. Smoak // *Proceedings of International Symposium on Densification and Sintering*, Oct, 1978.: Hakone/Japan, Somiya, S. and Saito, S. eds, Gakujutsu Bunken, Tukyā–Kai, Tokyo. 1979. P. 382–399.
74. Boeker, W. The influence of boron and carbon additions on the microstructure of sintered alpha silicon carbide / W. Boeker, H. Hausner // *Powder Metall. Int.* 1978. V. 10, № 2. P. 87–89.
75. Stutz, D. H. Sintering and Microstructure Formation of β-Silicon Carbide / D.H. Stutz, S. Prochazka, J. Lorentz // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. V. 68, № 9. P. 479–482.
76. Fetahagic, T. Microstructure Development in alpha–SiC / T. Fetahagic, D. Kolar // *Ceram. Acta*. 1990. V. 2, № 2. P. 31–37.
77. Hamminger, R. Carbon inclusions in sintered SiC / R. Hamminger // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. V. 72. P. 1741–1744.
78. Schwetz, K.A. The effect of boron and aluminium sintering additives on the properties of dense sintered α–SiC / K.A. Schwetz, A. Lipp // *Proc. 10th Int. Conf. 'Science of Ceramics' held at Berchtesgaden, W. Germany, Sept. 1–4, 1979.*: Berchtesgaden: Deutsche Keramische Gesellschaft. 1980. P. 149–158.
79. Suzuki, K., Pressureless sintering of SiC with addition of Al₂O₃, in *SiC Ceramics*, vol. 2 / K. Suzuki, S. Somiya, Y. Inomata // London: Elsevier. 1991. P. 163–182.
80. Smoak, R. H. Pressureless sintering beryllium containing SiC powder composition, DE Patent № 2751851. 1977.
81. Prochazka, S. *Special Ceramics* / S. Prochazka // Stoke-on-Trent, England: British Ceramic Research Association. 1975. P. 171–182.
82. Coppola, J.A. Method of producing high density silicon carbide product / J.A. Coppola, R.H. Smoak // US Patent № 4080415. Опубли. 21.3.1978. – 3с.
83. Mohr, A. Untersuchungen zur minimierung der additivgehalte für die drucklose sinterung von α–SiC : дис. – Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe. 1989. 213 p.
84. Rahaman, M.N. *Ceramic processing and sintering* / M.N. Rahaman // 2nd ed. N.Y.: New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1996. P. 620–624.
85. Cutler, R.A. *Ceramic materials and components for engines.* / R.A. Cutler, T.B. Jackson, V.J. Tenner // *Proceedings of the Third International Symposium.*: Westerville, OH: The American Ceramic Society. 1989. P. 309–318.
86. Cordrey, L. Sintering of advanced ceramics / L. Cordrey, D.E. Niesz, D.J. Shanefield // *J. American Ceramic Society*. 1990. V. 7. P. 618–636.

87. Lee, S.K. Microstructural development and mechanical properties of pressureless sintered SiC with plate-like grains using Al₂O₃–Y₂O₃ additives / S.K. Lee, Y.C. Kim, C.H. Kim // *Journal of Materials Science*. 1994. V. 29. P. 5321–5326.
88. Winn, E.J., PhD Thesis, University of Cambridge, U.K. 1997.
89. Robinson–Mrotek, S.H., PhD Thesis, Rutgers University, USA. 1998.
90. Winn, E.J. Role of the Powder Bed in the Densification of Silicon Carbide Sintered with yttria and alumina additives / E.J. Winn, W.J. Clegg // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 12. P. 3466–3470.
91. Omori, M. Composite Silicon Carbide Sintered Shapes and its Manufacture / M. Omori, H. Takei // U.S. Patent № 4502983. Опубли. 05.03.1985.
92. Clarke, D.R. On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials / D.R. Clarke // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70, № 1. P. 15–22.
93. Pujar, V.V. Densification of liquidphase-sintered silicon carbide / V.V. Pujar, R.P. Jensen, N.P. Padture // *Journal of Materials Science Letters*. 2000. V. 19. P. 1011–1014.
94. Гадзыра, Н.Ф. Структура порошка твердого раствора углерода в карбиде кремния и особенности формирования керамики на его основе / Н.Ф. Гадзыра, Г.Г. Гнесин, А.А. Михайлик // *Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства*. 2001. С. 26–27.
95. Grande, T. Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide / T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik, M–A. Einarsrud // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80, № 4. P. 1047–1052.
96. Mulla, M.A. Pressureless sintering of β–SiC with Al₂O₃ additions / M.A. Mulla, V.D. Kristic // *Journal of Materials Science*. 1994. V. 29. P. 934–938.
97. Ihle, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: I. Interaction between Al₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25, № 7. P. 987–995.
98. Ihle, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: II. Interaction between Y₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25, № 7. P. 997–1003.
99. Ihle, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: III. Interaction between Al₂O₃–Y₂O₃ and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25, № 7. P. 1005–1013.
100. Орданьян С.С. Активированное спекание керамики на основе SiC и ее механические свойства / С.С. Орданьян, Н.Ю. Арцутанов, В.Д. Чупов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2000. №11. С.8–11.
101. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 2nd ed N.Y.: New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1996. P. 617.
102. Kim, Y–W. Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics with Oxynitride Glass / Y–W. Kim, M. Mitomo // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82, № 10. P. 2731–2736.
103. Nadeau, J.S. Very high pressure hot pressing of silicon carbide / J.S. Nadeau // *American Ceramic Society Bulletin*. 1973. V. 52 № 2. P. 170–174.
104. Wang, X. Fabrication of machinable silicon carbide-boron nitride ceramic nanocomposites / X. Wang, G. Qiao, Z. Jin // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87, № 4. P. 565–570.

105. Kim, J–Y. Effect of annealing on mechanical properties of self-reinforced alpha-silicon carbide / J–Y. Kim, Y–W. Kim, J–G. Lee, K–S. Cho // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34, № 10. P. 2325–2330.
106. Kim, Y–W. Microstructural development of liquid-phase-sintered silicon carbide during annealing with uniaxial pressure / Y–W. Kim, S–G. Lee, M. Mitomo // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22, № 7. P. 1031–1037.
107. Kim, Y–W. Heat-resistant silicon carbide with aluminum nitride and erbium oxide / Y–W. Kim, M. Mitomo, T. Nishimura // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84, № 9. P. 2060.
108. Zhan, G–D. Effect of β -to- α phase transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics / G–D. Zhan, R–J. Xie, M. Mitomo, Y–W. Kim // *Journal of the American Ceramic Society.* 2001. V. 84, № 5. P. 945.
109. Kim, Y–W. Sinterability of nano-sized silicon carbide powders / Y–W. Kim, Y–I. Lee, M. Mitomo // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 2006. V. 114, № 1332. P. 681–685.
110. Tanaka, K. Bending strength of smooth and notched specimens of porous silicon carbide / K. Tanaka, Y. Akiniwa, T. Nomura, Y. Sakaida // *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers.* 1999. V. 65, № 640. P. 1–8.
111. Choi, H–J. Intergranular glassy phase free SiC ceramics retains strength at 1500°C / H–J. Choi, Y–W. Kim, M. Mitomo, T. Nishimura, etc // *Scripta materialia.* 2004. V.50, № 9. P. 1203–1207.
112. Y–W. Kim. Heat-resistant silicon carbide with aluminum nitride and scandium oxide / Y–W. Kim, S–H. Lee, T. Nishimura, M. Mitomo // *Acta mater.* 2005. V. 53, № 17. P. 4701–4708.
113. Kim, D–J. Controlled addition of zirconia in the processing of alumina matrix composite reinforced with silicon carbide whiskers / D–J. Kim, H. Kim // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. V.17, № 7. P. 541–543.
114. Kim, J–Y. R–curve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α -SiC / J–Y. Kim, H–G. An, Y–W. Kim, M. Mitomo // *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. V. 35, № 15. P. 3693–3697.
115. Zhan, G–D. Microstructural Control for Strengthening of Silicon Carbide Ceramics / G–D. Zhan, M. Mitomo, Y–W. Kim // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82, №. 10. P. 2924–2926.
116. Kim, Y–W. Effect of initial particle size on microstructure of liquid-phase sintered silicon carbide / Y–W. Kim, J–Y. Kim, S–H. Rhee, D–Y. Kim // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. P. 945–949.
117. Sciti, D. Effect of annealing treatments on microstructure and mechanical properties of liquid-phase sintered silicon carbide / D, Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. P. 621–632.
118. Cheong, D.I. Effects of isothermal annealing on the microstructure and mechanical properties of SiC ceramics hot-pressed with Y₂O₃ and Al₂O₃ additions / D.I. Cheong, J. Kim, S–J. L. Kang // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 1321–1327.
119. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 2nd ed. N.Y.: New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1996. P.835–840.
120. Jeong, Y–K. Effects of Additives on Microstructure and Properties of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites / Y–K. Jeong, A. Nakahira, K. Niihara // *Journal of the American Ceramic Society.* 1999. V. 82, №. 12. P. 3609–3612.

121. Falk, L.K.L. Microstructural Development during Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics / L.K.L. Falk // *Journal of the European Ceramic Society*. 1997. V. 17. P. 983–994.
122. Vassen, R. Processing and Properties of Nanograin Silicon Carbide / R. Vassen, D. Stover // *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. V. 82, №. 10. P. 2585–2593.
123. Hue, F. Analysis of the Weight Loss During Sintering of Silicon-Carbide Whisker-reinforced Alumina Composites / F. Hue, Y. Jorand, J. Dubois, G. Fantozzi // *Journal of the European Ceramic Society*. 1997 V. 17. P. 557–563.
124. Samanta, A.K. Decomposition reactions in the SiC–Al–Y–O system during gas pressure sintering / A.K. Samanta, K.K. Dhargupta, A.K. De, S. Ghatak // *Ceram. Internat.* 2000. V. 26. P. 831–838.
125. Samanta, A.K. Decomposition reactions in the SiC–Al–Y–O system during gas pressure sintering / A.K. Samanta, K.K. Dhargupta, S. Ghatak // *Ceramics International*. 2001. V. 27. P. 123–133.
126. Marushkin, K.N. The thermodynamic properties of the oxides zirconium, hafnium and yttrium / K.N. Marushkin, A.S. Alikhanyan, V.P. Orloskii // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1990. V. 35. P. 1181–1185.
127. Mandal, S. Gas pressure sintering of β -SiC- γ -AlON composite in nitrogen/argon environment / S. Mandal, A.S. Sanyal, K.K. Dhargupta, S. Ghatak // *Ceramics International*. 2001. V. 27. P. 473–479.
128. Mandal, S. Gas pressure sintering of SiC–AlN composites in nitrogen atmosphere / S. Mandal, K.K. Dhargupta, S. Ghatak. // *Ceramics International*. 2002 V. 28. P. 145–151
129. Rixecker, G. Hightemperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN–Y₂O₃ additives / G. Rixecker, I. Wiedmann, A. Rosinus, F. Aldinger, etc. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. V. 21. P. 1013–1019.
130. Biswas, K. Liquid phase sintering and microstructure-property relationships of silicon carbide ceramics with oxynitride additives / K. Biswas, G. Rixecker, I. Wiedmann, M. Schweizer et al. // *Materials Chemistry and Physics*. 2001. V. 67. P. 180–191.
131. Gadzira, M. Solid solution of carbon in β -SiC / M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, V. Brutin et al. // *Materials Letters*. 1998. V. 35, № 5–6. P. 277–282.
132. Gadzira, M. Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric β -SiC / M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, O. Andreyev // *Diamond and Related Materials*. 1998. V. 7. P. 1466 – 1470 24.
133. Gadzyra, N.F. A Novel SiC–C–Based Superhard Ceramic Material / N.F. Gadzyra, G.G. Gnesin, A.A. Mikhailik, A.A. Shulzhenko, etc. // *Journal of Superhard Materials*. 2001. V. 23, № 3. P. 7–12.
134. Shinoda, Y. Super plasticity of Silicon Carbide / Y. Shinoda, T. Nagano, H. Gu // *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. V. 82, №. 10. P. 2916–2918.
135. Tokita, M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology / M. Tokita // *Journal of the Society of Powder Technology Japan*. 1993. V. 30, № 11. P. 790–804.
136. FCT Systeme GmbH: [Сайт]. URL: <http://www.fct-systeme.de>.
137. Kessel H.U. Aspects concerning the super-fast sintering of powder metallic and ceramic materials / H.U. Kessel, J. Hennike // *Interceram. High-Performance Ceramic*. 2007. V. 56, № 3. P. 164–166.

138. Kessel, H. SPS–Technology–A New Range of Possibilities for the FAST Consolidation of Innovative Material / H. Kessel // *Materials science forum*. 2007. V. 554. P. 91–93.
139. Hennicke, J. Efficient sintering equipment for the production of engineering ceramics / J. Hennicke, H.U. Kessel, R. Kirchner // *cfi/Ber*. 2011. V. 88, № 6–7. P. 33–36.
140. Vanmeensel, K. et al. Spark plasma sintering of nanometer sized ZrO_2 – Al_2O_3 – $TiC_{0.5}N_{0.5}$ composites // *E–MRS 2004 Fall Meeting*. 2004. P. 211.
141. Berroth K. Komplexe strukturen aus hochleistungskeramik / K. Berroth // *cfi/Ber*. 2005. V. 82, №. 13. P. 91–98.
142. Berroth, K. Wear protection in powder processing with $SSiC$ and Si_3N_4 components / K. Berroth, W. Martin // *cfi/Ber*. 2004. V. 81, № 8. P. 16–17.
143. Wötting, G. Neue technologische Entwicklungen und Anwendungen von Komponenten aus Siliciumcarbid und Siliciumnitrid / G. Wötting, W. Martin, K. Berroth, H. U. Kessel // *cfi/Ber*. 2007. V. 84, №. 4. P. 15–21.
144. Van Meensel, K. Field Assisted Sintering of Cubic Boron Nitride Dispersed Cemented Carbide (CDCC) Composites / K. Van Meensel, J. Echeberria, J.M. Sanchez, V. Martinez et. al. // *Euro PM 2006, Powder Metallurgy Congress & Exhibition vol. 1: Hard Materials pages*. 2006. P. 89–96.
145. Huang, S.G. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC–Co hardmetals / S.G. Huang, R.L. Liu, L. Li, O. Van der Biest, et. al. // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2008. V. 26. P. 389–395.
146. Huang, S.G. Tailored sintering of VC–doped WC–Co cemented carbides by pulsed electric current sintering / S.G. Huang, K. Vanmeensel, L. Li, O. Van der Biest, et. al. // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2008. V. 26. P. 256–226.
147. Alvarez, M. Spark plasma sintering of Ti(C,N) cermets with intermetallic binder phases / M. Alvarez, J.M. Sánchez // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2007. V. 25. №. 1. P. 107–118.
148. Nicula R. High-energy ball-milling synthesis and densification of Fe–Co alloy nanopowders by field-activated sintering / R. Nicula, V.D. Cojocar, M. Stir, J. Hennicke, E. Burkel // *J. Alloys comp*. 2007. V. 434, № 9. P. 362–366.
149. Sastry, K.Y. Field assisted sintering consolidation of Al–Si–Fe–X alloy powder/flakes produced through air atomization/melt spinning / K.Y. Sastry, L.Froyen, J.Vleugels, O.Van der Biest et. al. // *Materials Science Forum*. 2006. V. 519–521. P. 1409–1411.
150. Sharma, A.S. Spark plasma sintering of nanocrystalline Cu and Cu–10 Wt Pct Pb Alloy / A.S. Sharma, K. Biswas, B. Basu, D. Chakravarty // *Metallurgical and Materials Transactions (A)*. 2011. V. 42, № 7. P. 2072–2084.
151. Shearwood, C. Spark plasma sintering of TiNi nano-powder / C. Shearwood, Y.Q. Fu, L. Yu, K.A. Khor // *Scripta Materialia*. 2005. V. 52, № 6. P. 455–460.
152. Huang, S.G. Binderless WC and WC–VC materials obtained by pulsed electric current sintering / S.G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2008. V. 26. P. 41–47.

153. Guo, Z. Microstructure and electrical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering / Z. Guo, G Blugan, R Kirchner, M.J. Reece et. al. // *Ceramic International*. 2007. V. 33. P. 1223–1229.
154. Wu, W–W. Synthesis and microstructural features of $\text{ZrB}_2\text{–SiC}$ –based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing / W–W. Wu, G–J. Zhang, Y–M. Kan, P–L. Wang // *Scripta Materialia*. 2007. V. 57. P. 317–320.
155. Venkateswaran, T. Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering / T. Venkateswaran, B. Basu, G.B. Raju, D.–Y. Kim // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. P. 2431–2440.
156. Mukhopadhyay, A. Consolidation–microstructure–property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites / A. Mukhopadhyay, B. Basu // *International Materials Reviews*. 2007. V. 52, № 5. P. 257–288.
157. Wang S.W. Densification of Al_2O_3 powder using spark plasma sintering / S.W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai // *Journal of Materials Research*. 2000. V. 15, № 4. P. 982–987.
158. Vanmeensel K. Field assisted sintering of electro–conductive ZrO_2 –based composites / K. Vanmeensel, D. Jiang, J. Vleugels, O. Van der Biest // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27, № 2–3. P. 979–985.
159. Xu, T. Phase assembly and microstructure of CeO_2 –doped ZrO_2 ceramics prepared by spark plasma sintering / T. Xu, P. Wang, P. Fang, Y. Kan et. al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. V. 25. P. 3437–3442.
160. Huang, S.G. Influence of CeO_2 reduction on the microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered $\text{Y}_2\text{O}_3\text{–CeO}_2$ co–Stabilized ZrO_2 Ceramics / S.G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. V. 90, №. 5. P. 1420–1426.
161. Hayun, S. Microstructure and properties of boron carbide processed by FAST (Field assisted sintering technology) / S. Hayun, M.P. Dariel, N. Frage // *Advanced Processing for Novel Functional Materials*. 23–25 January 2008: Dresden. 2008. P. 200–205.
162. Zalite. I. Hot pressing and spark plasma sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–SiC}$ nanocomposites / I. Zalite, N. Zhilinska, J. Grabis, P. Sajgalik // *Nano 05*, Brno, Nov. 8–10, 2005.
163. Khor, K.A. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminium nitride / K.A. Khor, K.H. Cheng, L.G. Yu, F. Boey // *Materials Science and Engineering (A)*. 2003. V. 347. P. 300–305.
164. Su, X. Effects of composition and thermal treatment on infrared transmission of dy-asialon / X. Su, P. Wang, W. Chen, Z. Shen et. al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24. P. 2869–2877.
165. Mamoru, O. Method for preparing eutectic ceramics / O. Mamoru, H. Toshio, T. Masao // *US Patent № 6592798*. Опыбл. 15.06.2003. – 6с.
166. Seth, B.B. Repair and fabrication of combustion turbine components by spark plasma sintering / B.B. Seth, G.P. Wagner, G.W. Swartzbeck // *US Patent № 6384365*. Опыбл. 07.05.2002. – 5с.
167. Ken H., Yoshihiro N., Shingo N. Boron carbide ceramic and manufacturing method thereof / H. Ken, N. Yoshihiro, N. Shingo // *US Patent № 7799715*. Опыбл. 21.09.2010. – 7 с.

168. Van Dijen, F.K. Liquid phase sintering of silicon carbide / F.K. Van Dijen, E. Mayer // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996. V. 16. P. 413–420.
169. Addamiano, A. Stabilization of Cubic Silicon Carbide / A. Addamiano, L.S. Staxoff // *J. Phys. Chem. Solids.* 1965. V. 26. P. 669–670.
170. Kleffer, R. Doitrag zur frogo der phasanstabilitet von siliziumkarbid / R. Kleffer, E. Cugel, P. Etimayer, A. Schmidt // *Ber. Dt. Keram. Ges.* 1966. V. 32. P. 621–623.
171. Prochaska, S. Atmosphere effects in sintering of silicon carbide / S. Prochaska, C. A. Johnson, R. A. Ciddings // *General Electric. Comp. Rpt.* 1978 V. 78. P. 192.
172. Семченко, Г.Д. Карборундовая конструкционная керамика с повышенной трещиностойкостью / Г.Д. Семченко // *Стекло и керамика.* 1990. № 6. С. 16–17.
173. Mulla, M.A. Reaction-inhibition during sintering of SiC with Al₂O₃ additions / M.A. Mulla, W.T. Thompson, V.D. Krstic // *Canadian Metallurgical Quarterly,* 1995. V. 34, № 4. P. 357–362.
174. Omori, M. et al., U.S. Patent 4564490. 1986.
175. Martin, H.–P. Design of electrical and thermal properties of liquid phase sintered silicon carbide / H.–P. Martin, J. Adler // *Proc. Materials Week 2001, Symposium K5 – Multifunctional Ceramics, Munich.* 2001. P. 38.
176. Martin, H.–P. Design of Electrical Properties of LPS–SiC / H.–P. Martin, J. Adler // *Proc. Materials Week 2001, BMBF–Statusseminar "MaTech Highlights", Munich* 2001. P. 76.
177. Kirianov, A. Sintering and oxidation resistance of compositions in the SiC–La₂O₃–Al₂O₃–Cr₂O₃ system: I. Pressureless sintering of compositions in the SiC–La₂O₃–Al₂O₃–Cr₂O₃ system at low temperatures / A. Kirianov, A. Yamaguchi // *Ceramics International.* 2000. V. 26. P. 441–446.
178. Ye, H. Compositional identification of the intergranular phase in liquid phase sintered SiC / H. Ye, G. Rixecker, S. Haug, F. Aldinger // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2379–2387.
179. Bocker, W.D.G., European Patent 419271 A2. 1990.
180. Trigg, M.B., Australian Patent 00518. 1990.
181. Trigg, M.B., Australian Patent 00271. 1988.
182. Huang, Z.H. A new sintering additive for silicon carbide ceramic / Z.H. Huang, D.C. Jia, Y.G. Liu // *Ceramics International.* 2003. V. 29. P. 13–17.
183. Padture, N.P. Toughness properties of a silicon carbide with an in situ induced heterogeneous grain structure / N.P. Padture, B.R. Lawn // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77, № 10. P. 2518–2522.
184. Sciti, D. Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide / D. Sciti, A. Bellosi // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 3849–3855.
185. Kim, D.H. Toughening behaviour of silicon carbide with additions of yttria and alumina / D.H. Kim, C.H. Kim // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73, № 5. P. 1431–1434.
186. Kostic, E. *Powder Metall. Int.* 1988. V. 20. P. 28–29.
187. de Carvalho, M.T. The influence of nitrogen and argon atmospheres on the liquid phase sintering of silicon carbide / M.T. de Carvalho, O.M.M. da Silva, K. Strecker, C.R.M. da Silva // *Key Engineering Materials.* 2001. V. 189–191. P. 126–131.

188. Jun, H.– W. Effect of sintering atmosphere on the microstructure evolution and mechanical properties of silicon carbide ceramics / H.–W. Jun, H.–W. Lee, G.–H. Kim, H.S. Song // *Ceram. Sci. Eng. Proc.* 1997. V. 18. P. 487.
189. Kuo, S.Y. Fabrication, thermal treatment and microstructure development in SiC–AlN–Al₂O₃ ceramics / S.Y. Kuo, Z.C. Jou., A.V. Virkar, W. Rafaniello // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21. P. 3019–3024.
190. Ghatak, S. An improved process for preparing sintered SiC useful for making industrial products / S.Ghatak, A.S. Sanyal, K.K. Dhargupta, K. Mandal // Patent Application № 270/Del/99, 19.02.99, India. 1999.
191. Tian, Q. Interdiffusion in SiC–AlN and AlN–Al₂O₃ systems / Q. Tian, A.V. Virkar // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79, № 8. P. 2168–2174.
192. Zangvil, A. Phase relationships in the silicon carbide – aluminum nitride system / A. Zangvil, R. Ruh // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71, № 10. P. 884–890.
193. Ruh, R. Composition and properties of hot pressed SiC–AlN solid solutions/ A. Zangvil, R. Ruh // *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65, № 5. P. 260–265.
194. Mah, T.I. High temperature environmental stability of the compounds in the Al₂O₃–Y₂O₃ system / T.I. Mah, K.A. Keller, S. Samsbasivan, R.J. Kerans // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 80, № 4. P. 874–878.
195. Patience, M.M. Ceramic alloys of silicon carbide with aluminium nitride and nitrogen, ceramic components for engines / M.M. Patience, P.J. England, D.P. Thompson, K.H. Jack // *Proceedings of the first international symposium, 1983, Japan, Elsevier Applied Science.* 1983. P. 473–479.
196. Bentsen, L.D. Effect of hot pressing temperature on the thermal diffusivity/ conductivity of SiC–AlN composites / L.D. Bentsen, D.P.H. Hasselman // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66, № 3. P. 40–41.
197. Ruh., R. Elastic properties of SiC, AlN and their solid solutions and particulate composites / R. Ruh., A. Zangvil, J. Barlowe // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. V. 64, № 10. P. 1368–1373.
198. German, R. Liquid Phase Sintering / R. German // Plenum Press, New York 1985. – 251 p.
199. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 1st ed. New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1995. P. 521–527.
200. Ye, H. Coarsening in liquid-phase sintered α -SiC / H. Ye, V.V. Pujar, N.P. Padture // *Acta Mater.* 1999. V. 47. P. 481–487.
201. Clarke, D.R. Grain Boundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride / D.R. Clarke, G. Thomas // *J. Am. Ceram. Soc.* 1977. V. 60, № 11–12. P. 491–495.
202. Hansen, S.C. Grain boundary microstructures in a liquid phase sintered alumina / S.C. Hansen, D.S. Phillips // *Phil. Mag. (A).* 1983. V. 47, № 2. P. 209–234.
203. Rühle, M. Microstructural studies of Y₂O₃ containing tetragonal ZrO₂ polycrystals (Y–TZP) / M. Rühle, N. Claussen, A. Heuer // *Advances in Ceramics. Science and technology of zirconia II.*, The American Ceramic Society, Columbus OH. 1984. V. 12. P. 352–370.
204. Clarke, D.R. Possible electrical double-layer contribution to the equilibrium thickness of intergranular glass films in polycrystalline ceramics / D.R. Clarke, T.M. Shaw, A.P. Philipse, R.G. Horn // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76, № 5. P. 1201–1204.

205. Kleebe, H.J. Influence of secondary phase chemistry on grain-boundary film thickness in silicon nitride / H.J. Kleebe, M.J. Hoffmann, M. Rühle // *Z. Metallkd.* 1992. V. 83, № 8. P. 610–617.
206. Kleebe, H.J. Statistical analysis of the intergranular film thickness in silicon nitride ceramics / H.J. Kleebe, M.K. Cinibulk, R.M. Cannon, M. Rühle // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76, № 8. P. 1969–1977.
207. Tanaka, I. Calcium concentration dependence of the intergranular film thickness in silicon nitride / I. Tanaka, H.J. Kleebe, M.K. Cinibulk, J. Bruley et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77, № 4. P. 1911–1914.
208. Vetrano, J.S. Yb₂O₃ fluxed sintered silicon nitride. Part 1. Microstructure characterization / J.S. Vetrano, H.-J. Kleebe, E. Hampp, M.J. Hoffmann, M. Rühle // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 3529–3538.
209. Wang, H. Thermodynamic stability of intergranular amorphous films in bismuth-doped zinc oxide / H. Wang, Y.-M. Chiang // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81, № 1. P. 89–96.
210. Keblinski, P. On the thermodynamic stability of amorphous intergranular films in covalent materials / P. Keblinski, S. R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80, № 3. P. 717–732.
211. Bobeth, M. A diffuse interface description of intergranular films in polycrystalline ceramics / M. Bobeth, D. R. Clarke, W. Pompe // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82, № 6. P. 1537–1546.
212. Brada, M.P. A thermodynamic approach to the wetting and dewetting of grain boundaries / M.P. Brada, D.R. Clarke // *Acta mater.* 1997. V.45, № 6. P. 2501–2508.
213. Cannon, R.M. A perspective on segregants, lassy films and wetting at grain boundaries in ceramics / R.M. Cannon // 99th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, OH, May 7, 1997.
214. Golczewski, J.A. A Thermodynamic model of amorphous grain boundary interfaces in liquid phase sintered SiAlON Ceramics / J. A. Golczewski, H.J. Seifert, F. Aldinger // *Z. Metallkd.* 2002. V. 4. P. 54–62.
215. Raj, R. Fundamental research in structural ceramics for service near 2000°C / R. Raj // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 9. P. 2147–2174.
216. Wiederhorn, S.M. Mechanisms of deformation of silicon nitride and silicon carbide at high temperature / S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey, J.D. French // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 2273–2284.
217. Becher, P.F. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness. Part 1: Effects of grain shape and size / P.F. Becher, E.Y. Sun, K.P. Plucknett, K. B. Alexander et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81, № 11. P. 2821–2830.
218. Sun, E.Y. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness. Part 2: Effects of yttria and alumina additions / E.Y. Sun, P.F. Becher, K.P. Plucknett, C.-H. Hsueh et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81, № 11. P. 2831–2840.
219. Cao, J.J. In situ toughened silicon carbide with Al–B–C additions / J.J. Cao, W.J. Moberlychan, L.C. De Jonghe, C.J. Gilbert, R.O. Ritchie // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79, № 2. P. 461–469.
220. Chiang, Y.-M. Thin glass film between ultrafine conductor particles in thick-film resistors / Y.-M. Chiang, L.A. Silverman, R.H. French, R. M. Cannon // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77, № 5. P. 1143–1152.
221. Greuter, F. Electrically active interfaces in ZnO varistor / F. Greuter // *Solid State Ionics.* 1995. V. 75, № 1. P. 67–78.

222. Ramesh, R. Microstructure property relations in the Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O ceramic superconductors / R. Ramesh, S.M. Green, G. Thomas // *Studies of high-temperature superconductors, Advances in research and applications*, Nova Science Publications, Commack, NY. 1990. V. 5. P. 363–403.
223. Carpenter, R.W. Transmission electron microscopy of liquid phase densified SiC / R. W. Carpenter, W. Braue, R. A. Cutler // *J. Mater. Res.* 1991. V. 6, № 9. P. 1937–1949.
224. Turan, S. A comparison of the microstructure of silicon nitride-silicon carbide composites made with and without deoxidized starting material / S. Turan, K. M. Knowles // *J. Microscopy.* 1995. V. 177, № 3. P. 287–304.
225. Turan, S. $\alpha \rightarrow \beta$ reverse phase transformation in silicon carbide in silicon nitride-particulate-reinforced-silicon carbide composites / S. Turan, K. M. Knowles // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79, № 11. P. 2892–2896.
226. Pezzotti, G. Grain-boundary viscosity of polycrystalline silicon carbide / G. Pezzotti, H–J. Kleebe, K. Ota // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81, № 12. P. 3293–3299.
227. Falk, L.K.L. Electron spectroscopic imaging and fine probe EDX analysis of liquid phase sintered ceramics / L.K.L. Falk // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 2263–2279.
228. Wang, C. Microstructure of liquid phase sintered superplastic silicon carbide ceramics / C. Wang, M. Mitomo, H. Emoto // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12, № 12. P. 3266–3270.
229. Kaneko, K. Chemical bonding of oxygen in intergranular amorphous layers in high-purity β -SiC ceramics / K. Kaneko, M. Yoshiya, I. Tanaka, S. Tsurekawa // *Acta mater.* 1999. V. 47, № 4. P. 1281–1287.
230. Moberlychan, W. J. Microstructural Development to Toughen SiC / W.J. Moberlychan, R.M. Cannon, L.H. Chan, J.J. Cao et al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V. 410. P. 257–262.
231. Moberlychan, W.J., De Jonghe L.C., *Acta metall.* 1998. V. 46. P. 2471–2478.
232. Nagano, T. Superplasticity of liquid-phase-sintered β -SiC with Al₂O₃–Y₂O₃–AlN additions in an N₂ Atmosphere / T. Nagano, K. Kaneko // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 10. P. 2497–2502.
233. She, J.H. Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions / J.H. She, K. Ueno // *Materials Chemistry and Physics.* 1999. V. 59. P. 139–144.
234. Baud, S. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis of the SiC–Al₂O₃ and SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ systems / S. Baud, F. Thevenot, A. Pisch, C. Chatillon // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 1–8.
235. Baud, S. High temperature sintering of SiC with oxide additives: II. Vaporization processes in powder beds and gas-phase analysis by mass spectrometry / S. Baud, F. Thevenot, C. Chatillon // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 9–18.
236. Baud, S. High temperature sintering of SiC with oxide additives: III. Quantitative vaporization of SiC–Al₂O₃ powder beds as revealed by mass spectrometry / S. Baud, F. Thevenot, C. Chatillon // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 19–27.

237. Baud, S. High temperature sintering of SiC with oxide additives: IV. Powder beds and the influence of vaporization on the behaviour of SiC compacts / S. Baud, F. Thevenot, C. Chatillon // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 29–36.
238. Misra, A.K. Thermochemical analysis of the silicon carbide-alumina reaction with reference to liquid-phase sintering of silicon carbide / A.K. Misra // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74, № 2. P. 345–351.
239. Miller, P.D. The reduction of silica with carbon and silicon carbide / P.D. Miller, J.G. Lee, I.B. Cutler // *J. Am. Ceram. Soc.* 1979. V. 62, № 3–4. P. 147–149.
240. Van Dijen, F.K. Liquid phase sintering of silicon carbide / F.K. Van Dijen, E. Mayer // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996. V. 16. P. 413–420.
241. Seifert, H.J. Design Fundamentals of High Temperature Composites, Inter-metallics, and Metal-Ceramics Systems / H.J. Seifert, H.L. Lukas, F. Aldingerin, R.Y. Lin et al. // *The Minerals, Metals and Materials Society*. Warrendale. 1995. P. 297.
242. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering* / M.N. Rahaman // 1st ed. New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1995. P. 448–449.
243. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering* / M.N. Rahaman // 2nd ed. New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1996. P. 568.
244. Kitayama, M. Modeling and Simulation of Grain Growth in Si₃N₄. Part I. Anisotropic Ostwald Ripening / M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki // *Acta Mater.* 1998. V. 46, № 18. P. 6541–6550
245. Lee, D.D., Kang, S.J.L., Yoon, D.N. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. P. 803.
246. Warren, R., Waldorn, M.B. // *Powder Metall.* 1972. V. 15. P. 166.
247. Kwon, O.H., Messing, G.L. Kinetic analysis of solution-precipitation during liquid-phase sintering of alumina / O.H. Kwon, G.L. Messing // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73, № 2. P. 275–281.
248. Warren, R., Waldorn, M.B. // *J. Mater. Sci.* 1972. V. 7. P. 1434.
249. Kim, J–J. Effect of sintering atmosphere on isolated pores during the liquid-phase sintering of MgO–CaMgSiO₄ / J–J. Kim, B.–K. Kim, B.–M. Song, D.–Y. Kim // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70, № 10. P. 734–737.
250. Baud, S. Microstructures and mechanical properties of liquid-phase sintered seeded silicon carbide / S. Baud, F. Thevenot // *Mater. Chem. Phys.* 2001. V. 67. P. 165–174.
251. Izhevskiy, V.A. Microstructure and properties tailoring of liquid-phase sintered SiC / V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, A.H.A. Bressiani, J.C. Bressiani // *Internat. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. V. 19. P. 409–417.
252. Kim, Y.–W. Grain growth and fracture toughness of fine-grained silicon carbide ceramics / Y.–W. Kim, M. Mitomo, H. Hirotsuru // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78, № 11. P. 3145–3148.
253. Alliegro, R.A. Pressure-sintered silicon carbide / R.A. Alliegro, L.B. Coffin, J.R. Tinklepaugh // *J. Am. Ceram. Soc.* 1956. V. 39. P. 386–391.
254. She, J.H. Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics / J.H. She, K. Ueno // *Mater. Research Bull.* 1999. V. 34, № 10/11. P. 1629–1636.

255. Lee, J.-K. Formation of self-reinforced microstructure by the control of starting phase in liquid-phase sintered silicon carbide ceramics / J.-K. Lee, Y.J. Kim, H. Kim // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16. P. 1958–1960.
256. Schmid, H.K. Microstructural characterisation of Al₂O₃-SiC nanocomposites / H.K. Schmid, M. Aslan, R. Nass, H. Schmidt // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 39–49.
257. Grobner, J. Constitution Calculations in the system Y-Al-Si-C-O. PhD Thesis. University of Stuttgart. 1994. – 219 p.
258. Abell, J.S. High temperature phase instability in yttrium orthoaluminate / J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne // *J. Mater. Sci. Lett.* 1972. V. 7. P. 1088–1090.
259. Peterson, I.M. Effect of grain boundary thermal expansion coefficient on the fracture toughness in silicon nitride / I.M. Peterson, T-Y Tien // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78, № 9. P. 2345–2352.
260. Hyatt, M. J. Glass properties in the yttria-alumina-silica system / M. J. Hyatt, Day D.E. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70, № 10. P. 283–287.
261. Zhou, Y. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry / Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2689–2696.
262. Balog, M. Liquid Phase Sintering of SiC with AlN and rare-earth oxide additives / M. Balog, P. Sajgalik, Z. Lences, J. Keckes, J.-L. Huang // *Proceedings of the silicon-based structural ceramics for the New Millenium symposium at 104th annual meeting of the American Ceramic Society, April 28 – May 1 2002, St. Louis, Missouri. 2002.*
263. Wachtmann, J.B. // *Mechanical properties of ceramics* / J.B. Wachtmann // New York: Wiley. 1996. P. 37–39.
264. Murakami, Y. *Stress Intensity Factors Handbook* / Y. Murakami // Pergamon Press, Oxford. 1987. V. 1. P. 42.
265. Keppeler, M. High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide / M. Keppeler, H.-G. Reichert, J.M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 521–526.
266. Magnani, G. Flexural strength and toughness of liquid phase sintered silicon carbide / G. Magnani, G.L. Minocari, L. Pilotti // *Ceram. Internat.* 2000. V. 26. P. 495–500.
267. Hutchings, I.M. *Tribology, friction and wear of engineering materials* / I.M. Hutchings // *British Library Cataloguing in Publication Data.* 1999. P. 140–141.
268. Krstic, V.D. SiC ceramics for nuclear applications / V.D. Krstic, M.D. Vlajic, R.A. Verall // *Advanced ceramic materials and engineering materials.* 1996. V. 122–124. P. 387–396.
269. Briggs, J. *Engineering ceramics in Europe and the USA* / J. Briggs // *Enceram.* Menith Wood, UK, Worcester. 2011. – 331 p.
270. Гнесин Г.Г. *Бескислородные керамические материалы* / Г.Г. Гнесин // Киев: Изд. «Техника». 1987. – 152 с.

271. Андриевский, Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1163–1175.
272. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния и материалы на его основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак // М.: «Металлургия». 1984. – 136 с.
273. Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский // М.: «Металлургия». 1991. – 207 с.
274. Андриевский, Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 5. С. 431–448.
275. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова и др. // М.: «Металлургия». 1985. – 224 с.
276. Косолапова, Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т. Я. Косолаповой // М.: «Металлургия». 1986. – 928 с.
277. Кипарисов, С.С. Азотирование тугоплавких металлов / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский // М.: «Металлургия». 1972. – 160 с.
278. Левинский, Ю.В. Кинетика азотирования ниобия / Ю.В. Левинский, С.С. Кипарисов, Ю.Д. Строганов // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1973. № 1. С. 70–73.
279. Кипарисов, С.С. Внутреннее окисление и азотирование сплавов / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский // М.: «Металлургия». 1979. – 199 с.
270. Левинский, Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами / Ю.В. Левинский // М.: «Металлургия». 1975. – 296 с.
281. Колачев, Б.А. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / под ред. Б.А. Колачева, Ю.В. Левинского // М.: «Металлургия». 1987. – 368 с.
282. Бартницкая, Т.С. Азотирование кремния в потоке аммиака. Ч. I. Исследование кинетики азотирования порошка кремния / Т.С. Бартницкая и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1979. № 9. С. 11–24.
283. Бартницкая, Т.С. Азотирование порошков в системе β -SiC–Al₂O₃–C / Т.С. Бартницкая и др. // Порошковая металлургия. 2001. № 9–10. С. 1–7.
284. Бартницкая, Т.С. Образование нитрида кремния из оксида кремния в потоке аммиака / Т.С. Бартницкая и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 10. С. 1729–1732.
285. Бартницкая, Т.С. Образование VN в процессе карботермического восстановления–азотирования / Т.С. Бартницкая и др. // Порошковая металлургия. 1990. № 12. С. 55–60.
286. Кислый, П.С. Спекание тугоплавких соединений / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова // К.: «Наукова думка». 1980. – 167 с.
287. Викулин, В.В. Производство изделий на основе Si₃N₄ и их применение в авиационно-космической промышленности / В.В. Викулин // Перспективные материалы. 2006. № 5. С. 14–19.

288. Шаталин, А.С. Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Ч. 1. Конструкционные керамические материалы / А. С. Шаталин, А.Г. Ромашин // Перспективные материалы. 2001. № 4. С. 5–16.
289. Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов // К.: «Наукова думка». 1969. – 378 с.
290. Самсонов, Г.В. Неметаллические нитриды / Г.В. Самсонов // М.: «Металлургия» 1969. 264 с.
291. Gran, R. The crystal structure of α - Si_3N_4 ; structural and stability consideration between α - and β - Si_3N_4 / R. Gran // Acta crystallogr. 1979. V. 35, № 7. P.800–804.
292. Riley, F.L. Nitrogen Ceramics / edited by F.L. Riley // Leiden: «Noordhoff». 1977. 694 p.
293. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий // М.: «Металлургия». 1976. – 560 с.
294. Messier, O. Kinetics of nitridation of Si powder compacts / Messier O., Wong P. // J. Am. Ceram. Soc. 1973. V. 56. P. 480–485.
295. Moulson, A. Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties / A. Moulson // J. Mater. Sci. 1979. V.14, № 5. P. 1017–1051.
296. Косолапова, Т.Я. Механизм формирования структуры нитрида кремния / Т.Я. Косолапова // Неорганические материалы. 1981. Т. 17, № 9. С. 1614–1617.
297. Самсонов, Г.В. Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук // К.: «Наукова думка». 1978. – 320 с.
298. Болгар, А.С. Термодинамические свойства нитридов / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко // К.: «Наукова думка». 1980. – 282 с.
299. Niihara, K. Chemical vapor-deposited Si_3N_4 / K. Niihara, T. Hirai // J. Mater. Sci. 1977. V.12, № 6. P. 1243–1252.
300. Tsucuma, K. Thermal conductivity and microhardness of Si_3N_4 with and without additives / K. Tsucuma, M. Shimada, M. Koisumi // J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1981. V. 60, № 9. P. 910–912.
301. Тугоплавкие нитриды. Сб. статей // К.: «Наукова думка». 1983. – 175 с.
302. Загоржевский, В.В. Особенности синтеза композиций α - Si_3N_4 -(MgO , Y_2O_3) в режиме горения / В.В. Загоржевский и др. // Порошковая металлургия. 2007. № 1–2. С. 10–14.
303. Юношев, А.С. Ударно-волновой синтез кубического нитрида кремния / А.С. Юношев // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 3. С. 132–135.
304. Андриевский, Р.А. Высокотемпературная диссоциация нитрида кремния / Р.А. Андриевский, Р.А. Лютиков // Журн. физической химии. 1996. Т. 70, № 3. С. 567–569.
305. Ивановский, А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его соединения и сплавы / А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин // Екатеринбург: Изд-во «Екатеринбург». 1998. – 400 с.
306. Копылова, В.П. Химическая устойчивость Si_3N_4 и Si_2ON_2 / В.П. Копылова, Т.Н. Назарчук // Порошковая металлургия. 1975. № 10. С. 38–40.

307. Лавренко, В.А. Высокотемпературное окисление порошков Si и Si₃N₄ / В.А. Лавренко // В кн.: 5 Всесоюз. Семинар: Нитриды: Методы получения, свойства и области применения. Рига: ИХХ АН Латв. ССР. 1984. С. 15–17.
308. Somiya S. Oxidation of Si₃N₄ and SiC by high temperature high pressure water vapor / S. Somiya, M. Yoshimura // Proceeding of the Intern. Symp. on ceramic mat. and components of engines. Lubeck: Travemünde (FRG). 1986. P. 227.
309. Хейдмане, Г.М. Высокотемпературный синтез мелкодисперсного нитрида кремния / Хейдмане Г.М., Грабис Я.П., Миллер Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1980. Т. 15, № 4. С. 595–598.
310. Хейдмане, Г.М. Некоторые свойства мелкодисперсного нитрида кремния / Г.М. Хейдмане, Я.П. Грабис, Т.Н. Миллер, Д.Р. Янкович // В кн.: Дисперсные кристаллические порошки в материаловедении. К.: ИПМ АН УССР. 1985. С. 102–108.
311. Гнесин, Г.Г. Горячепрессованные материалы на основе нитрида кремния / Г.Г. Гнесин, И.И. Осипова // Порошковая металлургия. 1981. № 4. С. 32–45.
312. Ткачева, И.И. Некоторые закономерности фазо- и структурообразования при горячем прессовании ультрадисперсных порошков / И.И. Ткачева // Огнеупоры. 1993. № 4. С. 13–20.
313. Келина, И.Ю. Критерии применимости различных порошков нитрида кремния в технологии горячего прессования для получения высокоплотных и прочных материалов / И.Ю. Келина, Л.А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 12. С. 22–26.
314. Tsuge, A. Reaction of Si₃N₄ with Y₂O₃ in hot pressing / Tsuge A., Kudo H., Komaga K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57, № 6. P. 269–270.
315. Jack, K.X. Review. Sialons and related nitrogen ceramics / K.X. Jack // J. Mater. Sci. 1976. V. 11, № 6. P. 1135–1158.
316. Gassa, G. Effect of Y₂O₃ additions on hot-pressed Si₃N₄ / G. Gassa // J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1975. V. 54, № 9. P. 778–781.
317. Ткачева И.И. Разработка горячепрессованных конструкционных материалов на основе нитрида кремния и технология изготовления деталей двигателей / И.И. Ткачева // Автореф. дисс. канд. техн. наук. Обнинск. 1989. – 167 с.
318. Probst, H.B. Substitution of ceramics for high temperature alloys / H.B. Probst // J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1980. V. 59, № 2. P. 205–209.
319. Lange, F.F. Silicon nitride – silicon carbide composite material / F.F. Lange // US Patent № 4184882. 22.01.80. 1980. – 6 p.
320. Thimmar, F. Sintering and high temperature properties of Si₃N₄ and SiC / F. Thimmar // Sintering and related processes. New-York. 1980. P. 247–277.
321. Koteya K. Development of nitrogen ceramics / K. Koteya // Cer. Bull. 1984. V.63, № 9. P. 1158–1164.

322. Разработка жаропрочных керамических деталей для газовых турбин. Рег.№ 21400065. 1983. – 268 с.
323. Kazuo, K. Fracture strength and the Weibull distribution of α -sialon / K. Kazuo, U. Seiki, R. Fields // J. Amer. Ceram. Soc. 1981. V. 89, № 1034. P. 550–559.
324. Torty, M. Processing hot-pressed Si_3N_4 for improved reliability / M. Torty // Ceram. High-Performance Appl. Orcas Island, Wash. 10–13.07.79. New-York. 1983. P. 261–273.
325. Fukagawa, T. New ceramic glaimed machined by EDM / T. Fukagawa // Amer. Metal. Market. 1983. V. 91, № 100. P. 15.
326. Christensen, R.J. Cyclic fatigue of reaction-bonded silicon nitride at elevated temperatures / R.J. Christensen, K.T. Faber // J. Mater. Sci. 1997. V. 32, № 4. P. 949–955.
327. Land, P.L. Compaunds and properties of the sistem Si–Al–O–N / P.L. Land et.al. // J Am. Cer. Soc. 1978. V. 61, № 1–2. P. 56–60.
328. Гавриш, А.М. Изучение структуры сиалона, полученного азотированием каолина / А.М. Гавриш и др. // Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 1. С. 57–61.
329. Келина, И.Ю. Химическая стойкость композиционного материала на основе нитридов кремния и бора / И.Ю. Келина и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. № 11. С. 14–20.
330. Katz, R.N. Grain boundary engineering and control in nitrogen ceramics / R. N. Katz, G. E. Gazza // Powder Met. 1977. № 4. P. 417–431.
331. Андриевский, Р.А. Прочность тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский, А.Г. Ланин, Г.А. Рымашевский //М.: «Металлургия». 1972. – 232 с.
332. Келина, И.Ю. Особенности формирования структуры и свойства композиционной керамики в системе Si_3N_4 – Al_2O_3 / И.Ю. Келина, Л.А. Плясункова, Н.И. Ершова // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 7. С. 7–10.
333. Слепцов В.М. Особенности микроструктуры и прочность нитрида кремния с добавками редкоземельных окислов / В.М. Слепцов и др. // Порошковая металлургия. 1978. № 11. С. 55–59.
334. Карпинос, Д.М. Огнеупорный материал / Д.М. Карпинос, В.М. Трошева, Е.П. Михащук, Л.М. Волкогон и др. // А.с. СССР № 381650, Кл. С04В35/48, С04В35/72; заявлено 05.07.1971; опубл. 22.05.1973.
335. Кент, О.Композиция, изготовление и применение нитрида кремния как биоматериала для медицинских целей / О. Кент, И. Ли, Л. Урбан // Пат. Швеции № 2229313, МПК7 А61L27/00, А61L27/10; заявлено 19.03.1999; опубл. 27.05.2004.
336. Jack, K.N. Ceramics based on the Si–Al–O–N and related systems / K.N. Jack, W.J. Wilson // J. Nature London Phys. Sei. 1972. V. 238, № 80. P. 28–29.
337. Gaukler, L.J. Contribution to the phase diagram Si_3N_4 – AlN – Al_2O_3 – SiO_2 / L.J. Gaukler, H.L. Lukas, G. Petzow // J. Am. Cer. Soc. 1975. V. 58, № 7–8. P. 346–347.
338. Guinebretière, R. X–ray diffraction by polycrystalline materials / R. Guinebretière // John Wiley and Sons. 2013. – 361 p.

339. ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микро-структуры. Введ. 01.01.1983. М.: Издательство стандартов. 1985. – 28 с.
340. ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. Введ. 01.01.1982. М.: Издательство стандартов. 1989. – 30 с.
341. Глаговский, Б.А. Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении / Б.А. Глаговский, И.Б. Московенко // Л.: «Машиностроение». 1977. – 208 с.
342. ГОСТ 20019–74. Сплавы твердые спеченные. Метод определения предела прочности при поперечном изгибе. Введ. 19.06.1985. М.: Издательство стандартов. 1985. – 10 с.
343. Хасанов О.Л. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик. Учебное пособие / О.Л. Хасанов, В.К. Струц, В.М. Соколов, В.В. Полисадова и др. // Томск: Изд-во «ТПУ». 2011. – 101 с.
344. ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. 27.09.1985. М.: Издательство стандартов. 1985. – 31 с.
345. Орданьян, С.С. Смачивание твердого раствора карбонитрида титана–ниобия сплавами на основе железа и никеля / С.С. Орданьян, Л.Г. Масхулия, И.Б. Пантелеев, В.Ф. Литвинов // Порошковая металлургия. 1984. №3. С. 81–84.
346. Марков, М.А. Экспресс-оценка трибологических свойств износостойких материалов / М.А. Марков, А.А. Кукина, Ю.А. Фадин // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59, № 8. 157-166.
347. URL: <http://www.saint-gobain.com/>.
348. Белов, Г.В. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows / Г.В. Белов // Теплофизика высоких температур. 2000. № 2. С. 209–214.
349. Болгар, А.С. Термодинамические свойства карбидов / А.С. Болгар, А.Г. Турчанин, В.В. Фесенко. К.: Изд-во Наукова думка. 1973. – 272 с.
350. Болгар, А.С. Термодинамические свойства нитридов / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко // К.: Изд-во Наукова думка. 1980. – 284 с.
351. Frevel, L.K. Polytype distribution in silicon carbide / L.K. Frevel et al. // Journal of Materials Science. 1992. V. 27. P. 1913–1925.
352. Ostrowski, T. Evolution of young's modulus, strength, and microstructure during liquid-phase sintering / T. Ostrowski et al. // Journal of the American Ceramic Society. 1998. V. 81. № 7. P 1852–1860.
353. Godoy, A.L.E. Cerâmicas à base de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ com adição de polímeros precursores / A.L.E. Godoy et al. // Cerâmica. 2008. V. 54. № 329. P. 110–119.
354. Negita, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives / K. Negita // Journal of the American Ceramic Society. 1986. V. 69. № 12. P. 308–310.
355. Слободов, А.А. База данных и методов термодинамического моделирования и расчета физико-химических превращений в многокомпонентных многофазных системах / А.А. Слободов, А.В. Зарембо, В.И. Зарембо и др. // Межд. конф. "Хим. прим. неводн. растворов": Тез. докл. Иваново: ИХНР. 1995. С. 35–36.

356. Balestra, R.M. Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas: dissertação / R.M. Balestra // Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009. P. 135.
357. Pan, Zh. Thermodynamic evaluation of the Si–C–Al–Y–O system for LPS–SiC application / Zh. Pan // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2010. V. 31. № 3. P. 238–249.
358. Моисеев, Г.К. Некоторые расчетные методы определения термодинамических и термохимических свойств неорганических соединений / Г.К. Моисеев // Библиографический указатель ВИНТИ «Депонированные рукописи». 1992. № 6. № 2845–В92. С. 94.
359. 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.
360. Gomez, E. Liquid phase sintering of SiC with additions of Y_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 / E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. J. Castro // Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 9. P. 2895–2903.
361. Maddrell, E.R. Pressureless sintering of silicon carbide / E.R. Maddrell // J. Mater. Sci. Lett. 1987. V. 6. № 1. P. 486–488.
362. Suzuki, K. Effects of sintering atmosphere on grain morphology of liquid-phase-sintered SiC with Al_2O_3 additions / K. Suzuki, M. Sasaki // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 9. P. 1611–1618.
363. Park, Y. Endothermic reactions between mullite and silicon carbide in an plasma environment / Y. Park, M.J. McNallan, D.P. Butt // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 1. P. 233–237.
364. Farries, P.M. Quantitative assessment of sintering behavior of silicon carbide with additions of alumina and yttria / P.M. Farries, E. Bullock, R.D. Rawlings // J. Mater. Sci. Lett. 1999. V. 18. № 21. P. 1727–1730.
365. Sciti, D. Production and characterization of silicon carbide by liquid-phase sintering / D. Sciti, A. Bellosi // Int. Ceram. J. 2000. V. 18. № 2. P. 35–39.
366. Foster, D. The use of MgO as a densification aid for α -SiC / D. Foster, D.P. Thompson // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. № 16. P. 2823–2831.
367. Guangjiang, Y. Preparation of silicon carbide with high properties / Y. Guangjiang, Zh. Yang, Ch. Daming, B. Li // J. Mater. Sci. and Technol. 2001. V. 17. № 1. P. 53–54.
368. Wang, G. Effect of Y_2O_3 and total oxide addition on mechanical properties of pressureless sintered β -SiC / G. Wang // J. Mater. Sci. and Technol. 2003. V. 19. № 3. P. 193–196.
369. Balbo, A. Pressureless liquid phase sintering of silicon carbide in function of the powders characteristics / A. Balbo, D. Sciti, A. Bellosi // J. Int. Ceram. 2004. V. 22. № 4. P. 33–37.
370. Borrero–Lopez, O. Effect of liquid-phase content on the contact-mechanical properties of liquid-phase sintered α -SiC / O. Borrero–Lopez, A.L. Ortiz, F. Guiberteau et. al // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 2521–2527.
371. Mah, T.I. Revised pseudobinary diagram / T.I. Mah, M. Petry // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 7. P. 2006–2009.

372. Jin, Z.P. Calculated phase diagram / Z. P. Jin, Q. Chen // CALPHAD: Comput. coupling phase diagrams thermochem. 1995. V. 19. № 1. P. 69–79.
373. Groebner, J. Binary optimization. Dashed lines indicate a metastable eutectic / J. Groebner, H.L. Lukas, F. Aldinger // Z. Metallkd Journal. 1996. V. 87. № 4. P. 268–273.
374. Adylov, K.G.T. The Y_2O_3 – Al_2O_3 System Above 1473 / K.G.T. Adylov, G.V. Voronov, E.P. Mansurova et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1988. V. 33. № 7. P. 1062–1063.
375. Howald, R.A. Calculated diagrams at (A) 0.1 MPa; (B) 2000 MPa / R. A. Howald, B. N. Roy // CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 1991. V. 15. № 2. P. 159–172.
376. Hallstedt, B. Calculated and assessed phase equilibrium diagram / B. Hallstedt // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 6. P. 1497–1507.
377. Kovalčikova, A. Effect of the heat treatment on the fracture toughness and r–curve behaviour of silicon carbide sintered with Al_2O_3 and Y_2O_3 / A. Kovalčikova, J. Dusza // Powder Metallurgy Progress. 2008. V.8. № 4. P. 299–303.
378. Перевислов, С.Н. Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, М.В. Томкович // Вопросы материаловедения. Санкт-Петербург: Изд. ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011. №1. С. 123–129.
379. Перевислов, С.Н. Материалы из спеченного карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. VII конференции молодых ученых и специалистов. 26–27 июня 2008 г. Санкт-Петербург: Изд. ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2008. С. 41.
380. Пат. США № 6762140. Silicon carbide ceramic composition and method of making / V.K. Pujari, W.T. Collins, M. Scalabrino; заявитель и правообладатель Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc. заявл. 20.08.2001; опубл. 13.07.2004.
381. Манина, И.Н. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы / И.Н. Манина, С.Н. Перевислов, А.В. Маев // Тез. докл. IX конференции молодых ученых и специалистов. 23–25 июня 2010 г. Санкт-Петербург: Изд. ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2010. С. 38–39.
382. Перевислов, С.Н. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы / С.Н. Перевислов, А.В. Маев // Труды конференции молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» – СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011. С. 25–29.
383. Жирнов, Е.Н. Современные измельчительные аппараты, основанные на принципе планетарного движения, их классификация. Физико-механические исследования механически активированных веществ / Е.Н. Жирнов. Новосибирск: Наука. 1975. С. 3–12.
384. Мацера, В.Е. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице. I. Определение оптимальных условий измельчения / В.Е. Мацера, В.С. Пугин, А.Г. Добровольский и др. // Порошковая металлургия. 1973. № 6. С. 11–15.
385. Мацера, В.Е. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице. II. Некоторые закономерности размола / В.Е. Мацера, В.С. Пугин, Л.В. Страшинская и др. // Порошковая металлургия. 1973. № 7. С. 11–17.

386. Чупов, В.Д. Прочность керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния / В.Д. Чупов, А.С. Харланов // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 9. С. 16–18.
387. Перевислов, С.Н. Измельчение порошков карбида кремния в планетарной мельнице / С.Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. Санкт-Петербург: Изд. ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011. Т. 68. № 4. С. 73–80.
388. Чупов, В.Д. Получение высококачественного микропорошка карбида кремния для производства спеченных керамических материалов / В.Д. Чупов, А.С. Харланов, Д.А. Трубин // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 12. С. 32–34.
389. Трубин, Д.А. Устройство для измельчения сыпучих материалов / Д.А. Трубин // Патент РФ № 112846. 2012. – 5 с.
390. 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°C) керамических композиционных материалов для деталей и элементов теплонагруженных конструкций» (шифр «Керамика»).
391. Перевислов, С.Н. Конструкционная керамика на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин, В.Д. Чупов // Тез. докл. III Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». 23–25 мая 2012 г. Киев. 2012. С. 181–182.
392. Перевислов, С.Н. Жаропрочная реакционно-спеченная SiC–керамика / С.Н. Перевислов, А.В. Маев, В.Д. Чупов и др. // Тез. докл. III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб–2011)». 14–16 сентября 2011 г. Новосибирск: Изд-во «Нонпарель». 2011. С. 82.
393. 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 и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 4/5. С. 8–14.
394. Перевислов, С.Н. Свойства спеченных материалов на основе микропорошков карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Орданьян // Вопросы материаловедения. 2012. № 1. Т. 69. С. 38–43.
395. Perevislov, S.N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S.N. Perevislov // Central Scientific-Research Institute of Metallurgy and Materials. 2013. V. 70. № 7–8. P. 265–268.
396. Xu, H. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: Part I, Effect of starting powder / H. Xu, T. Bhatia, S.A. Deshpande et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84, № 7. P. 1578–1584.
397. Rudiger, O. Application of Basic Research to the Development of Hard Metals / O. Rudiger, H.E. Exner // Powder Metall. 1976. № 8. P. 7–13.
398. May, W. Volume diffusion in System WC–TiC und ihr Einflub auf die Mischarbidbildung / W. May, E. Kramer // Planseeber. Pulvermetall. 1974. № 22. P. 107–117.
399. Schmitt, T. On solution-reprecipitation processes during Liquid Phase Sintering of WC–Co / T. Schmitt, M. Schreiner, P. Ettmayer et al. // Refract Hard Mater. 1983. № 3. P. 78–83.

400. Rudy, E. Modified spinodal alloys for tool and wear applications / E. Rudy, S. Worcester, W. Elkington // High Temp.–High Pressures. 1974. № 6. P. 447–454.
401. Mirica, E. Effects of MgO additive on the oxidation kinetics and oxide characteristics of Si_3N_4 / E. Mirica, P. Mukundhan, H. Du et al. // 101st Annual Meeting and Exposition «Setting the Pace for the Next Century», Indianapolis, Indiana. 25–28 Apr. 1999. P. 362.
402. Linjun, W. Effect of Al and Si on the strength and microstructure of composite $\text{MgO-Si}_3\text{N}_4$ / W. Linjun, Ch. Kaixian, S. Rongguo // *Naihuo cailiao*. 2004. V. 38, № 6. P. 420–422.
403. Mamoru, M. Microstructure control in silicon nitride ceramics / M. Mamoru, H. Naoto, N. Toshiyuki et al. // *Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi*. 2006. V. 114, № 1335. P. 867–872.
404. Xuetao, L. Microstructural characterization and mechanical properties of self-reinforced Si_3N_4 ceramics containing high oxynitride glass / L. Xuetao, Ch. Lifu, H. Qianjun et al. // *J. Univ. Sci. and Technol. Beijing*. 2004. V. 11, № 4. P. 329–333.
405. Fei, Zh. Effect of adhesive composition on bonding of silicon nitride ceramic / Zh. Fei // *Ceram. Int.* 2003. V. 29, № 3. P. 293–298.
406. Yang, J.–F. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of porous β - SiAlON ceramics by low Y_2O_3 additions / J.–F. Yang, G.–J. Zhang, J.–H. She et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. V. 87, № 9. P. 1714–1719.
407. Santos, C. α - SiAlON ceramics with elongated grain morphology using an alternative sintering additive / C. Santos, K. Strecker, S. Ribeiro et al. // *Mater. Lett.* 2004. V. 58, № 11. P. 1792–1796.
408. Wang, Sh. Phase compositions and microstructural characteristics of solidified Al_2O_3 -rich spinel solid solution/YAG composite / Sh. Wang, T. Akatsu, Y. Tanabe et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20, № 1. P. 39–43.
409. Hoffmann, M. Impact of intergranular films on the microstructure and properties of silicon nitride ceramics / M. Hoffmann // 103rd Annual Meeting and Exposition, Indianapolis, Indiana. 22–25 Apr. 2001. P. 52.
410. Choi, H.–J. Intergranular film thickness of self-reinforced silicon carbide ceramics / H.–J. Choi, Y.–W. Kim // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24. № 15–16. P. 3795–3800.
411. Lee, Y.–I. Microstructure stability of fine-grained silicon carbide ceramics during annealing / Y.–I. Lee, Y.–W. Kim, M. Mitomo // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 11. P. 3613–3617.
412. Zawrah, M.F. Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO / M. F. Zawrah, L. Shaw // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 5. P. 721–725.
413. Motta, F.V. Wetting behaviour of SiC ceramics. part I. $\text{E}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ additive system / F.V. Motta, R.M. Balestra, S. Ribeiro et al. // *Materials Letters*. 2004. V. 58. P. 2805–2809.
414. Taguchi, S. Wetting behaviour of SiC ceramics. part II. $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ / S. Taguchi, F.V. Motta, R.M. Balestra et al. // *Materials Letters*. 2004. V. 58. P. 2810–2814.
415. Balestra, R.M. Wetting behaviour of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ additive on SiC ceramics / R.M. Balestra, S. Ribeiro, S.P. Taguchi et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. V. 26. P. 3881–3886.

416. Ribeiro, S. The wettability of SiC ceramics by molten $E_2O_3(ss)/AlN$ ($E_2O_3(ss)$ = solid solution of rare earth oxides) / S. Ribeiro, S.P. Taguchi, F.V. Motta et al. // *Ceramics International*. 2007. V. 33. P. 527–530.
417. Шпакова, Н.Г. Материалы на основе спеченного карбида кремния / Н.Г. Шпакова, С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Материалы научно-технической конференции «Применение дисперсных и ультра- (нано-) дисперсных порошковых систем в промышленных технологиях». 8–10 июля 2008 г. Санкт-Петербург. 2008. С. 182–187.
418. Suzuki, K. Improvement in the oxidation resistance of liquid-phase-sintered silicon carbide with aluminum oxide additions / K. Suzuki, N. Kageyama, T. Kanno // *Ceram. Int.* 2005. V. 31. № 6. P. 879–882.
419. Ордастьян, С.С. Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели – спеченные композиции / С.С. Ордастьян, В.И. Унрод // *Новые огнеупоры*. 2005. № 7. С. 42–48.
420. Nagano T. Effect of atmosphere on superplastic deformation behavior in nanocrystalline liquid-phase-sintered silicon carbide with $Al_2O_3-Y_2O_3$ additions / T. Nagano, H. Gu, G.-D. Zhan et al. // *Journal of materials science*. 2002. V. 37. P. 4419–4424.
421. Borrero-Lopez, O. Effect of microstructure on sliding-wear properties of liquid-phase-sintered α -SiC / O. Borrero-Lopez, A.L. Ortiz, F. Guiberteau // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88, № 8. P. 2159–2163.
422. Sen, D. Investigation on pore structure and small-scale agglomeration behavior in liquid phase sintered SiC using small angle neutron scattering / D. Sen, J. Bahadur, S. Mazumder et al. // *J. Phys.* 2008. V. 71, № 5. P. 979–984.
423. Jing-meì, M.A. Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide composites / M.A. Jing-meì, Y.E. Feng, C.A.O. Yan-ge et al. // *J. Zhejiang Univ-Sci. A. (Appl Phys & Eng.)*. 2010. V. 11, № 10. P. 766–770.
424. Falk L.K.L. Imaging and microanalysis of liquid phase sintered silicon-based ceramic microstructures / L.K.L. Falk // *Journal of materials science*. 2004. V. 39. P. 6655–6673.
425. Adylov, G.T. Phase relations in air / G.T. Adylov, E.P. Mansurova, L.M. Sigalov // *Dokl. Akad. Nauk UzSSR*. 1988. № 4. P. 29–31.
426. Перевислов, С.Н. Получение и свойства материалов на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. II Международная научно-техническая конференция «Функциональные и конструкционные материалы». 15–16 ноября 2011 г. Донецк: Изд-во НТИЦ «Реактивэлектрон». 2011. С. 47.
427. Перевислов, С.Н. Влияние структуры жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов на механические свойства / С.Н. Перевислов // Тез. докл. VIII Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». 17–20 июня 2013 г. Сыктывкар. 2013. С. 77–78.
428. Перевислов, С.Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками / С.Н. Перевислов // *Стекло и керамика*. 2013. № 7. С. 34–38.
429. Чупов, В.Д. Керамический материал и способ его изготовления / В.Д. Чупов, С.Н. Перевислов // Патент РФ № 2402507 от 27.10.2010 г. 2010. – 6 с.
430. Strecker, K. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN/Y_2O_3 , Al_2O_3/Y_2O_3 and SiO_2/Y_2O_3 Additions / K. Strecker, S. Ribeiro, D. Camargo et al. // *Materials Research*. 1999. V. 2, № 4. P. 249.

431. Ortiza, A.L. Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC / A.L. Ortiza, A. Munoz–Bernabeb, O. Borrero–Lopez et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24. P. 3245–3249.
432. Flem, M.L. Processing and characterization of β -SiC for GFR core components / M.L. Flem, A. Allemand, S. Urvoy, J.–L. Seran // 3rd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology. October 1–4. 2006. Johannesburg. South Africa. P. 1–7.
433. Kovalcikova, A. Effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide / A. Kovalcikova, J. Dusza // *Powder Metallurgy Progress*. 2007. V. 7, № 4. P. 205–212.
434. Engqvist, H. A model for the hardness of cemented carbides / H. Engqvist, S. Jacobson, N. Axen // *Wear*. 2002. V. 252, № 5–6. P. 384–393.
435. Quinn, J.B. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach / J.B. Quinn, G.D. Quinn // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32, № 16. P. 4331–4346.
436. Перевислов С.Н. Получение и свойства материалов на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. VI Московской Международной конференции «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». 21–24 апреля 2009 г. Москва: Изд. МГУ им. Ломоносова. 2009. С. 27–30.
437. Zhang, N. Investigation of loss weight and densification of SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ ceramic composite on sintering / N. Zhang, H. Ru, Q. Cai, R. Qiu et al // *Journal of Rare Earths*. 2005. V. 23. P. 132–136.
438. Huang, R. Effect of Y₂O₃–Al₂O₃ ratio on inter-granular phases and films in tape-casting α -SiC with high toughness / R. Huang, H. Gu, J. Zhang, D. Jiang // *Acta Materialia*. 2005. V. 53, № 8. P. 2521–2529.
439. Перевислов, С.Н. Получение и свойства материалов на основе карбида кремния с использованием наноразмерных порошков / С.Н. Перевислов // Тез. докл. XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». 22–27 апреля 2012 г. Ставрополь: Изд-во ФГБОУ ВПО СевКавГТУ. 2012. С. 255.
440. 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.
441. Перевислов, С.Н. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si₃N₄ с наноразмерной составляющей / С.Н. Перевислов // *Стекло и керамика*. 2016. № 7. С. 15–17.
442. Перевислов, С.Н., Трубин Д.А. Чупов В.Д. Керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин, В.Д. Чупов // Тез. докл. V Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 6–10 октября 2014 г. Москва. 2014. С. 80–82.
443. Перевислов, С.Н. Твердые сплавы WC–Co, легированные сложными карбонитридами циркония–вольфрама / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.С. Ордамян // *Вопросы материаловедения*. Санкт-Петербург: Изд. ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2009. № 4. С. 73–79.

444. Перевислов, С.Н. Спекание композиционных материалов в системе SiC–AlN–Y₂O₃ / С.Н. Перевислов // Тез. докл. Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении». 3–5 июня 2013 г. Москва. 2013 г. С. 250.
445. Бородин, В.А. Выращивание эвтектик системы Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ способами Степанова и Вернейля / В.А. Бородин, А.Г. Резников, М.Ю. Старостин и др. // Изв. АН СССР. – Неорганические материалы. 1989. Т. 25. №10. С. 1695–1698.
446. Семенов С.С. Устройство для получения активных керамических порошков / С.С. Семенов, М.Г. Аветисян, С.С. Орданьян, А.Ю. Тимофеев и др. // А.с. № 1598328 А1. 10.05.1988. – 3 с.
447. 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.
448. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава / С.В. Житнюк // Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. – 174 с.
449. Перевислов С.Н. Влияние метода подготовки исходных оксидных компонентов на физико-механические свойства жидкофазно-спеченной SiC–керамики / С.Н. Перевислов // Тез. докл. VIII Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физика-химия и технология неорганических материалов». 15–18 ноября 2011 г. Москва: Изд-во ИМЕТ РАН. 2011. С. 392–393.
450. Перевислов С.Н. Влияние разных методов подготовки оксидных компонентов на свойства жидкофазно-спеченных SiC–материалов / С.Н. Перевислов // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 11/12. С. 7–11.
451. Перевислов, С.Н. Влияние методов подготовки оксидов на механические свойства жидкофазноспеченных карбидокремниевых материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 10. – С. 23–28.
452. Комлев, А.А. Изучение влияния гидротермальной обработки на характеристики материала, на основе композиции SiC–MgO–Al₂O₃ / А.А. Комлев, С.Н. Перевислов // Тез. докл. X конференции молодых ученых и специалистов. 07–09 июня 2011 г. Санкт-Петербург: Изд. ГНЦ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2011 г. С. 48–49.
453. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый // Киев: «Наукова думка». 1972. – 372 с.
454. Вассерман Н.М. Химическое осаждение из растворов / Н.М. Вассерман // Л.: «Химия». 1972. – 192 с.
455. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран // Л.: «Химия». 1987. – 198 с.
456. Мусакин А.П. Таблицы и схемы аналитической химии / А.П. Мусакин // Л. «Химия». 1971. – 125 с.
457. Жарныявская, Т.Д. Синтез прекурсора алюмооксидной керамики, упрочненной диоксидом циркония, из неорганических соединений в присутствии мочевины / Т.Д. Жарныявская, В.В. Ваякин, М.Г. Щербань, Х. Ройтер // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 7. С. 1069–1074.

458. 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. 27–32.

459. Несмелов, Д.Д. Осаждение эвтектической композиции $Al_2O_3-ZrO_2 (Y_2O_3)$ на поверхность частиц SiC / Д.Д. Несмелов, О.А. Кожевников, С.С. Орданьян, С.Н. Перевислов // Стекло и керамика. 2017. № 2. С. 9–14.

460. Перевислов С.Н. Жидкофазно-спеченные керамические материалы на основе W_4C / С.Н. Перевислов // Вестник «ХПИ». 2014. № 53 (1095). (Серия: Химия, химическая технология и экология). С. 84–88.

461. Перевислов С.Н. Конструкционная керамика на основе W_4C , полученная методом жидкофазного спекания / С.Н. Перевислов // Тез. докл. XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 16–19 октября 2014 г. Москва. 2014. С. 245–246.

462. Перевислов, С.Н. Высокоплотные материалы на основе карбида кремния, полученные методом жидкофазного спекания / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, Д.Д. Несмелов // Тез. докл. III Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы». 11–14 ноября 2013 г. Донецк. 2013. С. 63.

463. 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.

464. Aroati, S. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon / S. Aroati, M. Cafri, H. Dilman, M.P. Dariel, N. Frage // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 841–845.

465. 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. Эл № ФС 77 – 48211. Государственная регистрация № 0421200025. ISSN 1994–0408. 2013.

466. URL: <http://www.plasmotherm.ru/>.

467. Wan, J. Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts / J. Wan, R.–G. Duan, A.K. Mukherjee // Scripta. Mater. 2005. V. 53. P. 663–667.

468. 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 Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2–2. С. 107–114.

469. Перевислов, С.Н. Механические свойства керамических материалов на основе SiC / Перевислов С.Н. // Тез. докл. Научные чтения им. чл.–корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». 4–5 сентября 2014 г. Москва. 2014. С. 232–233.

470. Chou, Y.S. Silicon carbide platelet / alumina composites (I): Effect of forming technique on platelet orientation / Y.S. Chou, D.J. Green // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75, № 12. P. 3346–3352.

471. Chou Y.S. Silicon carbide platelet / alumina composites (II): Mechanical properties / Y.S. Chou, D.J. Green // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. V. 76, № 6. P. 1452–1458.
472. Chou, Y.S. Silicon carbide platelet / alumina composites (III): Toughening mechanisms / Y.S. Chou, D.J. Green // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. V. 76, № 8. P. 1985–1992.
473. Jin, Y.–J. Effect of large seeds addition on microstructural development of SiC sintered with oxynitride glass / Y.–J. Jin, Y.–W. Kim, M. Mitomo // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. V. 21. P. 1015–1017.
474. Cho, D.–H. Strength and fracture toughness of in situ–toughened silicon carbide / D.–H. Cho, Y.–W. Kim, W. Kim // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 4777–4782.
475. Roh, M.–H. Effect of hot-forging on mechanical properties of silicon carbide sintered with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ / M.–H. Roh, W. Kim, Y.–W. Kim, M.–H. Choi // *Met. Mater. Int.* 2010. V. 16, № 6. P. 891–894.
476. 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.
477. Перевислов, С.Н. Влияние добавки Si на микроструктуру и механические свойства горячепрессованного B_4C / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, С.В. Вихман // *Неорганические материалы.* 2017. – Т. 53. – №. 4. – С. 369–374.
478. Кожушко, А.А. Сопротивление керамик внедрению ударяющего тела при высоких скоростях взаимодействия / А.А. Кожушко, И.И. Рыкова, А.Б. Синани // *Физика горения и взрыва.* 1992. Т. 28, № 1, С. 89–93.
479. Власов, А.С. Высокоскоростное внедрение в SiC керамику с различной пористостью / А.С. Власов, Е.Л. Зильбербранд, А.А. Кожушко, А.И. Козачук и др. // *Журнал технической физики.* 2004. Т. 74, № 5. С. 62–65.
480. Васильев, Н. Н. Пулестойкость бронезащиты и современные боеприпасы стрелкового оружия / Н.Н. Васильев, Н.М. Сильников, А.И. Спивак // *Защита и безопасность.* 2013. № 1(64). С. 32–34.
481. Сильников, Н.М. Бронестойкость комбинированной брони с использованием керамических элементов / Н.М. Сильников, В.А. Рябов // *Вопросы оборонной техники.* 2014. № 7–8. С. 50–55.
482. Губанов, Е.В. Поведение керамических броневых элементов при воздействии кинетических боеприпасов / Е.В. Губанов, Г.Е. Королёв, В.Н. Марков, Я.В. Шевченко // *Вопросы оборонной техники.* 2014, № 9–10. С. 117–121.
483. Kim, Y.–W. Microstructure control of liquid-phase sintered $\beta\text{-SiC}$ by seeding / Y.–W. Kim, M. Mitomo, G.–D. Zhan // *Journal of Materials Science Letters.* 2001. V. 20. P. 2217–2220.
484. Kim, W. Texture development and phase transformation in liquid-phase-sintered SiC ceramics / W. Kim, Y.–W. Kim, M.–H. Choi // *Materials Science Forum.* 2002. V. 408–412. P. 1693–1698.
485. Kumar, B.V.M. Effect of additive composition on microstructure and mechanical properties of SiC ceramics sintered with small amount of Re_2O_3 (Re: Sc, Lu, Y) and AlN / B.V.M. Kumar, M.–H. Roh, Y.–W. Kim, W. Kim et al. // *Journal of Materials Science.* 2009. V. 44. P. 5939–5943.

486. Kodera, Y. Consolidation of SiC/BN composite through MA–SPS method / Y. Kodera, N. Toyofuku, H. Yamasaki, M. Ohyanagi and ets. // *Journal of Materials Science*. 2008. V. 43, № 19. P. 6422–6428.
487. Lee, S.K. Flaw-tolerance and r–curve behavior of liquid-phase-sintered silicon carbides with different microstructures / S.K. Lee, D.K. Kim, C.H. Kim // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. V. 78, № 1. P. 65–70.
488. Sciti, D. Microstructure and properties of an electroconductive SiC–based composite / D. Sciti, A. Balbo, C. Melandri, G. Pezzotti // *Journal of Materials Science*. 2007. V. 42, № 14. P. 5570–5575.
489. Kim Y.–W. Pressureless sintering of alumina–titanium carbide composites / Y.–W. Kim, J.G. Lee // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. V. 72. № 8. P. 1333.
490. Kim, Y.–W. Influence of powder characteristics on liquid phase sintering of silicon carbide / Y.–W. Kim, H. Tanaka, M. Mitomo, S. Otani // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1995. V. 103. № 1195. P. 257–261.
491. Lee, S.-G. Effect of sintering-additive composition on fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC ceramics / S.-G. Lee, W.-H. Shim, J.-Y. Kim, Y.-W. Kim, W.T. Kwon // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 143–146.
492. Lee, C.S. Microstructure and mechanical properties of self-Reinforced alpha–Silicon carbide / C.S. Lee, Y.–W. Kim, D.H. Cho, H.B. Lee and ets. // *Ceramics International*. 1998. V. 24, № 7. P. 489–495.
493. Kim, Y.–W. Effect of Initial α –Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide / Y.–W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, J.G. Lee // *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. V. 81, № 12. P. 3136–3140.
494. Jepps, N.W. Polytypic Transformations in Silicon Carbide / N.W. Jepps, T.F. Page // *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1983. V. 7, № 1–4. P. 259–307.
495. Prabhakaran, P.V. Silicon carbide wires of nano to sub-micron size from phenol-furfuraldehyde resin / P.V. Prabhakaran, K.J. Sreejith, B. Swaminathan, S. Packirisamy et al. // *Journal of Materials Science*. 2009. V. 44, № 2. P. 528–533.
496. Zhang, X.F. Grain boundary evolution in hot-pressed ABC–SiC / X.F. Zhang, M.E. Sixta, L.C. De Jonghe // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. V. 83. № 11. P. 2813–2820.
497. Kim, Y.–W. Effect of polycarbosilane addition on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide / Y.–W. Kim, J.G. Lee // *Journal of materials science*. 1992. V. 27, № 17. P. 4746–4750.
498. Mulla M.A., Krstic V.D. Mechanical properties of β -SiC pressureless sintered with Al₂O₃ additions // *Acta Metall. Mater.* 1994. V. 42. № 1. P. 303–308.
499. Kim, Y.–W. Pressureless sintering of Al₂O₃–SiC whisker composites / Y.–W. Kim, J.–G. Lee // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 1316–1320.
500. Ko, Y.–M. Cutting performance of Al₂O₃–SiC nanocomposite tools / Y.–M. Ko, W.T. Kwon, Y.–W. Kim // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 785–787.
501. Kim, Sh.–H. Microstructure and fracture toughness of liquid-phase-sintered β –SiC containing β –SiC whiskers as seeds / Sh.–H. Kim, W.–Y. Kim, M. Mitomo // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. P. 1117–1121.

502. Перевислов, С.Н. Исследование структуры и прочностных свойств жидкофазноспеченной карбидокремниевой керамики / С.Н. Перевислов // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 5. С. 25–31.
503. Yanxiang, B. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / B. Yanxiang, T. ShouHong, J. Dongliang // *Ceramics International*. 2004. V. 30. № 3. P. 435–439.
504. Suyama, S. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide / S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh // *Diamond and Related Materials*. 2003. V. 12. P. 1201–1204.
505. Yanxiang, W. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / W. Yanxiang, T. Shouhong, J. Dongliang // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 1833–1839.
506. Munoz, A. High-temperature compressive strength of reaction-formed silicon carbide ceramics / A. Munoz, J. Martinez–Fernandez, A. Dominguez–Rodriguez, M. Singh // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 65–68.
507. Lim, C.B. Transport of fine-grained b–SiC in SiC/Liquid Si system / C.B. Lim, T. Iseki // *Adv. Ceram. Mater.* 1988. V. 3. P. 291–293.
508. Herrmanna, M. Electrochemical corrosion of silicon-infiltrated silicon carbide ceramics in aqueous solutions / M. Herrmanna, K. Sempfa, K. Kremmera, M. Schneidera, A. Michaelis // *Ceramics International*. 2015. V. 41. P. 4422–4429.
509. Zollfrank, C. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphic SiSiC ceramics / C. Zollfrank, H. Sieber // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. P. 51–58.
510. Fu, Z. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures / Z. Fu, L. Schlier, N. Travitzky, P. Greil // *Materials Science & Engineering (A)*. 2013. V. 560. P. 851–856.
511. Lenk, R. Heissgiessen von drucklos gesintertem Siliziumcarbid: Herstellung der Heissgiessschlicker. Hot-casting of pressureless-sintered silicon carbide: preparation of the casting slip / R. Lenk, A.F. Kriwoschepov, K. Grosse // *Sprechsaal: Ceramics & Materials*. 1995. V. 128. № 1. P. 17–20.
512. Фролова, М.Г. Определение количества термопластической связки для получения заготовок из карбида кремния методом горячего шликерного литья / М.Г. Фролова, А.С.Лысенков, Д.Д. Титов, М.А. Севостьянов, А.В. Леонов, С.Н. Перевислов // Тезисы докладов XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Уральское отделение РАН. 2016. С. 401.
513. Перевислов, С.Н. Высокоплотная керамика на основе карбида бора / С.Н. Перевислов, П.В. Щербак, М.В. Томкович // *Новые огнеупоры*. 2017. № 11. С. 21–25.
514. Румянцев, И.А. Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И.А. Румянцев, С.Н. Перевислов // *Новые огнеупоры*. 2017. № 7. С. 54–57.
515. Schmalzried, C. *Ceramics science and technology (Chapter 4). Silicon carbide – and boron carbide-based hard materials* / C. Schmalzried, K.A. Schwetz // *Materials and Propertis*. 2010. V. 2. P. 131–228.
516. Егорова, П.В. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида и нитрида кремния / П.В. Егорова, С.Н. Перевислов // *Материалы VII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых («Неделя науки–2017»)*. 2017. – С. 39.

517. Перевислов, С.Н. Армированные материалы на основе нитрида кремния / С.Н. Перевислов, П.В. Егорова // Материалы научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета). СПб. Изд-во «СПбГТИ(ТУ)». 2016. С. 19.

518. 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.

519. Bucevac, D. Correlation between fracture toughness and microstructure of seeded silicon nitride ceramics / D. Bucevac, S. Boskovic, B. Matovic, Lj. Zivkovic et al. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 7920–7926.

520. Wasanapiarnpong, T. Effect of post-sintering heat-treatment on thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics containing different additives / T. Wasanapiarnpong, S. Wada, M. Imai, T. Yano // J. Ceramic Soc. 2005. V. 113(6). P. 394–399.

521. Park, D.–S. Improved High-temperature strength of silicon nitride toughened with aligned whisker seeds / D.–S. Park, B.–D. Hahn, B.–C. Bae, C. Park // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88 (2). P. 383–389.

522. Getman, O.I. Mechanical properties of microwave sintered Si_3N_4 -based ceramics / O.I. Getman, V.V. Holoptsev, V.V. Panichkina, I.V. Plotnikov // Science of sintering. 2002. V. 34. P. 223–229.

523. Xu, X. New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics / X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsaki, R.–J. Xie et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 4. P. 383–389.

524. Plucknett, K.P. Sintering silicon nitride ceramics in air / K.P. Plucknett, H.–T. Lin // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 12. P. 3538–3541.

525. Гунченко, В.А. Влияние добавок ультрадисперсных порошков на фазообразование при спекании шихт β -сиалонов / В.А. Гунченко, М.С. Ковальченко, Г.В. Трунов, Т.Н. Миллер и др. // Порошковая металлургия. 1990. № 10. С. 43–48.

526. Oyama, Y. Solid solution in ternary system Si_3N_4 – AlN – Al_2O_3 / Y. Oyama // Jap. J. Appl. Phys. 1972. № 14. P. 760–761.

527. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329.

528. Перевислов, С.Н. Конструкционная керамика на основе нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. IX конференции молодых ученых и специалистов – 23–25 июня 2010 г. – СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2010. С. 37–38.

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

530. Перевислов, С.Н. Материалы на основе нитрида кремния применяемые в качестве подшипников скольжения / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. XX Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» – 1–3 октября 2013 г. – Обнинск. 2013. С. 73–78.

531. Перевислов, С.Н. Материалы на основе ультрадисперсного нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Материалы Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». Минск, 2009. Т. 1. С. 161–163.
532. Келина, И.Ю. Эффект армирования нитридокремниевой матрицы нитевидными кристаллами карбида кремния / И.Ю. Келина, Н.И. Ершова, Л.А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 14–19.
533. Гнесин, Г.Г. Свойства материалов на основе ультрадисперсных порошков нитридов / Г.Г. Гнесин, И.И. Осипова, Л.Л. Сартинская, О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия. 1990. № 8. С. 91–95.
534. 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.
535. Liu, X.–J. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as sintering additive / X.–J. Liu, Zh.–Y. Huang, Q.–M. Ge, X.–W. Sun et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25, № 14. P. 3353–3359.
536. Xie, R.–J. Joining of silicon nitride ceramics for high temperature applications / R.–J. Xie, M. Mitomo, L.–P. Huang, X.–R. Fu // J. Mater. Res. 2000. № 15. P. 136–141.
537. Zhou, F. Joining of silicon nitride ceramic composites with Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ mixtures / F. Zhou // J. Mater. Process. Technol. 2002. V. 127. P. 293–297.
538. Wiederhorn, S.M. Creep behavior of improved high temperature silicon nitride / S.M. Wiederhorn, R.F. Krause, F. Lofaj, U. Taffner // Key Eng. Mater. 2005. V. 287. P. 381–392.
539. Lange, F.F. The sophistication of ceramic science through silicon nitride studies / F.F. Lange // J. Ceram. Soc. Jap. 2006. V. 114. P. 873–879.
540. Kurt, A.O. Pressureless sintering of Si₃N₄ powders obtained from carbothermally reduced sepiolite / A.O. Kurt, T.J. Davies // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 1067–1070.
541. Becher, P.F. Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics / P.F. Becher, G.S. Painter, N. Shibata, R.L. Satet // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 422. P. 85–91.
542. Лысенков, А.С. Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция: диссерт. на соискан. уч. степени кандидата технических наук. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Москва. 2014. – 139 с.
543. Li, J. Fabrication and dielectric properties of Si₃N₄–MgO–Al₂O₃ by spark plasma sintering technique / J. Li, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang et al. // Mater. Sci.–Poland. 2007. V. 25, №. 3. P. 699–707.
544. Перевислов, С.Н. Керамические материалы из нитрида кремния как основа режущего инструмента / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. IV Международная научно-техническая конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» – 29–30 сентября 2010 г. – Минск: Изд. Институт Порошковой металлургии НАН Белоруси. 2010. С. 141–143.

545. 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.
546. Перевислов, С.Н. Конструкционная керамика на основе карбида и нитрида кремния // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сб. материалов. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ИМЕТ РАН. 2015. С. 220–222.
547. Вихман С.В. Растворный способ получения карбидокремниевой шихты с оксидным активатором спекания и способ получения керамики на ее основе / С.В. Вихман, О.А. Кожевников, С.С. Орданьян, В.Д. Чупов // Патент РФ № 2455262, МПК C04B 35/565. Опубл. 10.07.2012. – 8 с.
548. Santos, C. Compressive creep behavior of hot-pressed Si_3N_4 ceramics using alumina and a rare earth solid solution as additives / C. Santos, K. Strecker, M.J.R. Barboza, N.F. Piorino et. al. // Int. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2005. V. 23. P. 183–192.
549. Lee, J.–S. Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction bonded silicon nitride / J.–S. Lee, J.–H. Mun, B.–D. Han, Kim Hai–Doo et. al. // Ceram. Int. 2004. V. 30, № 6. P. 965–976.
550. Starr, T.L. Reaction-sintered silicon nitride composites with short fiber reinforcement / T.L. Starr, J.N. Harris, D.L. Mohr // 11th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 26 march 2008. 2008. V. 8, № 7/8. P. 90–96.
551. Carrapichano, J.M. Communication Si_3N_4 and Si_3N_4/SiC composite rings for dynamic sealing of circulating fluids / J.M. Carrapichano, J.R. Gomes, F.J. Oliveira, R.F. Silva // Elsevier Science and Technologies. 2003. V. 255. P. 695–698.
552. Wani, M.F. Effect of sintering additives and reinforcement on microhardness values of Si_3N_4 ceramics and composites / M.F. Wani, Z.A. Khan, M. Hadfield // Journal of Advanced Research in Mechanical Engineering. 2010. V. 1, № 1. P. 52–59.
553. Ling, G. Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia and yttria / G. Ling, H. Yang // Mater. Chem. and Phys. 2005. V. 90, № 1. P. 31–34.
554. Hampshire, S. Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties / S. Hampshire // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2007. V. 24, № 1. P. 43–50.
555. Фролова, М.Г. Особенности формования изделий из SiC методом горячего шликерного литья / М.Г. Фролова, Ю.Ф. Каргин, А.В. Леонов, А.С. Лысенков, С.Н. Перевислов и др. // II междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы»: Сб. материалов конференции, 1-4 июня 2016 г.: М: «Интерконтактнаука». 2016. С. 27-28.
556. Шкарупа, И.Л. Конструкционные керамические материалы на основе нитрида кремния, полученные компрессионным, газостатическим и микроволновым спеканием: диссерт. на соискан. уч. степени кандидата технических наук. ГНЦ РФ ОНПП «Технология». Обнинск. 1999. – 183 с.
557. Перевислов, С.Н. Реакционно-спеченные композиционные материалы на основе нитрида-карбида кремния / С.Н. Перевислов // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 74, № 2. С. 45–52.

558. Мали, В.И. Современное состояние и перспективы исследований в области электроимпульсного спекания порошков / В.И. Мали, А.Г. Анисимов, А.А. Васильев, Д.В. Дудина и др. // IV Международная научно-практическая конференция «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб–2012). 1–2 ноября 2012 г. Москва. 2012. С. 64–66.

559. Бузык, О.В. Керамические материалы на основе карбидов кремния и бора / О.В. Бузык, Т.А. Хабас, А.А. Качаев, А.О. Хасанов, Э.С. Двилис // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56, № 7–2. С. 182–188.

560. Хасанов, А.О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро и нанопорошков W_4C : диссерт. на соискан. уч. степени кандидата технических наук. ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехн. ун-т». Томск. 2016. – 201 с.

561. Лукьянова, О.А. Изучение радиотехнических характеристик конструкционной керамики на основе нитрида кремния / О.А. Лукьянова, В.В. Красильников // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 10. С. 29–31.

562. Urbanovich, V.S. Influence of parameters of thermobaric treatment under high pressure on the phase composition, structure and properties of nanocrystalline silicon nitride / V.S. Urbanovich, L.V. Sudnik, G.P. Okatova // Proceedings of the national academy of sciences of Belarus. 2013. №4. P. 78–82.

563. Urbanovich, V. Physical and mechanical properties of $Si_3N_4-Al_5Y_3O_{12}$ nanocomposites obtained by high pressure sintering / V. Urbanovich, K. Kholdeev, L. Sudnik, S. Perevislov et al. // Proceedings of the 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology. Minsk, Belarus, 6–8 May 2015. 2015. P. 83–85.

564. 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 // Научно-практическая конференция «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники»: Сборник материалов конференции, 18 декабря 2015 г.: научное электронное издание локального распространения. Москва. 2015. Ч. 2. С. 28–41.

565. Kelina, I.J. Advanced hot-pressed ceramic matrix composites (CMC) in SiC_w , SiC_f , C_f/Si_3N_4 Systems / I.J. Kelina, N.I. Ershova, L.A. Pijasunkova, E.I. Jakovenko // Ceramic Materials and Components for Engines. 2000. P. 641–646.

566. Kelina, I.Y. Resistance of Si_3N_4/C_f ceramic-matrix composites to high-temperature oxidation / I.Y. Kelina, L.A. Plyasunkova, L.A. Chevykalova // Refractories and industrial ceramics. 2003. V. 44, № 4. P. 249–253.

567. Kelina, I.Y. High-temperature oxidation resistance of ceramic matrix composites $Si_3N_4-C_f$ / I.Y. Kelina, L.A. Plyasunkova, L.A. Chevykalova // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2003. V. 42, № 11–12. P. 592–595.

568. Vikulin, V.V. Advanced ceramic structural materials / V.V. Vikulin, I.Y. Kelina, A.S. Shatalin, L.N. Rusanova // Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45, № 6. P. 383–386.

569. Liu, H.L. Joining of C_f/SiC ceramic matrix composite using SiC-Si₃N₄ preceramic polymer / H.L. Liu, S.J. Li, Z.J. Chen // *Materials Science Forum.* – Trans Tech Publications. 2005. V. 475. P. 1267–1270.
570. Wang, H.-Y. Preparation and properties of carbon fiber/Si₃N₄ composites/ H.-Y. Wang, Q. Liu, Y. Zhou, Zh.-Zh. Zhou, G.-H. Liu // *Journal of Inorganic Materials.* 2014. V. 29, № 9. P. 1003–1006.
571. Sun, W.C. Influence of sintering process on microstructure and fracture behavior of C_f/Si₃N₄ laminated ceramic composites / W.C. Sun, P. Zhang, M.M. Tian, Y. Wang, C.X. Dong // *Advances in Applied Ceramics.* 2016. V. 115, № 3. P. 129–136.
572. Гаршин, А.П. Карбид кремния. Монокристаллы, порошки и изделия на их основе / А.П. Гаршин // СПб.: Изд. Политехнического университета. 2006. – 124 с.
573. Hiromi, N. Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics / N. Hiromi, W. Koji, K. Yoshiaki et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* 2004. № 24. P. 3685–3690.
574. Gu, J. Thermal conductivity and mechanical properties of aluminum nitride filled linear low-density polyethylene composites. / J. Gu, Q. Zhang, J. Dang et al. // *Polymer engineering and science.* 2009. V. 49, № 5. P. 1030–1034.
575. Nishi, Y. Isotope effects on thermal conductivity of boron carbide / Y. Nishi, Y. Arita, T. Matsui, T. Nagasaki // *Journal of nuclear science and technology.* 2002. V. 39, № 4. P. 391–394.
576. Xu, Y. In creasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy – matrix composites by particle surface treatments / Y. Xu, D.D.L. Chung// *Composite interfaces.* 2000. V. 7, № 4. P. 243–256.
577. Ryabkov, Yu. Structural design and properties of layered nanocomposite titanium carbide – silicide materials / Yu. Ryabkov, P. Istomin, N. Chezhina // *Mater. Phys. Mech.* 2001. № 3. P. 101–107.
578. Liu, D.–M. Thermal conductivity in hot-pressed silicon carbide ceramic / D.–M. Liu, B.W. Lin // *Ceram. Int.* 1996. № 22. P. 407–414.
579. Sakai, T. Phase transformation and thermal conductivity of hot-pressed silicon carbide containing alumina and carbon / T. Sakai, T. Aikawa // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. №1. P. 7–9.
580. Koji, W. Effect of grain boundaries on thermal conductivity of silicon carbide ceramic at 5 to 1300 K / W. Koji, N. Hiromi, S. Kimiyasu et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. № 10. P. 1812–1814.
581. Gadzhiev, G.G. Thermal conductivity of silicon carbide ceramics doped with beryllium oxide / G.G. Gadzhiev, Sh.M. Ismailov, M.M. Khamidov // *Inorganic Materials.* 2000. № 2. P. 197–199.
582. You, Z. Thermal conductivity of silicon carbide densified with rare-earth oxide additives / Z. You, H. Kiyoshi, W. Koji et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* 2004. № 24. P. 265–270.
583. Guo–Dong, Zh. Thermal and electrical properties in plasma-activation-sintered silicon carbide with rare-earth-oxide additives/ Zh.Guo–Dong, M. Mamoru, X. Rong–Jun, K. Amiya // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. № 10. P. 2448–2450.

584. Parfen'eva, L.S. Anisotropy of the thermal conductivity and electrical resistivity of the SiC/Si biomorphic composite based on a white-eucalyptus biocarbon template / L.S. Parfen'eva, T.S. Orlova, V.I. Smirnov et al. // *Physics of the Solid State*. 2006. № 12. P. 2281–2288.

585. Чупов, В.Д. Свойства и области применения конструкционных керамических материалов, разработанных «ЦНИИМ» / В.Д. Чупов, Ю.Н. Вильк, Н.Я. Иванов // *Конструкции из композиционных материалов*. 1996. № 3/4. С. 20–27.

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

587. Jensen, R.P. High-temperature properties of liquid-phase-sintered α -SiC / R.P. Jensen, W.E. Luecke, N.P. Padture, S.M. Wiederhorn // *Materials Science and Engineering*. 2000. A 282. P. 109–114.

588. Перевислов, С.Н. Керамические материалы конструкционного назначения на основе карбида и нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.С. Слабов // *Тез. докл. VIII Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы»* – 23–26 мая 2016 г. – Сыктывкар. 2016. С. 118–120.

589. Перевислов С.Н. Динамически и эрозионно-стойкие керамические материалы / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // *Тез. докл. XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности»*. Т. 3 «Бронетанковое вооружение и техника» – 4–7 апреля 2016 г. СПб. 2016. С. 280–285.

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

591. Перевислов, С.Н. Коррозионностойкие композиционные материалы на основе нитрида-карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // *Тез. докл. VII Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов»* – 19–21 сентября 2012 г. – Минск: Изд. ФТИ НАН Белоруси. 2012. Т. 1. С. 239–247.

592. Будников, П.П. Керамические материалы для агрессивных сред / П.П. Будников, Ф.Я. Харитонов // М.: Стройиздат. 1971. – 272 с.

593. Михеев, С.В. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С.В. Михеев, Г.Б. Строганов, А.Г. Ромашин // М.: «Альтекс». 2002. – 276 с.

594. Костиков, В.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков, А.Н. Варенков // М.: «ИнтерметИнжиниринг». 2003. – 560 с.

595. Мышкин, Н.К. Трение, смазка, износ. Физические основы и приложения трибологии / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец // М.: «Физматлит». 2007. С. 19–29.

596. Al-Kindi, G.A. An evaluation of surface roughness parameters measurement using vision-based data / G.A. Al-Kindi, B. Shirinzadeh // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2007. V. 47, № 3–4. P. 697–708.

597. Фадин, Ю.А. Акустическая эмиссия и шероховатость поверхности хрупких материалов / Ю.А. Фадин, О.Ф. Киреенко, С.В. Сычев, А.Д. Бреки // *Письма в ЖТФ*. 2014. № 24. С. 1–6.

598. Анастасиади, Г.П. Работоспособность броневых материалов/ Г.П. Анастасиади, М.В. Сильников// СПб.: «Астерион». 2004. – 624 с.
599. Каннель, Г.И. Ударно–волновое явление в конденсированных средах / Г.И. Каннель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов // М.: Изд-во «Янус–К». 1996. – 408 с.
600. Беспалов, И.А. Экспериментальное определение времени задержки проникания высокоскоростных ударников в керамическую броню / И.А. Беспалов, В.А. Григорян, И.Ф. Кобылкин // Вопросы оборонной техники. Серия 15 – Композиц. неметаллич. материалы в машиностроении. 2011. № 1–2. С. 34–38.
601. Беспалов, И.А. Легкие защитные структуры / И.А. Беспалов, М.О. Алексеев, Д.Г. Купрюнов // М.: Изд-во «РадиоСофт». 2017. – 368 с.
602. Григорян, В.А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / Григорян В.А. и др. // М.: «Радиософт». 2008. – 406 с.
603. ГОСТ Р 50744–95 «Бронеодежда. Классификация и общие технические требования». 1995. – 8с.
604. ГОСТ Р 51112–97 «Средства защитные банковские. Требования по пулестойкости и методы испытаний». 1997. – 7с.
605. Перевислов, С.Н. Керамические бронематериалы на основе карбида кремния и карбида бора / С.Н. Перевислов, А.В. Маев, Д.А. Трубин, В.Д. Чупов // Тез. Докл. XII научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты» – 18–19 октября 2012 г. Москва. 2012. С 35–38.
606. Перевислов, С.Н. Керамические бронематериалы на основе карбида бора / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин, В.Д. Чупов, А.В. Маев // Тез. докл. VII Международной научно-практической конференции «Броня–2012» – 18 октября 2012 г. Омск. 2012. С. 153–157.
607. Перевислов, С.Н. Современные керамические карбидные бронематериалы / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин, А.В. Маев// Тез. докл. Международной научно – практической конференция «Керамсиб 2012» – 1–2 ноября 2012 г. Москва. 2012. С. 61.
608. 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.
609. Перевислов, С.Н. Керамические бронематериалы на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Тез. докл. XI Научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты» – 16–17 сентября 2010 г.: Хотьково. 2010. С. 56–57.
610. Патент на полезную модель «Бронепанель» № 80935, приоритет от 15.10.2008 г. 2008. – 6 с.
611. Патент на полезную модель «Бронепанель» № 97508, приоритет от 10.09.2010 г. 2010. – 7 с.
612. Патент на полезную модель «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)» № 107339, приоритет от 07.02.2011г. 2011. – 12 с.

613. Патент на полезную модель «Защитная панель» № 110831 / В.Е. Бахарева, А.А. Чурикова, В.Н. Сими́на, Д.В. Цуканов, В.Д. Чупов, С.Н. Перевислов // Заявл. 20.07.2011; Опубл. 27.11.2011. – 4 с.
614. Перевислов, С.Н. Керамические бронематериалы на основе карбида кремния и карбида бора / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, Д.А. Трубин, А.В. Маев // Тез. Докл. IX Всероссийской конференции по проблемам новых технологий – 16–18 октября 2012 г. – Миасс – 2012 г. – С. 166–173.
615. Перевислов, С.Н. Керамические броневые материалы на основе карбида кремния и карбида бора производства ОАО «ЦНИИМ» / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Тез. докл. XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». Т. 3 «Бронетанковое вооружение и техника» – 1–4 апреля 2014 г. СПб. 2014. С. 300–307.
616. 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.
617. Нечаева М.В., Перевислов С.Н., Трубин Д.А. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида кремния и карбида бора / М.В. Нечаева, С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Сборник материалов VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» 10–13 ноября 2015. М.: ИМЕТ РАН. 2015. С. 609–610.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ
 Заместитель директора ИМЕТ РАН,
 член-корр. РАН, д.т.н.
 А.Г. Кошмаков




Акт

**испытаний керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния,
 проведенных в рамках диссертационной работы Перевислова Сергея Николаевича**

Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)(г. Москва) подтверждает, что в период с 2015 по 2016 гг. в соответствии с договором о сотрудничестве между ИМЕТ РАН и АО «ЦНИИМ» при непосредственном участии Перевислова Сергея Николаевича, выполнена научно-исследовательская работа по созданию новых материалов на основе карбида и нитрида кремния с повышенным уровнем физико-механических свойств, основанная на проведении высокотемпературных спеканий на установке горячего прессования (Thermal Technology Inc. Модель HP20–3560–20) и комплексе испытаний механических и термических свойств, проведенных совместно АО «ЦНИИМ» и ИМЕТ РАН (Приложения 1–3).

В 2015 г. в ИМЕТ РАН проведен ряд экспериментальных исследований по оценке термических свойств жидкофазно-спеченных материалов, разработанных Перевисловым С.Н. в рамках его диссертационной работы – Протокол № 1 «Определение зависимостей линейной усадки от температуры и коэффициента термического расширения жидкофазно-спеченного карбида кремния» (Приложение 1).

Протокол испытаний подписан старшим научным сотрудником лаборатории № 33 к.т.н. Д.Д. Титовым и заведующим лабораторией № 33 г.н.с., д.х.н. Ю.Ф. Каргиным.

Выводы: полученные материалы на основе карбида кремния с добавкой оксидов эвтектического состава трехкомпонентной системы $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ спекаются до высокой плотности 99,1 % (усадка 19,8 %) при температуре (1860°C), что на 70°C ниже температуры спекания стандартных жидкофазно-спеченных материалов с добавкой алюмоиттриевого граната. Материалы обладают низким уровнем КТР в интервале 20-2000°C, соизмеримым с КТР горячепрессованных материалов.

Дальнейшие работы по совершенствованию состава и повышению механических характеристик керамики на основе карбида и нитрида кремния проводились в АО «ЦНИИМ» в рамках диссертационной работы Перевислова С.Н. Разработана технология горячепрессованных материалов на основе карбида кремния с малым содержанием оксидных добавок и испытаны физико-механические свойства (совместно АО «ЦНИИМ» и

ИМЕТ РАН) – Протокол № 2 «Определение физико-механических свойств при испытаниях горячепрессованных карбидокремниевых материалов» (Приложение 2).

Выводы: полученные материалы обладают повышенным комплексом механических свойств, при условии малого содержания оксидной добавки (до 5 % мас.), что позволяет прогнозировать их высокий уровень жаропрочности и хорошую коррозионную и жаростойкость.

Протокол испытаний подписан старшим научным сотрудником лаборатории № 33 к.т.н. А.С. Лысенковым и заведующим лабораторией № 33 г.н.с., д.х.н. Ю.Ф. Каргиным.

В 2016 г. проведен комплекс экспериментальных исследований по получению армированных композиционных материалов на основе нитрида кремния, включающих в своем составе нитевидные кристаллы нитрида кремния. На материалах, полученных в рамках диссертационной работы Перевислова С.Н. методом горячего прессования (ИМЕТ РАН), проводили испытания физико-механических свойств (совместно АО «ЦНИИМ» и ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН) – Протокол № 3 «Определение физико-механических свойств горячепрессованных армированных нитридокремниевых материалов» (Приложение 3).

Выводы: полученные материалы обладают комплексом механических свойств на 40–50 % выше уровня основных свойств стандартных горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния.

Протокол испытаний подписан старшим научным сотрудником лаборатории № 33 к.т.н. А.С. Лысенковым и заведующим лабораторией № 33 г.н.с., д.х.н. Ю.Ф. Каргиным.

Полученные результаты испытаний жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов на основе карбида и нитрида кремния являются и послужат развитием научных взаимоотношений между АО «ЦНИИМ» и ИМЕТ РАН в области создания новых видов композиционных керамических материалов с повышенным уровнем механических и эксплуатационных свойств.

Заведующий лабораторией № 33,
г.н.с., д.х.н.

Ю.Ф. Каргин

Старший научный сотрудник
лаборатории № 33, к.т.н.

А.С. Лысенков

Старший научный сотрудник
лаборатории № 33, к.т.н.

Д.Д. Титов

Приложение 1 к ПРИЛОЖЕНИЮ А

Протокол № 1

Определение зависимостей линейной усадки от температуры и коэффициента термического расширения жидкофазно-спеченного карбида кремния

Разработчик керамических материалов – АО «ЦНИИМ»;

Место проведения испытаний – ИМЕТ РАН;

Дата проведения испытаний – Декабрь 2015 г.;

Объект испытаний – Керамические образцы жидкофазно-спеченного карбида кремния с оксидной добавкой эвтектического состава, соответствующего точке на линии гранат-шпинель 3-компонентной системы $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$;

Особенности испытаний: Испытания проводили на трех образцах (размером $5 \times 5 \times 20$ мм) в температурном интервале 20-2000°C на установке DIL 402 C (таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Линейная зависимость усадки керамики от температуры

Температура спекания, °C	Относительная усадка, %
1356	1,2
1476	3,3
1578	4,8
1780	19,2
1860	19,8

Таблица 2 – Коэффициент термического расширения керамики от температуры

Температура термообработки, °C	Коэффициент термического расширения, K^{-1}
20	$4,35 \cdot 10^{-6}$
1390	$5,05 \cdot 10^{-6}$
1470	$5,18 \cdot 10^{-6}$
1570	$5,21 \cdot 10^{-6}$
1680	$5,28 \cdot 10^{-6}$
1820	$5,78 \cdot 10^{-6}$
1871	$5,79 \cdot 10^{-6}$

Выводы: полученные материалы на основе карбида кремния с добавкой оксидов эвтектического состава трехкомпонентной системы $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$ спекаются до высокой плотности 99,1 % (усадка 19,8 %) при температуре (1860°C), что на 70°C ниже температуры спекания стандартных жидкофазно-спеченных материалов с добавкой алюмоиттриевого граната. Материалы обладают низким уровнем КТР в интервале 20-2000°C, соизмеримым с КТР горячепрессованных материалов.

Заведующий лабораторией № 33

г.н.с., д.х.н.

с.н.с., к.т.н.



Ю.Ф. Каргин



Д.Д. Титов

Приложение 2 к ПРИЛОЖЕНИЮ А

Протокол № 2

Определение физико-механических свойств при испытаниях горячепрессованных карбидокремниевых материалов

Разработчик керамических материалов – АО «ЦНИИМ»;

Место проведения испытаний – ИМЕТ РАН;

Дата проведения испытаний – Декабрь 2015 г. – февраль 2016 г.;

Объект испытаний – Керамические материалы на основе карбида кремния с оксидной добавкой, полученные методом горячего прессования;

Особенности испытаний: Физико-механические испытания проводили на трех образцах (размером 5×5×20 мм) (таблица 3). Горячее прессование осуществляли на установке Thermal Technology Inc. Модель HP20–3560–20. Исследование комплекса механических свойств осуществлялось при помощи микротвердомера Shimadzu HNV-G20 и разрывной машины Instron 5800.

Таблица 3 – Физико-механические свойства горячепрессованных керамических материалов

Количество оксидов, % мас.	Температура спекания, °С	Плотность $\rho \pm 0,01$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,1$, %	Прочность $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Коэфф-т трещин-ти $K_{Ic} \pm 0,1$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,1$, ГПа
3	1800	3,17	2,0	520	5,0	24,4
	1850	3,22	1,4	570	5,8	25,1
	1900	3,24	1,1	630	6,3	26,0
5	1800	3,24	1,3	540	5,1	24,2
	1850	3,25	1,1	600	5,4	24,6
	1900	3,23	1,5	650	6,8	25,5

Выводы: полученные материалы обладают повышенным комплексом механических свойств, при условии малого содержания оксидной добавки (до 5 % мас.), что позволяет прогнозировать их высокий уровень жаропрочности и хорошую коррозионную и жаростойкость.

Заведующий лабораторией № 33

г.н.с., д.х.н.

с.н.с., к.т.н.



Ю.Ф. Каргин



А.С. Лысенков

Приложение 3 к ПРИЛОЖЕНИЮ А

Протокол № 3

Определение физико-механических свойств горячепрессованных армированных нитридокремниевых материалов

Разработчик керамических материалов – АО «ЦНИИМ»;

Место проведения испытаний – ИМЕТ РАН;

Дата проведения испытаний – март 2016 г. – август 2016 г.;

Объект испытаний – Керамические армированные материалы на основе нитрида кремния с оксидной добавкой, полученные методом горячего прессования. В качестве армирующего компонента в состав материала вводили до 16 % об. нитевидных кристаллов Si_3N_{4w} ;

Особенности испытаний: Физико-механические испытания проводили на трех образцах (размером 5×5×20 мм) (таблица 4). Горячее прессование осуществляли на установке Thermal Technology Inc. Модель HP20-3560-20. Исследование комплекса механических свойств осуществлялось при помощи микротвердомера Shimadzu HNV-G20 и разрывной машины Instron 5800.

Таблица 4 – Физико-механические свойства армированных нитевидными кристаллами горячепрессованных нитридокремниевых материалов

Материал	Количество нитевидных кристаллов, % об.	Плотность $\rho \pm 0,01$, г/см ³	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Прочность при сжатии $\sigma_{сж} \pm 20$, МПа	Коэфф-т трещин-ти $K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,2$, ГПа
HPSN+ Si_3N_{4w}	4	3,20	1000	2800	8,5	19,0
	8	3,15	1100	2800	9,0	18,0
	16	3,05	970	2550	8,2	17,3
HPSN	–	3,22	700–750	–	6,0–6,5	16,5–17,5

Выводы: полученные материалы обладают наивысшим комплексом механических свойств, на 40-50 % выше уровня основных свойств стандартных горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния.

Заведующий лабораторией № 33

Г.Н.С., Д.Х.Н.

С.Н.С., К.Т.Н.



Ю.Ф. Каргин

А.С. Лысенков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

"УТВЕРЖДАЮ"

ВРИО директора

ФГБУН Институт

проблем машиноведения РАН

д.ф.м.н.

Беляев А.К.

28 ноября 2016 г.

г. Санкт-Петербург

Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Перевислова Сергея Николаевича

«Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими
добавками для изделий конструкционного назначения»

В диссертационной работе сотрудника АО «ЦНИИМ» Перевислова Сергея Николаевича, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, выполнены исследования автора по созданию новых керамических материалов конструкционного назначения. Им предложены составы и разработаны технологии получения следующих материалов: SiSiC - реакционно-спеченный карбид кремния; LPSSiC- жидкофазно-спеченный карбид кремния; RSBC реакционно-спеченный карбид бора; SSN - спеченный нитрид кремния. Одно из возможных применений этих материалов – керамические узлы трения. Все материалы были испытаны в лаборатории «Трения и износа» ФГБУН Институт проблем машиноведения РАН.

Проведенные испытания показали высокую стойкость при трении керамических материалов на основе карбида кремния. Минимальным износом при трении обладают материалы из реакционно-спеченного карбида кремния, содержащие в своем составе волокна карбида кремния SiC_f. Такие материалы могут эффективно использоваться при работе в режиме сухого и смешанного трения.

ФГБУН Институт проблем машиноведения РАН (г. Санкт-Петербург) подтверждает, что в период 2013-2015 гг. материалы, изготовленные Перевисловым С. Н. использовались в научной работе Института.

Результаты этой совместной работы отражены в отчете по гранту Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) проект № 13-08-00553 А «Разрушение контактных поверхностей керамических трибосистем».

Зав. лабораторией

Трения и износа, д.т.н.



Ю.А. Фадин

ПРИЛОЖЕНИЕ В

КОНЦЕРН "ТРАКТОРНЫЕ ЗАВОДЫ"



Открытое акционерное общество
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ИНСТИТУТ СТАЛИ**



127411
 Россия, Москва,
 ул.Дубнинская, д.81А

Тел.: (495) 484-63-61
 Факс: (495) 485-43-95
 E-mail: mail@niistali.ru

ОГРН 1027739081556
 ИНН/КПП 7713070243/771301001

Утверждаю
 Директор по науке,
 Главный конструктор
 _____ М.О. Алексеев
 «18» мая 2016г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Перевислова Сергея Николаевича

Мы, нижеподписавшиеся Главный конструктор СИЗ Беспалов Иван Александрович, начальник отдела Н-41 Чусов Сергей Юрьевич, начальник отдела Н-34 Потаренков Алексей Николаевич, составили настоящий акт о том, что в работах ОАО «НИИ стали» по повышению защитных свойств броневых структур были использованы результаты научной работы Перевислова С.Н.

С 2007 года в инициативном порядке в ОАО «НИИ стали» проводились испытания керамических материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния, жидкофазно-спеченного карбида кремния, реакционно-спеченного карбида бора и реакционно-спеченного карбида кремния с волокнами, разработанных в рамках диссертационной работы Перевислова С.Н.

Также при непосредственном участии Перевислова С.Н. АО «ЦНИИМ» выполнена НИР по созданию новых материалов с повышенным уровнем физико-механических характеристик на основе карбида кремния по договору №3369 от 06.09.2010 в рамках НИР «Бронепоезд-2» (заказчик – Министерство обороны). Результаты исследований отражены в научно-техническом отчете.

Полученные результаты научных исследований Перевислова С.Н. используются для развития научных и производственных взаимоотношений между АО «ЦНИИМ» и ОАО «НИИ стали» в области создания средств индивидуальной бронезащиты и средств защиты техники.

Главный конструктор СИЗ

 И.А.Беспалов

Начальник отдела Н-41

 С.Ю.Чусов

Начальник отдела Н-34

 А.Н.Потаренков

Приложение 1 к ПРИЛОЖЕНИЮ В

"Утверждаю"
 Зам. генерального директора
 ОАО «НИИ Стали»
 _____ А.И. Егоров
 " _____ 2007 г.



ПРОТОКОЛ (АКТ) Испытаний на противоположную стойкость моноблочных панелей на основе карбида кремния

1. Вид испытаний – оценочные.
2. Объект испытаний – защитные структуры, состоящие из моноблочных плоских и сборных панелей на основе керамики (SiSiC-самосвязанного и SSiC-спеченного карбида кремния), изготовленные с использованием тканевых пакетов (30 слоев ТСВМ).
3. Цель испытаний – оценка противоположной стойкости моноблочных панелей на основе карбида кремния, изготовленных по разным вариантам
4. Температура воздуха – 21° С.
 Характеристики испытанных моноблочных панелей приведены в табл. 1.
 Результаты испытаний защитных структур приведены в таблице 2.

Таблица 1

Характеристика опытных моноблочных панелей

№ варианта	Размеры керам. панели, мм	Структура панели	Удельная масса защиты, г/дм ²	Общая толщина, мм
	толщина керамики, мм			
1	<u>215x215</u> 10,6	10,6 мм SiSiC 22 слоя арамидной ткани	367	22,0
2	<u>50x50</u> 9,0	9,0 мм SSiC 22 слоя арамидной ткани	345	20,0
3	<u>50x50</u> 9,0	9,0 мм SSiC 22 слоя арамидной ткани	345	20,0

Результаты испытаний

Таблица 2

№ варианта	Защитная структура	Средство и условия испытаний	№ выстрела	Скорость пули, м/с	Результат испытаний	Величина запреградной деформации на пластилиновом блоке, (глубина / ширина, мм) (живучесть-кол-во ударов/1 дм ²)
	Тыльная композиция					
1	30 слоев ТСВМ+КАП, (аналогичный серийному КАП БЖ 6Б12-2)	Снайперская винтовка СВД, 7,62 мм патрон 7-БЗ-3 (с пулей Б-32)	1	748	2-2	13/84
			2	746	2-2	20/80
			3	770	2-2	30/90
			4	748	2-2	30/92
			5	738	2-2	16/82 (3,78)
2			1	750	2-2	14/85
			2	751	2-2	13/85
			3	752	2-2	15/70
			4	747	2-2	15/75
			5	744	2-2	12/90 (1,4)
3		АКМ, ПС-43 ТУС Снайперская винтовка СВД, ЛПС	1	682	2-2	12/45
			2	687	2-2	12/65
			3	770	2-2	10/60
			4	760	2-2	6/75
			5	765	2-2	12/55

Вывод:

Испытанные керамические моноблоки, изготовленные по двум вариантам, обеспечивают практически равноценную пулестойкость (7,62 мм, СВД – 50 м). При этом моноблок с использованием спеченного карбида кремния (SSiC) имеет преимущества по массе. Работы должны быть продолжены в направлении уточнения состава керамических плит с целью улучшения массовых характеристик за счет состава композиции.

Главный конструктор СИЗ



В.А. Хромушин

Руководитель РЦИ СИЗ



В.М. Маринин

Начальник 412 лаборатории



О.Б. Дашевская

Приложение 2 к ПРИЛОЖЕНИЮ В

Утверждаю
 Главный конструктор СИЗ
 А.И. Егоров

2013 г.

Протокол Н41-2-ЦНИИМ-2013

Заказчик: ЦНИИМ.

Основание для испытаний: программа-методика №Н41- 82

Объект испытаний:

Образцы керамических пластин из керамики на основе карбида кремния и бора:
 жидкофазно-спеченный карбид кремния в пластинах 65x65 мм толщинами 9,0; 8,9; 9,0 мм
 реакционно-спеченный карбид кремния в пластинах 65x65 мм толщинами 10,0; 10,0; 10,2 мм
 реакционно-спеченный карбид кремния с волокнами карбида кремния в пластинах 65x65 мм
 толщинами 7,6; 7,7; 7,7 мм

реакционно-спеченный карбид бора в пластинах 65x65 мм толщинами 7,45; 7,7; 7,7 мм с
 радиусов кривизны 400 мм и 80x80x9,2.

Место проведения испытаний: РЦИ СИЗ ОАО «НИИ стали»

Дата проведения испытаний: 13.11.2013г

Цель испытаний: оценочные испытания на определение броневых свойств материала

Методика испытаний: Обстрел из винтовки СВД пуль Б-32 с дистанции – 10 м с
 измерением скорости пули в каждом выстреле.

Две пластины каждого материала испытывались без подложки с улавливанием сердечника
 пули и определением безразмерного времени задержки проникания пули в керамику ($n_{пр}$), как
 характеристики броневых свойств материала.

Результаты испытаний

Материал	№ обр.	Скорость м/с	Остаточная длина сердечника, мм	$n_{пр}$	$n_{пр}$ ср.
Жидкофазно-спеченный карбид кремния	1	813	17,8	15,3	16,4
	2	811	13,4	22,2	
	3	817	20,3	11,7	
Реакционно-спеченный карбид кремния	1	815	17,0	14,8	15,6
	2	816	16,2	15,7	
	3	811	15,7	16,2	
Реакционно-спеченный карбид бора	1	814	22,5	11,9	10,7
	2	815	22,5	11,5	
	3	815	24,7	8,6	
Реакционно-спеченный карбид кремния с волокнами карбида кремния	1	819	16,3	20,6	18,7
	2	817	16,4	20,2	
	3	816	19,3	15,4	

Начальник отдела Н-34

 В.А.Киселев

Начальник отдела Н-41

 И.А.Беспалов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

УТВЕРЖДАЮ

Начальник НПК-1

АО «НИИ «Феррит-Домен»

А.Д. Смирнов



Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Перевислова Сергея Николаевича

АО Научно-исследовательский институт «Феррит-Домен» (г. Санкт-Петербург) подтверждает, что в 2015-2016 гг. Перевислов Сергей Николаевич, выполнил научно-исследовательскую работу по созданию новых материалов на основе карбида кремния с повышенным уровнем физико-механических и высокотемпературных свойств (Приложение 1).

В 2015-2016гг. проведены испытания керамических пуансонов на основе карбида кремния, разработанных в рамках исследований Перевислова С.Н. Керамические пуансоны, размером $d \times h = 50 \times 50$ мм и $d \times h = 100 \times 40$ мм, использовали для горячего прессования ферритов при температурах 1250-1390 °С в воздушной атмосфере.

Объектом испытаний являлись керамические пуансоны из жидкофазно-спеченного карбида кремния. Протокол испытаний (Приложение 1) подписан инженером-технологом II кат. – С.В. Егоровым и начальником НИЛ ФК НПК-1 – Н.Б. Григорьевой. Утвержден начальником научно-производственного комплекса (НПК-1) АО НИИ «Феррит-Домен» – А.Д. Смирновым.

Выводы: Керамические пуансоны из жидкофазно-спеченного карбида кремния показали высокую стойкость при горячем прессовании ферритов (до 50 циклов), без раз-

рушения и значительных повреждений. Керамические материалы из жидкофазно-спеченного карбида кремния можно рекомендовать в качестве высокотемпературной оснастки, работающей при температурах $\approx 1400^{\circ}\text{C}$.

Полученные результаты испытаний керамических пуансонов из жидкофазно-спеченного карбида кремния можно использовать в диссертационной работе Перевислова С.Н. и размещать в открытой печати и информационной сети «интернет».

Ответственный исполнитель
Инженер-технолог Шкат.



С.В. Егоров

Приложение 1 к ПРИЛОЖЕНИЮ Г

УТВЕРЖДАЮ



Протокол

Испытания керамических пуансонов при горячем прессовании ферритов

Разработчик пуансонов – Перевислов С.Н.;

Место проведения испытаний – АО «НИИ «Феррит-Домен»;

Дата проведения испытаний – Ноябрь 2015 г. – Май 2016 г.;

Объект испытаний – керамические образцы из жидкофазно-спеченного карбида кремния, размером $d \times h = 50 \times 50$ мм (составы 1-3) и $d \times h = 100 \times 40$ мм (составы 4-6);

Особенности испытаний: Керамические образцы применяли в качестве пуансонов при горячем прессовании ферритов в воздушной атмосфере при температуре 1250-1390°C при удельном давлении прессования $P_{уд} = 300-500$ кгс/см².

№ образца	Темп-ра горячего прессования, °С	Давление прессов. $P_{уд}$, кгс/см ²	Кол-во испытаний (прессований)
1	1250	500	>50
2	1300	500	>40
3	1350	300	>40
4	1300	500	>15
5	1350	300	>10
6	1380	300	>10

Выводы: Керамические пуансоны из жидкофазно-спекенного карбида кремния показали высокую стойкость при горячем прессовании ферритов (> 50 циклов), без разрушения и значительных повреждений. Керамические материалы из жидкофазно-спекенного карбида кремния можно рекомендовать в качестве высокотемпературной оснастки, работающей в воздушной атмосфере при температурах $\approx 1400^{\circ}\text{C}$.

Ответственный исполнитель,
Инженер-технолог II кат.



С.В. Егоров

Начальник НИЛ ФК НПК-1



Н.Б. Григорьева

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор

ООО «Планетарные мельницы»

А.М. Чумохвалов

Акт

**об использовании результатов диссертационной работы
Перевислова Сергея Николаевича**

ООО «Планетарные мельницы» (г. Санкт-Петербург) подтверждает, что в 2007 г. АО «Центральный научно-исследовательский институт материалов» (г. Санкт-Петербург) при непосредственном участии Перевислова Сергея Николаевича, выполнил научно-исследовательскую работу по созданию новых материалов из жидкофазно-спеченного карбида кремния с повышенным уровнем физико-механических свойств, по сравнению с ранее изготовленными реакционно-спеченными карбидокремниевыми материалами. Разработанные керамические пластины размером $h \times b \times l = 10 \times 22 \times 30$ мм (800 шт.) применяли в качестве футеровочных элементов для защиты барабанов планетарной мельницы от абразивного износа.

Компанией ООО «Планетарные мельницы» разработана и доведена до серийного выпуска планетарная центробежная мельница (ПЦМ), состоящая из четырёх барабанов, объёмом по 5 л. каждый. Внутренние размеры барабанов $d \times l = 164 \times 250$ мм. Мощность привода 37 кВт. Мельница может работать в сухом и мокром режиме, обеспечивая производительность в открытом цикле до 1,5 т/ч по кварцевому песку исходной крупности 5 мм. Энергонапряженность, реализуемая в ПЦМ, может варьироваться от 25 кВт/м³ до 3000 кВт/м³ и выше, путём изменения центробежных перегрузок и шаровой загрузки (как по диаметру шаров, так и по насыпной массе), в зависимости от решаемых задач.

В 2007 г. проведены испытания керамических пластин (имеющих радиусную форму $R_{\text{вн}} = 140$ мм) на основе карбида кремния, разработанного в рамках исследований Перевислова С.Н., на стойкость к абразивному износу и разрушению при центробежных перегрузках до 42G. Объект измельчения – крупа кварца; процесс измельчения непрерывная цикличность по 1 часу; мелющие шары из диоксида циркония диаметром 5 мм.

Выводы: Керамические футеровочные пластины из жидкофазно-спеченного карбида кремния показали высокую стойкость при измельчении кварцевого порошка (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. Керамические пластины из жидкофазно-спеченного карбида кремния можно рекомендовать для футеровки высокоэнергичных измельчительных агрегатов, таких как планетарная центробежная мельница.

Полученные результаты оценочных испытаний могут служить развитием научных и производственных взаимоотношений между АО «ЦНИИМ» и ООО «Планетарные мельницы» в области создания футеровочных керамических материалов для ПЦМ.

Генеральный директор



А.М. Чумохвалов

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Общество с ограниченной ответственностью

«БИФОРС»

ИНН/КПП 6950168355/695001001

ОГРН 1136952010645

Адрес: 170001, г.Тверь, б-р Ногина, д. 4, корп. 2, оф. 33

Тел/факс: (4822) 777-520, 57-57-39

Исх. № 81
от «23» 03 2015 г.

Начальнику лаборатории
ООО «БИФОРС»

С.Н. Перевислову

СПРАВКА

Настоящая справка дана Перевислову Сергею Николаевичу, начальнику лаборатории ООО «БИФОРС» в том, что в период с 2014 по 2015 годы он принимал участие в организации и запуске производственного участка по выпуску изделий из жидкофазно-спеченного карбида кремния ООО «БИФОРС».

С уважением,
Генеральный директор ООО «Бифорс»



М.Н. Рожков