

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

На правах рукописи

Фролова Марианна Геннадьевна

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

Специальность 05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Каргин Юрий Федорович

Москва 2021

Оглавление

Сокращения и обозначения.....	6
Введение.....	8
ГЛАВА 1 Обзор литературы.....	14
1.1 Общие представления о карбиде кремния.....	14
1.2 Структура и свойства карбида кремния.....	15
1.3 Методы получения SiC.....	19
1.3.1 Метод Ачесона.....	19
1.3.2 Получение монокристаллического карбида кремния методами Лели и ЛЭТИ.....	22
1.3.3 Метод золь-гель.....	23
1.3.4 Плазмохимический синтез карбида кремния.....	24
1.3.5 Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD).....	25
1.3.6 Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).....	26
1.4 Методы получения керамики на основе SiC.....	27
1.4.1 Карбид кремния на керамической связке (CSiC).....	27
1.4.2 Рекристаллизованный карбид кремния (RSiC).....	28
1.4.3 Реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC).....	28
1.4.4 Карбид кремния, полученный методом силицирования (SiSiC)....	29
1.4.5 Карбид кремния, полученный твердофазным спеканием (SSiC)...	29
1.4.6 Карбид кремния, полученный методом жидкофазного спекания (LPSSiC).....	31
1.4.7 Карбид кремния, полученный методом горячего прессования (HPSiC).....	32
1.4.8 Карбид кремния, полученный методом горячего изостатического прессования (HIPSiC).....	33
1.5 Способы повышения механических свойств карбидкремниевой	

	керамики.....	33
1.6	Армирование SiC керамики.....	34
1.6.1	Армирование SiC керамики волокнами карбида кремния.....	40
1.6.2	Армирование SiC керамики нитевидными кристаллами карбида кремния.....	45
1.7	Спекающие добавки для получения карбидкремниевой керамики	47
1.8	Области применения керамики на основе карбида кремния.....	49
1.9	Выводы по обзору литературы.....	55
ГЛАВА 2 Материалы и методы исследования.....		57
2.1	Методика эксперимента.....	57
2.1.1	Определение размера частиц методом лазерной гранулометрии...	57
2.1.2	Смещение исходных компонентов.....	57
2.1.3	Дифференциально-термический анализ (ДТА) и масс-спектрометрический анализ.....	58
2.1.4	Дилатометрия.....	59
2.1.5	Формование методом горячего шликерного литья.....	60
2.1.6	Обжиг методом горячего прессования.....	61
2.1.7	Рентгенофазовый анализ (РФА).....	63
2.1.8	Пробоподготовка керамических образцов.....	63
2.1.9	Измерение плотности керамических образцов.....	64
2.1.10	Измерение прочности при изгибе.....	65
2.1.11	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	66
2.1.12	Измерение микротвердости по Виккерсу.....	67
2.1.13	Измерение микротвердости волокон SiC _f	68
2.1.14	Измерение прочности при растяжении волокон SiC _f	69
2.1.15	Измерение содержания кислорода методом восстановительного плавления образца в графитовом тигле.....	69
2.1.16	Измерение коэффициента трения.....	69

2.2	Исходные компоненты.....	70
2.2.1	Порошки карбида кремния (Saint Gobain, Франция).....	72
2.2.2	Порошки карбида кремния марки М5 (ОАО Волжский абразивный завод, Россия, г. Волжский).....	73
2.2.3	Порошки карбида кремния СВС (ИСМАН, Россия, г. Черноголовка).....	74
2.2.4	Спекающая добавка YAG	76
2.2.5	Спекающая добавка $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5).....	78
2.2.6	Волокна карбида кремния, полученные силицированием углеродной ткани парами SiO, и их физико-химические и механические свойства.....	79
2.2.6.1	Содержание кислорода в волокнах SiC _f	83
2.2.6.2	Микротвердость и модуль упругости волокон SiC _f , полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO.....	84
2.2.6.3	Измерение прочности волокон SiC _f при растяжении.....	87
ГЛАВА 3 Исследование взаимодействия спекающих добавок с SiC.....		89
3.1	Исследование взаимодействия добавки YAG с SiC.....	93
3.2	Исследование взаимодействия добавки смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) с SiC.....	96
ГЛАВА 4 Получение керамики на основе SiC.....		101
4.1	Керамика на основе шихты SiC (Saint Gobain), полученная методом свободного спекания с использованием горячего шликерного литья.....	101
4.2	Получение керамики на основе SiC методом горячего прессования.....	104
ГЛАВА 5 Получение армированных композиционных материалов на основе SiC и изучение их свойств.....		107
5.1	Получение композитов SiC/SiC _f	107

5.2	Свойства полученных керамических композитов SiC/SiC _f	110
5.2.1	Прочность при изгибе керамических композитов SiC/SiC _f	110
5.2.2	Плотность керамических композитов SiC/SiC _f	112
5.2.3	Микроструктура керамических композитов SiC/SiC _f	113
5.2.4	Термический коэффициент линейного расширения керамических композитов SiC/SiC _f	114
5.2.5	Критический коэффициент интенсивности напряжений керамических композитов SiC/SiC _f	116
5.2.6	Коэффициент трения керамических композитов SiC/SiC _f	120
	Заключение.....	120
	Список литературы.....	123
	Приложение А.....	138

Сокращения и обозначения

КМ - композиционный материал

ККМ - керамический композиционный материал

M5 – марка порошка карбида кремния (ОАО Волжский абразивный завод)

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ГШЛ – горячее шликерное литье

ВТС – временная технологическая связка

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения

Hi-Nicalon Type S, Tyranno SA3, Sylramic, Sylramic iBN – марки волокон SiC;

«Saint-Gobain», «Exolon-ESK», «Elektroschmelzwerk» – мировые производители порошка карбида кремния;

SiC_f - волокна карбида кремния

SiC_w – нитевидные кристаллы карбида кремния

YAG – иттрий-алюминиевый гранат

PCS – поликарбосилан

PuC – пиролитический углерод

MI (Melt Infiltration) – инфильтрация расплава

LPSSiC – карбид кремния, полученный жидкофазным спеканием

CSiC – карбид кремния на керамической связке

RSiC – рекристаллизованный карбид кремния

SiSiC – карбид кремния, полученный методом силицирования

HPSiC – карбид кремния, полученный горячим прессованием

HIPSiC – карбид кремния, полученный горячим изостатическим прессованием

SPS – искровое плазменное спекание

HP (ГП) (Hot Pressing) – горячее прессование

NITE (Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic Phase) – технология, включающая в себя использование каркаса из волокон и матрицы SiC, образованную инфильтрацией наночастиц карбида кремния

PIP – Polymer Impregnation and Pyrolysis – технология силицирования графита с применением кремний-органических соединений

CVI – Chemical Vapor Infiltration – химическая паровая инфильтрация

CVD – Chemical vapor deposition – химическое осаждение из паровой фазы

SHS – Self-Propagating High-Temperature Synthesis

VCS – Volume Combustion Synthesis – объемное горение

Введение

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

Карбид кремния – это перспективный материал, обладающий высокими физико-химическими и механическими характеристиками, такими как высокая прочность при изгибе и твердость по Виккерсу, низкая плотность и коэффициент линейного термического расширения, а также устойчивость к воздействию расплавов солей и кислот. Благодаря высокому уровню свойств, карбид кремния находит применение в химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли, в машиностроении, авиации, а также в качестве режущего инструмента, абразивов, нагревателей и высокотемпературных тиглей.

Диссертационная работа посвящена получению композиционной керамики на основе карбида кремния, армированной волокнами SiC_f , полученными силицированием углеродной ткани парами SiO .

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

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

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

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

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

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

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

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

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

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

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

✓ Установлены зависимости физико-химических и механических свойств неармированных образцов SiC керамики от дисперсности и морфологии частиц порошков исходного карбида кремния, полученного разными методами (Saint Gobain, СВС, М5 ВА3) и содержания спекающих добавок (YAG , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5)). Показано, что для получения плотной карбидкремниевой керамики методом горячего прессования из разных порошков карбида кремния - СВС, с размером частиц 100-400 нм, М5 ВА3, с размером частиц 3-5 мкм, содержание спекающих добавок (YAG , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5)) составляет 10 мас.%; сферическая форма и малый размер (100-400 нм) частиц СВС порошка карбида кремния способствуют получению керамики с высоким уровнем механических свойств (прочность при изгибе 390 ± 22 МПа).

Практическая значимость работы состоит в том, что:

1. Разработан оригинальный способ получения керамики на основе карбида кремния, армированной волокнами карбида кремния, полученными силицированием углеродной ткани парами SiO, методом горячего прессования в защитной атмосфере аргона при температуре 1850°C с выдержкой 30 минут.
2. Установлено, что наиболее высокий уровень механических характеристик композиционной керамики получен методом горячего прессования из порошков карбида кремния, полученных методом СВС, с размером частиц 100-400 нм, при участии добавки YAG (10 мас.%), с содержанием армирующего компонента в виде волокон карбида кремния, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO, 10 мас.% (прочность при изгибе 633±33 МПа, плотность 3,2±0,01 г/см³), который позволяет рекомендовать полученную композиционную керамику для изготовления деталей, работающих в сложных эксплуатационных условиях (широкий интервал температур, агрессивная среда, механические и ударные нагрузки).
3. Установлены технологические параметры получения керамики на основе карбида кремния, армированной волокнами SiC, полученными с помощью метода силицирования углеродной ткани парами SiO. Получены патенты RU 2718682 С2 «Способ изготовления керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния» приоритет 12.09.2018, RU 2744543 «Способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния» приоритет 15.09.2020, подана заявка «Способ получения композиционного материала с керамической матрицей и послойной укладкой армирующего компонента в виде ткани карбида кремния» (регистрационный №2020134050).

На защиту выносятся:

- 1) Результаты исследования состава и свойств волокон SiC_f, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO (фазовый анализ, содержание кислорода, микротвердость, прочность при растяжении, модуль упругости);

2) Результаты исследования влияния дисперсности и морфологии исходных порошков карбида кремния (Saint Gobain, СВС (ИСМАН), М5 (ВАЗ)) на механические свойства (прочность при изгибе) керамики, полученной методом горячего прессования;

3) Результаты исследования взаимодействия между карбидом кремния и спекающими добавками (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5));

4) Результаты исследования микроструктуры, физико-химических и механических свойств керамических материалов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f (0-10 мас.%), полученных силицированием углеродной ткани парами SiO , в системе $SiC-SiC_f$ -Д (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)), с содержанием спекающей добавки 10 мас.%, полученных методом горячего прессования.

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

Апробация работы и публикации.

Материалы диссертационной работы доложены на конференциях: Второй междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Сочи, 2016 г.); Третий междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2017 г.); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2018 г.); 11-я Международная конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», (Москва, Троицк, 2018 г.); III Международная научная конференция «Наука будущего», (Сочи, 2019 г.); XXI Менделеевский съезд по общей и

прикладной химии, (Санкт-Петербург, 2019 г.); Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2019 г.); XVI Международная научная конференция “Молодежь в науке 2019”, (г. Минск, 2019 г.); VI Международная конференция по химии и химической технологии, (Ереван, 2019 г.), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», (г. Москва, 2020 г.), Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, (Москва, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020 гг.), Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», (Москва, 2020).

Основное содержание работы отражено в 25 научных публикациях, 8 из которых находятся в списке журналов, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ.

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

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

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

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

ГЛАВА 1 Обзор литературы

1.1 Общие представления о карбиде кремния

Карбид кремния и материалы на его основе известны человечеству более 100 лет. Впервые карбид кремния обнаружен Йёнсом Якобом Берцелиусом в 1824 году, и позднее использовался в экспериментах Шутценбергера и Деспретса (1849), Марседена (1880), Колсона (1882) [1]. Однако первым, кто осознал значение карбида кремния, как твердого материала, был Эдвард Гудрич Ачесон в 1891 году. Первоначально, Ачесон преследовал иные цели: он хотел получить алмазы путем перекристаллизации графита в расплаве из силиката алюминия, в то время, когда химия высокого давления и высокой температуры была неизвестна. Его усилия оказались тщетными, однако, он был вознагражден открытием гораздо более универсального материала - карбид кремния. Полагая, что это соединение углерода и корунда, он назвал полученное вещество «карборунд», а химическую формулу описал как SiC [2].

В 1893 году Фердинандом Фредериком Анри Муассаном обнаружен блестящий минерал в виде небольшого включения в метеорит Каньон Дьявола в Аризоне (Canyon Diablo Crater), а также еще в некоторых небольших месторождениях. Муассан решил, что это алмазы, однако дальнейшие исследования кристаллической решетки показали, что основным компонентом является кремний. Позднее, в 1905 году, находка была названа в честь ученого – муассанит. Внеземные проявления карбида кремния случались гораздо реже [3]. Его нахождение в межзвездном пространстве было показано спектральными измерениями, а также, он также был обнаружен в образцах лунного камня.

В наши дни основное промышленное получение порошка карбида кремния проводится по классическому методу Ачесона. Процесс протекает в электрических печах при температуре 1600–2500°C, и представляет собой

взаимодействие особо чистого кварца ($\geq 99,5\% \text{ SiO}_2$) и нефтяного кокса согласно реакции (1). Полученные кристаллы SiC измельчают и очищают от примесей.



Согласно статистике, мировое производство порошка карбида кремния составляет 1,1 млн. т/год. Масштабное производство карбида кремния имеется в Китае, Украине, России. На европейском рынке производства лидером является крупнейшая компания «Saint-Gobain» (Франция). За ней следуют две объединившиеся компании «Exolon-ESK» (США) и «Elektroschmelzwerk» (ФРГ). На территории Российской Федерации основной компанией, специализирующейся на производстве карбида кремния, является ОАО «Волжский абразивный завод» (Волгоградская обл., г. Волжский).

Материалы на основе карбида кремния обладают совокупностью физико-механических свойств, таких как высокая прочность, твердость, стойкость к воздействию кислот и щелочей. Карбидкремниевые материалы все чаще используются в качестве огнеупорных материалов, структурных компонентов в машиностроении, и оказались весьма успешными для использования в условиях повышенных истирающих воздействий и высоких температур [4-7]. Новые направления применения открывают возможность использования наноразмерного карбида кремния (размер частиц менее 100 нм), и субмикронного (размер зерна менее 1 мкм). Такое производство является малотоннажным и составляет около 1% от мирового рынка [2, 6].

1.2 Структура и свойства карбида кремния

Карбид кремния является одним из наиболее ярких представителей политипных соединений - неорганическим бинарным соединением кремния и углерода. Кремний и атомы углерода расположены в периодической таблице в одном столбце, и оба элемента образуют четыре эквивалентные sp^3 -гибридные σ -связи и тетраэдрическую пространственную конфигурацию, угол между

которыми составляет 109, идентичный структуре алмаза (рис. 1). Однако существенным различием между карбидом кремния и алмазом является высокая температурная стойкость и твердость.

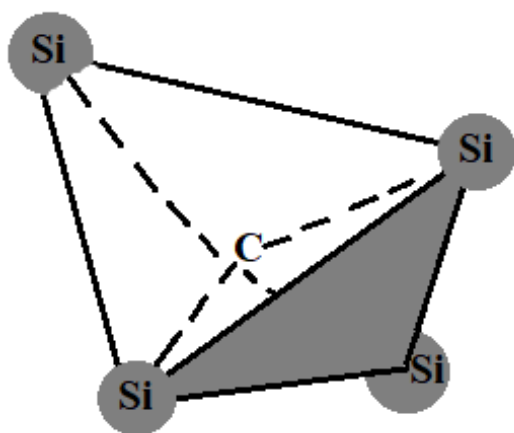


Рисунок 1 – Тетраэдрическая координация атома углерода четырьмя соседними атомами

Разница значений электроотрицательности атомов С и Si ($2,5-1,8=0,7$) указывает на то, что тип связи в соединении SiC преимущественно ковалентный, и лишь на 10% ионный. Прочность связи составляет около 300 кДж/моль, в то время, как прочность связи в алмазе составляет 356 кДж/моль [8].

Впервые политипизм в монокристаллах SiC был обнаружен в 1912 году Баумгауэром. Карбид кремния существует в нескольких

модификациях, являющихся полиморфными [9]. На сегодняшний день, по информации из разных источников, известно от 150 до 200 модификаций кристаллической структуры карбида кремния [10, 11]. Все политипы состоят из закрытых слоев атомов углерода (C) и кремния (Si), где атомы C расположены над центрами треугольников Si и под атомами Si, расположенных в следующем слое. Расстояние между соседними атомами кремния и углерода составляет приблизительно 0,307 нм для всех политипов. Период повторения таких слоев варьируется от десятков ангстрем до десятка нанометров. Атом углерода помещен в центр тетраэдра, образованного четырьмя атомами Si. В таком случае, расстояние между атомом C и атомом Si одинаково и приблизительно равно 0,189 нм, а расстояние между атомами углерода составляет приблизительно 0,307 нм [8]. Расстояние между двумя плоскостями кремния приблизительно равно 0,252 нм. В результате происходит формирование ряда индивидуальных модификаций – гексагональной, тригональной и кубической, которые и являются политипами, и различаются электрофизическими параметрами.

Несмотря на множество политипов, практическое значение имеют, как правило, не все. Рамсделл (L.S. Ramsdell) [11] ввел обозначение различных политипов карбида кремния. Существуют следующие политипы карбида кремния: 3С, 2Н, 4Н, 6Н, 8Н, 9R, 10Н, 14Н, 15R, 19R, 20Н, 21Н и 24R. Согласно данному обозначению, число указывает на количество слоев, буква на сингонию. На рисунке 2 показаны основные модификации карбида кремния [9].

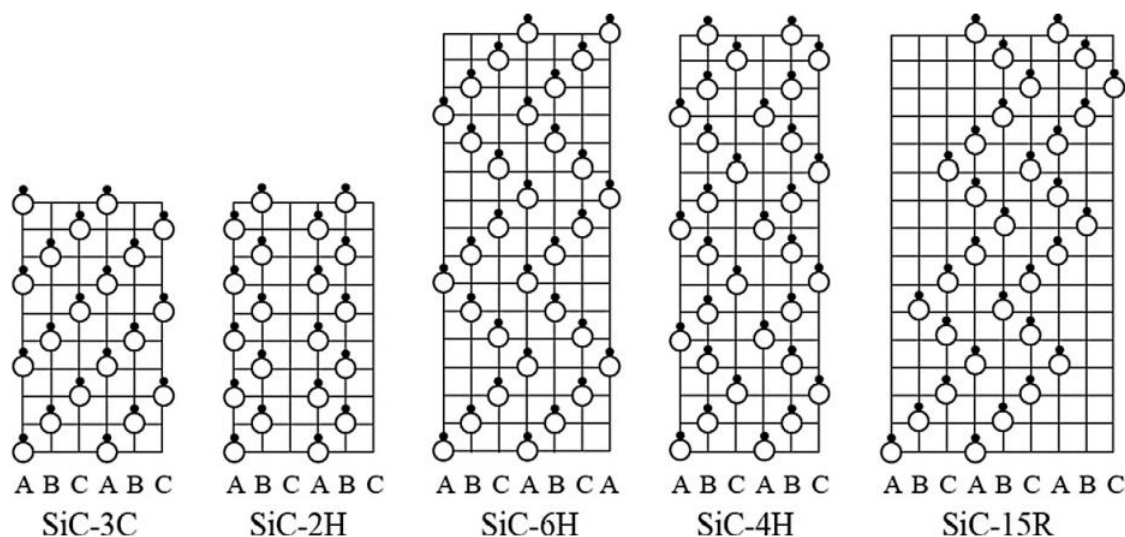


Рисунок 2 – Элементарные ячейки основных политипов SiC [9]

3C-SiC (или β -SiC) традиционно является «низкотемпературной модификацией», и имеет структуру, схожую со структурой алмаза. В данной кристаллической структуре Si и C занимают позиции, как в кубической решетке. Кубическая форма карбида кремния является метастабильной при комнатной температуре, и, первоначально формируется при производстве SiC из диоксида кремния и углерода. При повышении температуры свыше 2000°C, карбид кремния из фазы β переходит в одну или несколько фаз α . К α -SiC относят гексагональную (nH-SiC) и ромбоэдрическую (nR-SiC) модификации - так называемые бислои n-SiC, состоящие из Si и C элементарной ячейки [12]. Самым нестабильным считается политип 2H.

Механизм формирования различных политипов зависит от множества факторов – температура, окружающая газовая атмосфера и кинетические процессы роста кристаллов карбида кремния. Так же, нет никаких сомнений в том, что и примеси играют важную роль в формировании политипов.

Политипные формы карбида кремния, вследствие различной структуры, обладают отличными друг от друга свойствами, в частности электрофизическими (ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда), оптическими (коэффициенты поглощения, преломления) и химическими (скорость окисления, диффузии примесей) [1].

Карбид кремния зарекомендовал себя как материал, обладающий свойствами, такими как высокая температура плавления, термическая и химическая стабильность. При комнатной температуре карбид кремния не взаимодействует с минеральными солями и их смесями, кислотами и растворами щелочей, однако, при нагревании вступает в реакцию с некоторыми соединениями. Например, при нагревании до 250-300°C с фосфорной кислотой (H_3PO_4), при 600°C с хлором. Окисление керамики на основе карбида кремния происходит при температуре 1650°C, что объясняет широкое использование изделий на его основе в окислительных средах. Все дело в том, что на поверхности изделия из SiC образуется слой из SiO_2 , который замедляет процесс окисления [5].

Так же, материалы на основе карбида кремния обладают полупроводниковыми свойствами, что позволяет использовать их в электронике, микроэлектронике, оптике и др.

Как показано на диаграмме состояния на рисунке 3, карбид кремния является единственной бинарной фазой в системе Si-C с составом 50 ат.% Si, 50 ат.% C. В замкнутой системе при общем давлении 1 бар карбид кремния плавится инконгруэтно при $2545 \pm 40^\circ C$ образуя графит и богатый кремнием расплав. Это самая высокая температура, при которой формируются кристаллы карбида кремния. В открытой системе данное соединение не имеет точки плавления и при

$T \approx 2300^\circ\text{C}$ карбид кремния начинает разлагаться с образованием газообразного кремния и остатка графита.

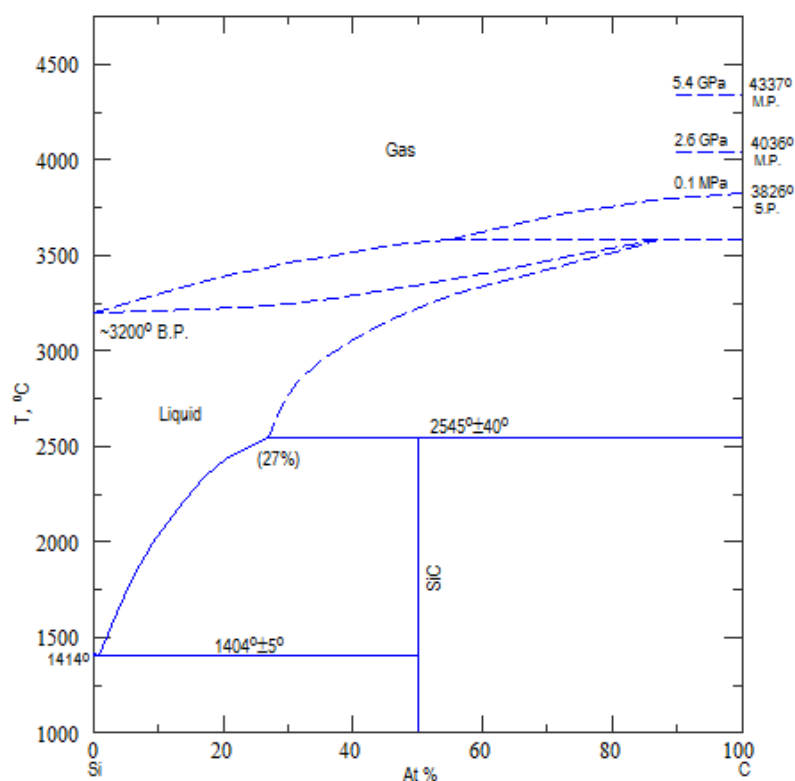


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы кремний-углерод [13]

1.3 Методы получения SiC

1.3.1 Метод Ачесона

Способ получения SiC, предложенный и запатентованный Эдвардом Гудричем Ачесоном в 1891 году, позволил наладить крупнотоннажное производство порошка карбида кремния [14]. Метод основан на явлении сублимации, другими словами, процессе испарения и конденсации синтезируемого материала. Данный способ синтеза продолжают использовать и в настоящее время, однако, существует множество модификаций классического метода [15, 16], но, по существу, он не претерпел серьезных изменений. Согласно

данному методу, к высокочистому кварцевому песку (99,5% SiO_2) добавляют малозольный или нефтяной кокс, и поваренную соль, от количества которой зависит разновидность – черный или зеленый – поликристаллического карбида кремния на выходе. В черном карбиде кремния, как правило, наблюдается большее количество свободного углерода, а в зеленом – свободного кремния. Соответственно, зеленый карбид кремния считается более чистым, чем черный. Сырье должно иметь максимальный размер зерна 10 мм. В дополнение к реагентам, иногда добавляют опилки – это способствует увеличению пористости смеси и облегчает улетучивание образовавшегося монооксида углерода. Процесс протекает в интервале температур 1600-2600°C. Термообработку проводят, пропуская ток порядка 100 кА через угольные электроды и сердечник в течение 40 часов. Таким образом, абразивный и огнеупорный карбид кремния изготавливается в промышленности согласно представленной схеме (рис. 4) [16].

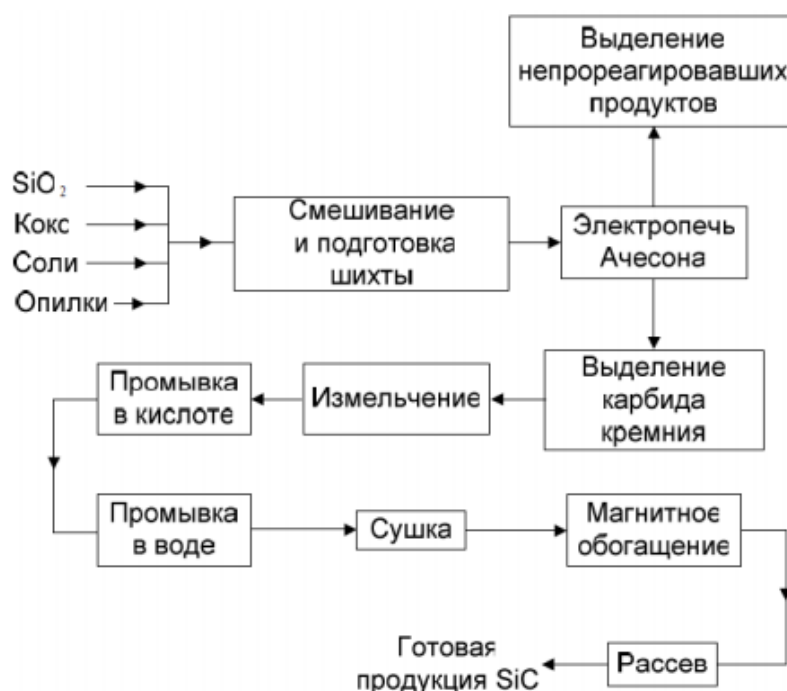


Рисунок 4 – Технологическая схема получения порошков карбида кремния методом Ачесона

Печи имеют длину до 25 м, ширину 4 м и высоту 4 м, потребляют до 5000 кВА и работают около 130 часов. Печь имеет прямоугольное поперечное сечение

и состоит из двух графитовых электродов на конце, и две подвижные боковые стенки, назначение которых заключается в сохранении смеси сырья [1]. После выключения печи дают остыть в течение нескольких дней. Затем снимают боковые стенки и удаляют непрореагировавшую смесь.

Такой способ синтеза карборунда достаточно прост, не требует существенных затрат, и позволяет получить большое количество конечного синтезируемого порошка.

Особенность строения печи Ачесона приводит к неравномерности прогрева, т.е. слои, расположенные ближе к периферии, имеют более низкую температуру, чем те, что находятся ближе к центру – здесь температура достигает и 2600°C. В связи с этим, реакция восстановления-карбонизация происходит не до конца в зоне периферии. От этого содержание чистых и крупных кристаллов карбида кремния в конечном продукте около 15%, вместо заявленных теоретически 67% [17]. Фрагменты образца карбида кремния, которые прореагировали до конца (тонкокристаллическая внешняя зона, так называемая «аморфная зона»), перемалывается с целью уменьшения в размерах (например, в щековой дробилке), и загружается снова в печь, с добавлением кокса и кварцевого песка [1].

Таким образом, к недостаткам метода можно отнести:

1. Большое количество вредных выбросов в окружающую среду;
2. Неконтролируемое присутствие примесей и структурных дефектов в конечном продукте, что ограничивает использование полученных данным методом порошков в некоторых отраслях, требующих чистоту исходного материала, например, в оптике и в качестве подложек для полупроводниковых приборов;
3. Неизбежный перерасход электроэнергии;
4. Малый выход чистого конечного продукта;
5. Существенный износ деталей печи, требующий постоянной замены деталей, как например теплоизоляция печи насыщается продуктами в ходе восстановления, и постепенно снижает свои свойства;

6. Длительность процесса синтеза (может достигать 30-40 часов).

В настоящее время продолжают попытки модернизации данного метода получения порошков карбида кремния методом равноценной замены исходных компонентов с целью оптимизации процесса. Так авторы статей [18-20] предлагают заменить исходный компонент в виде кварцевого песка (SiO_2) на отходы рисового производства с целью снижения затрат. Так же, в статьях [21, 22] описаны некоторые возможные компоненты (сахар, стекло, кокосовая скорлупа), содержащие кремний или углерод, использованные для синтеза порошка SiC . Авторами работы [16] предлагается принципиально новая технология производства порошка SiC , отличительной особенностью которой является предварительная подготовка исходных порошков кремния и сажи с использованием механически активируемого синтеза (МАС-процесса).

1.3.2 Получение монокристаллического карбида кремния методами Лели и ЛЭТИ

Интерес к карбиду кремния усилился в начале 50-х годов, когда Дж. Лели предложил сублимационный метод получения кристаллов карбида кремния [22]. Этот метод подходит для получения полупроводниковых монокристаллов карбида кремния и заключается в испарении поликристаллического SiC при температуре 2500-2600°C с последующей конденсацией на случайных зародышах. В 70-е – начале 80-х годов изучение свойств SiC продолжалось всего несколькими исследовательскими группами, в основном в СССР. В 1970 году Ю.А. Водаковым и Е.И. Моховым был предложен сублимационный сэндвич-метод выращивания эпитаксиальных слоев SiC , согласно которому процесс шел при сближении источника паров и подложки [23]. До начала 80-х годов метод Лели был единственным промышленным методом получения кристаллов для полупроводниковой промышленности. Недостатком данного метода является большое количество зародышей, что приводит к избытку мелких кристаллов, и как следствие, образование друз. Использование затравок позволяет не только

снизить возникновение этих недостатков, но и произвести выращивание монокристаллов большого размера [24].

В 1979 году В.Ф. Цветковым и Ю.М. Таировым предложен метод, который носит название модифицированный метод Лели (метод физического транспорта паров) [25]. Суть метода заключается в конденсации пересыщенного пара, возникающего при сублимации синтезированного карбида кремния на монокристаллическую затравку. Сублимационный рост определяется рядом факторов, однако, важнейшими является конструкция самого тигля и распределение температуры в нем, так как кристаллы стремятся расти вдоль изотерм. Поликристаллический карбид кремния (шихта) находится в зоне высоких температур 1800-2600°C. Пары поступают к более холодному кристаллу-затравке, на поверхности которого, благодаря пересыщению, происходит кристаллизация. Размер кристалла можно увеличивать постепенно за счет многократного бокового разрастания. В отличие от метода Лели, где требуются минимальные градиенты температуры, в данном случае они достигают значений 20-30 град/см. Нагреватель может быть резистивным из графита, либо используется нагрев токами высокой частоты [26].

1.3.3 Метод золь-гель

Метод золь-гель получил широкое распространение в конце 1970-х и начале 1980-х годов, когда многие исследователи искали новые низкотемпературные методы получения оксидной керамики, такой как диоксид циркония, оксид алюминия, диоксид кремния и диоксид титана в полностью плотной монокристаллической форме [27].

Основным преимуществом использования метода золь-гель синтеза является возможность получения высокочистого продукта с однородной микроструктурой. Такой результат невозможно достичь, используя традиционные методы обработки – это связано с высокой температурой плавления, испарением и кристаллизацией. Кроме того, использование золь-гель метода особенно

эффективно для синтеза наноразмерных порошков. Так же, следует отметить, что золь-гель метод адаптируется к производству пленок и волокон [28].

Золь-гель процесс включает в себя две основные стадии: гидролиз и поликонденсацию. Первая стадия начинается с приготовления кварцевого стекла посредством смешивания соответствующего алкоксида в виде исходного компонента, воды и взаимного растворителя с образованием раствора. Гидролиз приводит к образованию силанольных групп (SiOH), впоследствии конденсируемых с образованием силоксановых связей (SiOSi). Силикагель, образованный этим способом, приводит к жесткой, взаимосвязанной трехмерной сети, состоящей из полимерных цепей [29, 30]. Удаление растворителя происходит посредством сушки. Вследствие данного процесса происходит усадка и уплотнение, образуется ксерогель. Эта фаза обработки сильно влияет на микроструктуру конечного компонента.

Данный метод получения порошков SiC довольно дорогостоящий по сравнению с другими методами, особенно с методом Ачесона, и не подходит для промышленного применения. Кроме того, частицы, из которых состоят порошки, полученные с помощью метода золь-гель, являются пористыми по своей природе в виду выделения газов в ходе карбонизации и карботермического восстановления геля [30].

1.3.4 Плазмохимический синтез карбида кремния

Плазмохимический синтез является наиболее распространенным методом получения высокодисперсных порошков. Метод реализуется с помощью применения низкотемпературной плазмы, генерируемой в процессе разрядов разных типов (дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного). Частицы, полученные данным методом, чаще всего представляют собой монокристаллы размерами от 10 до 200 нм. Процесс характеризуется высокой скоростью зародышеобразования твердой фазы при малых скоростях роста. Также, метод обладает высокой производительностью. При высокой температуре

плазмы все исходные вещества переходят в газообразное ионизированное состояние. Наличие ионов приводит к большим скоростям взаимодействия и короткому времени реакций.

Авторами статьи [31] исследованы возможности получения нанодисперсных порошков карбида кремния в плазмохимических процессах при водородном восстановлении тетрахлорида кремния с углеводородом при использовании аргоновой электродуговой и азотной микроволновой плазмы. Получены однофазные порошки кубической модификации с размером частиц 21–120 нм.

Разновидностью плазмохимического синтеза является газофазный синтез с использованием нагрева реакционной смеси. При использовании данного метода исключается загрязнение смеси и возможен контроль процесса, в том числе, контроль гомогенного образования зародышеобразования [32].

В работе [33] был описан способ получения нанокристаллических порошков Si, Si₃N₄ и SiC с помощью лазерного синтеза. Порошки получали пиролизом газообразного силана (SiH₄) с использованием CO₂-лазера. Таким образом, частицы порошка карбида кремния имели размерность 18-26 нм. В ходе эксперимента было показано, что зерна нанопорошков, полученные с помощью лазерного нагрева, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам.

Недостатком метода является низкая селективность процесса (т.е. широкое распределение частиц по размерам). Получить наночастицы требуемой стехиометрии возможно с помощью дополнительного кратковременного обжига в контролируемой газообразной среде.

1.3.5 Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD)

Химическое осаждение из паровой фазы (Chemical vapor deposition – CVD) – химическая реакция образования карбида кремния из газообразных агентов. С помощью данного метода возможно получить не только пленочные структуры, но

и покрытия на зернистых материалах, а также наностержки и волокна. В методе CVD обычно используют силан и углеводороды в качестве исходных реагентов, а в качестве газа-носителя – водород. Процессы химического осаждения проводят при обычном или пониженном давлении. Для активации процесса используют один из наиболее известных методов: термический, фотохимический (лазерный), плазменный [34].

В работе [35] при температуре 1100°C получены равноосные, квазисферические и агломерированные частицы SiC в системе SiH₄-C₂H₂ в атмосфере азота. Средний размер частиц порошка составляет 0,1–0,2 мкм, максимальный размер агломерата составляет около 0,3 мкм.

С помощью технологии CVD возможно получение пленочных структур, однако, получение порошков затруднено невозможностью получения гомогенных структур.

1.3.6 Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

Порошки карбида кремния можно получить с помощью метода высокотемпературного синтеза (СВС). Метод был открыт в 1967 году российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [36]. Метод высокотемпературного синтеза подразделяют на два режима: послойного горения и объемного горения (VCS–volume combustion synthesis). Форма исходных компонентов может быть, как в виде порошка, так и в виде спрессованной таблетки. Инициирование процесса проводят с помощью подвода кратковременного теплового импульса (лазерный луч, электроискровой разряд и др.) с формированием волны горения, или используют равномерный нагрев для инициирования экзотермической реакции горения. Метод СВС представляет собой реакцию горения, в которой тепловыделение локализовано в слое, и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Температура волнового фронта обычно имеет довольно высокий уровень значений (2000-4000 К).

При реализации процесса объемного горения весь образец нагревают в контролируемом режиме, пока реакция не пройдет одновременно и равномерно по объему образца. Другими словами, этот режим называют режимом теплового взрыва, так как перед осуществлением процесса воспламенения необходимо прогреть образец [37].

Преимуществами метода являются:

- большая скорость протекания реакции;
- незначительные энергетические затраты;
- простота оборудования;
- высокая производительность;
- чистота конечного продукта.

1.4 Методы получения керамики на основе SiC

Карбидокремниевые материалы, в зависимости от способа их получения и технического назначения, могут быть пористыми и плотно спеченными [38, 39, 40]. Таким образом, к первой группе пористых материалов относятся:

- 1) керамически-связанный карбид кремния (CSiC),
- 2) рекристаллизованный карбид кремния (RSiC),
- 3) реакционносвязанный карбид кремния (RBSiC).

К плотно спеченным материалам относится керамика на основе карбида кремния, полученная методом:

- 1) реакционного спекания (силицирования) (SiSiC),
- 2) твердофазного спекания (SSiC),
- 3) жидкофазного спекания (LPSSiC),
- 4) горячего прессования (HPSiC).

1.4.1 Карбид кремния на керамической связке (CSiC)

Керамика, полученная согласно данному методу – это зерна SiC, связанные оксидной или нитридной фазой. Кажущаяся пористость таких материалов

достигает 20 об.% [41]. Исходными компонентами в керамически-связанном карбиде кремния обычно являются грубые фракции порошка SiC, глина и чистые оксиды, такие как SiO₂ и Al₂O₃ [42]. Отформованные заготовки обжигают при температуре около 1400°C в среде азота. Как правило, материалы, полученные данным методом, используют в качестве огнеупорного кирпича для футеровки печей, абразивных дисков.

1.4.2 Рекристаллизованный карбид кремния (RSiC)

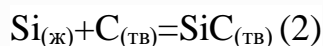
Рекристаллизованный карбид кремния представляет собой пористый материал, полученный посредством спекания грубых частиц порошка SiC при температуре свыше 2100°C в вакууме. Крупные зерна порошка SiC имеют в среднем размер зерна около 25 мкм, более мелкие зерна от субмикронных до 10 мкм, массовое соотношение крупнозернистых и мелкозернистых фракций обычно составляет 70:30 [43].

Спекание протекает по механизму испарение-конденсация. В ходе данного процесса не происходит усадки, что позволяет изготавливать детали с высокой точностью размеров, и избегать механической обработки. Конечный продукт – RSiC – имеет пористость около 20 об.%, плотность порядка 2,6 г/см³. Обычно, такой вид керамики используют в качестве нагревательных элементов в электрических печах сопротивления, способных работать при температуре до 1400°C [43].

1.4.3 Реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC)

Получение реакционно-связанного карбида кремния происходит посредством химического синтеза. Заготовка, состоящая из смеси частиц карбида кремния, углерода и углерод - содержащего связующего, формируется одним из известных способов (полусухое формование, шликерное литье, экструзия или литье под давлением) [2]. Далее пористые заготовки пропитывают

жидким кремнем при температуре около 1500-1650°C. Расчет необходимого кремния проводят согласно реакции (2)



Процесс реакционного спекания обеспечивает формирование контактов между зернами SiC, заполнение пор и образование непрерывного поликристаллического каркаса из SiC [44]. Содержание кремния различных марок может варьироваться от 5% до 20% [45].

Пористость полученных материалов составляет 20-30 об.% [46]. Достоинством материала является практически абсолютное отсутствие усадки, что позволяет получать изделия крупных размеров и сложных форм.

1.4.4 Карбид кремния, полученный методом силицирования (SiSiC)

Данный метод заключается в пропитке заранее отформованной углеродной заготовки расплавом жидкого кремния. В результате процесса в силицированной заготовке присутствует некоторое количество углерода, что снижает механические характеристики полученной керамики, однако, фрикционные свойства возрастают [47].

Достоинством метода является возможность получения крупногабаритных деталей различных геометрических размеров и форм. Основными областями применения таких материалов является машиностроение (торцовые уплотнения, подшипники скольжения), энергетические технологии (распылительные форсунки), химические технологии (футеровка, запорная арматура), термическая оснастка (нагреватели, экраны, чехлы термопар), ракетостроение (сопла), космическая и лазерная техника (отражатели и зеркала) и т.д.

1.4.5 Карбид кремния, полученный твердофазным спеканием (SSiC)

Движущей силой при твердофазном спекании является снижение поверхностной энергии частиц. Спекание согласно данному методу происходит в несколько этапов. На первом этапе происходит сближение частиц с целью

увеличения диффузионных контактов, сопровождаемое усадкой. На втором этапе открытая пористость переходит в закрытую, происходит ее уменьшение примерно до 10 об.%. Третий этап направлен на снижение закрытой пористости примерно до 3-5 об.% [48].

На микроструктуру материала влияют размер зерен, температура спекания и наличие (или его отсутствие) приложенного давления. Множество проведенных работ доказывают, что большой размер зерна SiC и неравномерно формованная заготовка препятствует уплотнению [49].

При твердофазном спекании рост зерен, обычно, преобладает над уплотнением, поэтому, согласно данному механизму, невозможно спечь керамику до значения плотности, близкого к теоретической, без применения спекающих добавок [50]. Единственным механизмом массопереноса является диффузия атомов в твердом состоянии. Уплотнение в поликристаллической керамике, как правило, происходит за счет диффузии на границе зерен и решеточной диффузии (вакансионный или межузельный механизм) от границ зерен в поры.

Ранее считалось, что провести спекание карбида кремния без приложения давления невозможно. Лишь в начале 1970-х годов стало возможным получать керамику спеканием без использования давления, с достижением плотности более 95% от теоретической. Это произошло во многом благодаря новаторской работе Прохазки [Prochazka] [50]. Он впервые получил материалы на основе β -SiC, а затем α -SiC с добавкой 2% бора и углерода без приложения давления. В процессе твердофазного спекания в решетке карбида кремния происходит замена кремния на бор, создание тем самым дефектной структуры, что приводит к увеличению объемной диффузии [48-51]. Происходит взаимодействие углерода с оксидной пленкой, образующейся на поверхности зерен SiC, восстанавливая ее (рис. 5) [52]. Повышенное содержание углерода способствует замедлению роста зерен SiC и получению микроструктуры с зернами округлой формы.

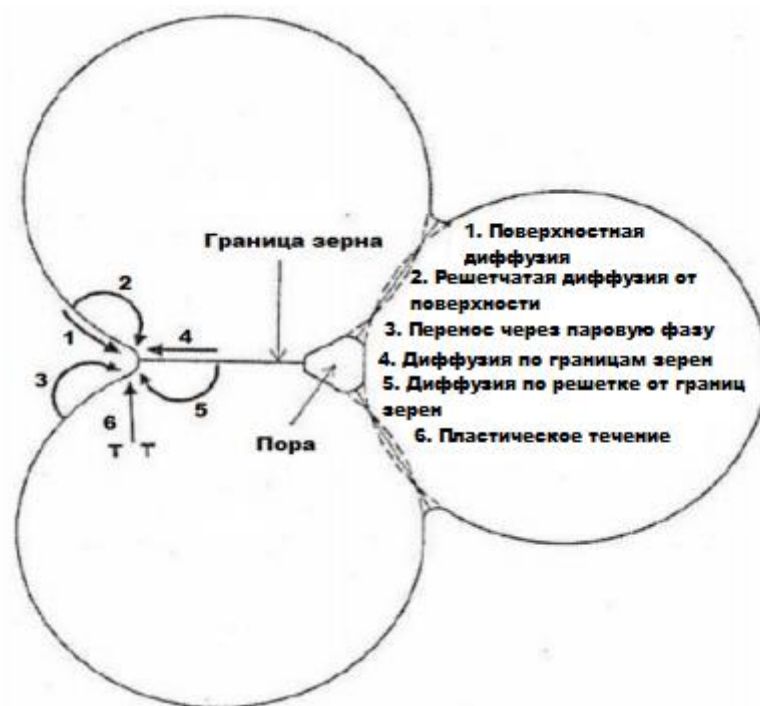


Рисунок 5 – Схематический механизм диффузионного массопереноса при спекании SSiC – материалов [52]

Кроме добавок бора и его соединений часто используют добавки алюминия и его соединений, и бериллия и его соединений [53, 54].

1.4.6 Карбид кремния, полученный методом жидкофазного спекания (LPSSiC)

Основным преимуществом жидкофазно-спекенного карбида кремния (LPSSiC) является возможность получения изделий различных геометрических форм и размеров без дополнительной механической обработки с большой производительностью [55].

Получить плотную заготовку без приложения внешнего давления можно спеканием в присутствии жидкой фазы. В качестве добавок, активирующих спекание, привлекательными являются соединения Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CaO , AlN . В результате протекания совокупности различных физико-химических процессов в ходе спекания, происходит образование специфической структуры

жидкофазно-спеченных материалов, которая представляет собой зерна SiC и межзеренную фазу, кристаллизующуюся при охлаждении [56].

Материалы на основе карбида кремния, полученные методом жидкофазного спекания, широко применяются в качестве футеровочных и бронематериалов, узлов трения, подшипников скольжения, и других деталей, и элементов, испытывающих длительные статические или кратковременные динамические напряжения. Для получения качественных материалов, обладающих высоким уровнем физико-химических свойств, необходимо использовать горячее прессование.

1.4.7 Карбид кремния, полученный методом горячего прессования (HPSiC)

Горячее прессование (ГП) – это процесс получения изделий посредством спекания порошковых масс при одновременном воздействии температуры и давления.

Карбид кремния в чистом виде не обладает достаточной пластичностью до температуры разложения, и, соответственно, для достижения значений плотности, близких к теоретическим, необходимо приложить большое давление и воздействие очень высоких температур (до 2300°C) [57]. В связи с этим, в шихту добавляют небольшое количество спекающих добавок. Образец предварительно формируют методом одноосного двухстороннего прессования, далее помещают в графитовую пресс-форму. Максимальное реализуемое давление при горячем прессовании составляет 50 МПа – это объясняется прочностью на сжатие графитовой пресс-формы [58].

Использование метода горячего прессования позволяет получать изделия невысокой пористости (до 5%) и высоких механических свойств. Однако из-за больших производственных расходов данный метод не используют в промышленных масштабах. Тем не менее, в настоящее время данный метод является наиболее подходящим для получения изделий с высокими механическими свойствами.

1.4.8 Карбид кремния, полученный методом горячего изостатического прессования (HIPSiC)

В процессе горячего изостатического прессования заготовка помещается в эластичную форму, при этом давление подается на заготовку через газ. Установки HIP, как правило, способны работать до температуры, не превышающей 2000°C и давления до 400 МПа. Плотность образцов может быть повышена с 97% (спекание без давления), до более чем 99% от теоретической плотности методом горячего изостатического прессования при температуре около 2000°C [59].

Преимуществом HIP является возможность получения изделий сложных форм, а также проведением объемного прессования в отличии от метода HP [60].

1.5 Способы повышения механических свойств карбидкремниевой керамики

Керамика на основе карбида кремния обладает высоким уровнем физико-химических свойств. Однако, для изделий, работающих в экстремальных условиях, предъявляются повышенные требования. Влияние высоких температур, повышенных истирающих напряжений и агрессивных сред требует от материала высокой прочности, твердости и стойкости к вязкому разрушению.

Стойкость материала к вязкому разрушению напрямую влияет на срок службы изделия, используемого в экстремальных условиях. Ввиду хрупкого разрушения матрицы, изделие на основе карбида кремния является уязвимым.

Существует несколько способов повлиять на вязкость разрушения материала. Одним из способов является создание армированной структуры материала. Армированную структуру можно достигнуть несколькими способами:

1. Введение в состав материала частиц нитрида кремния, определенного типа модификации - α -Si₃N₄;
2. Введение в состав материала частиц карбида кремния определенной модификации - β -SiC;

3. Введение в структуру материала нитевидных кристаллов – армирование нитевидными кристаллами;

4. Введение в структуру материала армирующих волокон – армирование волокнами.

Наиболее перспективными из перечисленных методов являются армирование керамической матрицы волокнистыми компонентами из карбида кремния, обладающими высоким уровнем свойств, имеющих сходные характеристики с матрицей по структуре и типу связи.

1.6 Армирование SiC керамики

В связи с развитием науки и техники резко возросла потребность в создании принципиально новых материалов, способных работать в экстремальных условиях и повышенных механических воздействиях. Такие материалы должны обладать стойкостью к температурам, низкой (или ее отсутствием) пористости, микротрещиноватости и другим различным особенностям термически и механически нагружаемого тела. Наличие пор в материале способствует снижению прочностных характеристик [61].

Перспективными являются керамические композиционные материалы (ККМ), или композиты. Композиционные материалы представляют собой гетерофазные системы из двух и более компонентов (фаз), с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента [62].

Важнейшим достоинством композитов является возможность создавать элементы конструкций, наиболее полно отражающие заданные свойства и условия работы конечного изделия. Многообразие армирующих компонентов и матричных материалов, а также схем армирования, позволяет регулировать свойства материала – прочность, жесткость, трещиностойкость, интервал рабочих температур с помощью подбора исходного состава компонентов и вариаций соотношения компонентов.

Керамические композиционные материалы – это материалы с принципиально новыми свойствами. Основой для композиционных материалов с высоким уровнем прочности при изгибе можно считать волокна, усы, вискеры (нитевидные кристаллы) некоторых окислов, нитридов, карбидов и других соединений, обладающих малой плотностью, высокой жесткостью и прочностью. Их вводят в объем матрицы с целью улучшения механических, теплофизических, магнитных и других свойств материала. В настоящее время традиционно использовавшиеся металлические волокна активно заменяются керамическими. Особенно актуальны термостойкие волокна.

Огромным преимуществом керамических композиционных материалов, обусловившим растущий интерес к ним и их широкое применение, является отличающийся от традиционных материалов механизм разрушения при воздействии нагрузок. Включение армирующих компонентов в керамическую матрицу обычно проводят с целью увеличения прочности материала, но важнее, для уменьшения хрупкости керамики [63]. Таким образом, армирующие компоненты имеют тенденцию к увеличению вязкости разрушения путем перенаправления путей трещины, или минимизации ее роста. Низкая скорость распространения трещин в таких материалах обеспечивает повышение надежности композитов и увеличения срока службы конечного изделия.

Гетерогенная структура волокнистого материала, различие в условиях нагружения армирующих волокон и матриц, наличие межфазной границы раздела затрудняют процесс роста трещин, приводящих к разрушению материала [62]. Обычно используются различные механизмы упрочнения [2, 62], которые имеют высокий потенциал для уменьшения растрескивания композитных материалов: образование микротрещин, преодоление трещин подкреплением металлической связки (например, TiC , TiB_2), а также преодоление трещин с помощью вытягивания волокон (рис. 6).

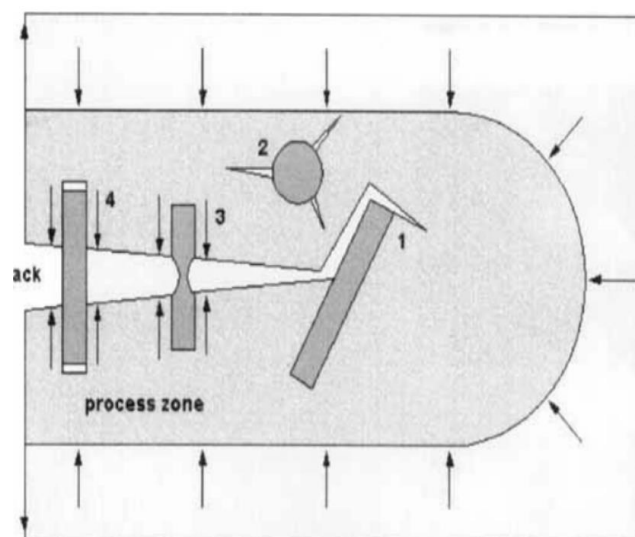


Рисунок 6 – Возможные механизмы упрочнения для керамики: 1 отклонение трещины, 2 образование микротрещины, 3 преодоление трещины с металлическими связками (например, TiB_2 , TiC), 4 вытягивание волокон [2]

Достаточно долгое время для создания композиционных материалов в качестве упрочнения использовали высокопрочную проволоку из стали, никеля, ниобия, молибдена, вольфрама и других металлов. Ввиду технологичности, возможности выпуска в промышленных масштабах и достаточно невысокой стоимости, такие проволоки широко использовались для создания композиционных материалов как с металлической, так и с керамической матрицей.

ККМ составляют конкуренцию таким часто используемым конструкционным материалам как алюминий, титан, сталь и др. Сфера использования керамических композиционных материалов необычайно широка и не перестает расширяться – ракетостроение, авиация, медицина, космонавтика, машиностроение и др. Обширно используются в изготовлении деталей двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей, сопел. Таким образом, материалы, которые ранее изготавливались только по специальному заказу военных ведомств, ныне внедрены в отрасли использования гражданской промышленности.

Стоимость композиционных материалов на порядок выше. Это обуславливается сложностью осуществления технологического процесса производства и ценой используемых компонентов. Однако следует заметить, что экономия при производстве сложных конструкций достигается за счет увеличения эффективности работы изделия, уменьшения технологических разъемов, количества деталей и сокращения числа сборочных операций [64].

Принципиальным вопросом создания композиционных материалов является возможность осуществлять контроль физико-механического взаимодействия на границе раздела матрица - армирующий компонент. Роль матрицы в армированной композиции заключается в обеспечении монолитности композита, фиксации формы изделия и взаимного расположения армирующих волокон, распределении действующих напряжений по объёму материала, обеспечивая равномерную нагрузку на волокно и её перераспределение при разрушении части волокон [65]. В качестве матрицы в керамическом композиционном материале могут выступать многие соединения. Часто используются матрицы на основе оксида алюминия, карбида кремния, карбида бора, нитрида кремния.

Для модифицирования керамики используют оксидные и неоксидные волокна. Органические полимерные волокнистые материалы не могут быть использованы при создании композитов благодаря температуре разложения ниже 500°C, стеклянные волокна с температурами плавления или размягчения ниже 700°C. Непрерывные керамические волокна представляют большой интерес в качестве армирующего компонента.

Возможными кандидатами для армирования керамических материалов также являются поликристаллические или аморфные неорганические волокна, или углеродные волокна. Термин «керамические волокна» обобщает все неметаллические неорганические волокна (оксидные или неоксидные), за исключением волокон, изготовленных путем затвердевания расплавов стекла [66].

В последние годы четкая разница между керамическими волокнами и стекловолокном стала несколько размытой, поскольку керамика, полученная с

помощью новых прекурсоров или золь-гелей, также может иметь аморфную (то есть «стекловидную») структуру, а процесс производства также может содержать обработку в расплаве. Таким образом, керамические волокна могут быть либо поликристаллическими, частично кристаллическими или аморфными, но выражение «стеклянные волокна» следует применять только к волокнам, которые получают путем отверждения типичных расплавов стекла на основе силикатных систем. Если эти расплавы производятся с использованием минералов, таких как базальт, волокна следует называть «минеральными волокнами» [66].

Для создания композитов в качестве армирующей фазы часто используют углеродные волокна, однако они подвергаются разложению в окислительной атмосфере при температуре выше 450°C, но стабильны в отсутствие окислительной атмосферы до температуры 2800°C. На рисунке 7 показана общая классификация волокон [67].

В промышленности используются многие оксидные волокна – оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония и др. Наиболее часто используемым является оксид алюминия (глинозем). Получение волокон оксида алюминия обычно осуществляется золь-гель методом. Так же, пользуются большим спросом волокна оксида алюминия в сочетании с SiO₂, так как оксид кремния оказывает замедляющее действие на рост зерен. Однако стоит заметить, что увеличение оксида кремния в волокне способствует понижению жесткости. Межатомные связи, от которых напрямую зависит ползучесть алюминия, в этом материале, являются ионными и ковалентными. Достижение температуры 1000°C провоцирует ползучесть [68].

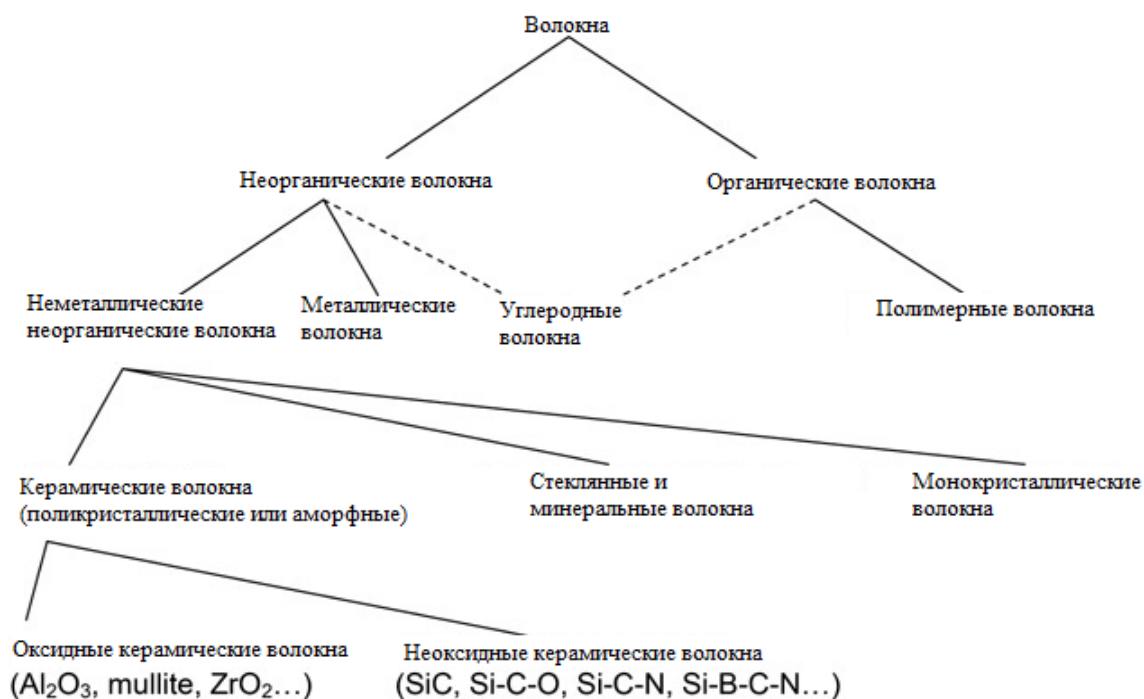


Рисунок 7 – Виды армирующих волокон [67]

Контроль ползучести оксида алюминия при повышении температуры осуществляют путем введения других фаз – муллита и диоксида циркония [69]. Такое решение позволяет препятствовать скольжению материала до 1100°C.

Оксидные волокна не поддаются окислению, однако по своей природе они являются нестабильными при высокотемпературном воздействии. Наличие ионной связи не препятствует движению структуры, и, как итог, происходит скольжение по границам зерен при достижении температуры от 1000°C. Это означает, что оксидные волокна обладают узким интервалом температур и не могут использоваться при температуре свыше 1000°C.

Неоксидные волокна имеют более широкий интервал рабочих температур, а также, высокий уровень механических и физико-химических свойств. К неоксидным волокнам относятся волокна карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора, нитрида бора и др.

С появлением композиционных материалов возникла возможность подбора свойств конечного изделия для конкретной области применения, в частности, изделия специального назначения, характеризующиеся повышенными механическими нагрузками, стойкостью к агрессивным средам (кислоты, щелочи) и высоким температурам.

В последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования по разработке композиционных материалов на основе неоксидных соединений – углерода, карбида и нитрида кремния и др., в которых указанные соединения могут являться как матрицей, так и армирующим наполнителем в виде непрерывных или дискретных волокон, усов, вискерсов, пластин (композиты состава C/C, C/SiC, SiC/SiC) [70]. Такие материалы отличаются высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью, малой плотностью, что позволяет более эффективно использовать ныне работающие детали и структуры, а также, существенно расширить границы их применения и использовать такие материалы в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, для изготовления элементов газовых турбин, дизельных двигателей, теплообменников, а также в триботехнике.

Авторами работы [70] в течение грядущего десятилетия описаны перспективы использования композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC, в особенности намечается разработка материалов для применения в качестве тормозных устройств в авиационной и авиакосмической технике.

1.6.1 Армирование SiC керамики волокнами карбида кремния

Интерес к волокнам SiC возник в связи с необходимостью создания высокопрочных высокомодульных волокон, которые могли бы быть использованы в качестве армирующего компонента для матриц различной природы. Привлекательность волокон SiC обусловлена комплексом свойств, которыми они обладают: высокая химическая и температурная стойкость,

прочность при растяжении и модуль упругости. Кроме того, волокна карбида кремния способны длительно работать в условиях агрессивных сред и высоких температур [71, 72].

Армированные карбидкремниевые материалы обладают высокой ударной вязкостью и прочностью – это делает их перспективными для применения в качестве деталей, в которых требуется стойкость к высоким температурам и коррозии, а также, к повышенным механическим нагрузкам. Волокна SiC очень гибкие, что позволяет создавать детали разнообразных геометрических форм различными методами получения.

За последние 10 лет в ходе создания материалов на основе карбида кремния, упрочненных волокнами SiC, использовали методы CVI (Chemical Vapor Infiltration), PIP (Polymer precursor Impregnation and Pyrolysis), MI (Melt Infiltration) и HP (Hot Pressing). Сейчас наилучшие результаты по свойствам SiC/SiC достигнуты методом NITE (Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic Phase), предложенным недавно в Японии. Суть метода заключается в пропитке ткани из жгутов волокон SiC наноразмерными порошками β -SiC в присутствии незначительного содержания Al_2O_3 , Y_2O_3 и SiO_2 , с последующим горячим прессованием при $T=1750-1800^\circ C$ и давлении 15-20 МПа [73].

Получение непрерывных волокон SiC в промышленности осуществляется сегодня с помощью двух методов: 1) химическое осаждение из газовой фазы (CVD) на нить-подложку; 2) пиролиз полимерных нитей на основе поликарбосилана (PCS).

Первые керамические волокна, которые стали использоваться в качестве армирующих, были волокна SiC, полученные методом химического газофазного осаждения (CVD). Их коммерциализация началось в середине 1960-х годов, когда было выявлено значительное снижение прочности с повышением температуры, и проведением реакций между борным волокном, используемым в качестве армирующего компонента, и металлами, являющихся матрицей. Появилась необходимость создания сложных композитных структур, способных выдержать

температуры свыше 1100°C. Несмотря на то, что метод CVD является одним из самых старых и дорогих методов получения керамических волокон, он по-прежнему широко используется для изготовления керамических моноволокон с диаметрами 75-140 мкм [74]. Суть метода заключается в газофазном осаждении карбида кремния из газовой смеси алкилсиланов (метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 и метилдихлорсилан CH_2SiCl_2 , иногда добавляют диметилхлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) и водорода на нагретую поверхность подложек в виде вольфрамовой (кern) или углеродной проволоки [75]. Карбид кремния осаждается на проволоку в поликристаллической форме, поверхность волокон гладкая. Присутствие шероховатости, обычно, свидетельствует о нарушении параметров процесса осаждения, что влечет к снижению прочностных характеристик [76].

Преимуществом SiC-углеродных волокон (по сравнению с SiC-вольфрамовыми) является способность сохранять свои свойства при высокотемпературных воздействиях. В виду того, что углеродоволоконная основа химически инертна, и не вступает во взаимодействие с SiC-оболочкой, такие волокна способны выдерживать длительное воздействие высоких температур. При использовании SiC-вольфрамовых волокон под действием высоких температур происходит диффузия углерода из оболочки SiC в вольфрамовую основу с образованием карбида вольфрама, что приводит к быстрой потере прочности SiC-волокон [77].

Керновое волокно на основе карбида кремния обычно используют в качестве армирующего компонента для создания металломатричного композита, гораздо реже для упрочнения керамики [78]. Для улучшения совместимости волокна и металлической матрицы, поверхность волокна SiC обогащают углеродом, углеродом с добавлением частиц кремния, либо не обогащают вовсе.

Согласно первому методу, волокна карбида кремния получают в промышленных масштабах специалисты фирмы Specialty Materials (SMI – ранее Textron (Avco) (США)), TISICS Ltd, (DERA, QinetiQ, Великобритания), FMW Composite Systems Inc. (США) [79]. Согласно литературным источникам, волокно

такого типа производится в количестве около 1000 тонн/год, однако в виду большого диаметра и худшей текстильной переработки, керновое волокно уступает бескерновому.

Тугоплавкое бескерновое волокно карбида кремния имеет высокую прочность при изгибе и термостойкость. Как правило, бескерновое волокно получают методом формования из поликарбосилана (PCS) с последующей температурной обработкой при температуре 1200-1700°C. Диаметр такого волокна составляет 8-30 мкм. На сегодняшний день производством бескернового волокна занимаются несколько торговых марок - Nicalon, Tyranno и Sylramic.

Карбидокремниевые композиты, армированные волокнами SiC (SiC_f/SiC - композиты), являются потенциальным ключевым материалом для многих конструкций и устройств в современных энергетических системах [80]. Привлекательность карбидокремниевых композитов происходит из-за их уникального сочетания факторов производительности – прочность при изгибе при воздействии высоких температур, устойчивость к радиационным повреждениям и химическая стабильность [81].

Карбидокремниевые композиты обычно включают в себя волокна SiC, матрицу SiC, и покрытие, часто называемое «межфазным» между волокнами и матрицей.

Волокно несет нагрузку, и матрица передает нагрузку через промежуточную фазу к волокнам после начала растрескивания матрицы [82]. На механические свойства композитов влияет множество факторов, однако ключевыми являются процессы, происходящие на границе волокно-матрица. Покрытие волокон защитным слоем (интерфазой) применяется в основном для углеродных волокон, с целью защиты их от окисления. Волокна SiC покрывают защитным слоем в том случае, когда при производстве композитов используют метод инфильтрации жидким расплавом кремния. Введение в композит интерфазы, промежуточного слоя между волокном и матрицей, позволяет контролировать данные процессы [83].

Говоря о защитных покрытиях волокна, моно- или многослойном, следует отметить, что различие ТКЛР часто является причиной возникновения внутренних напряжений на границах раздела, что приводит к появлению трещин [84].

Одним из перспективных покрытий для защиты SiC волокон являются стекловидные и стеклокерамические покрытия оксидного состава системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Они обладают высокими эксплуатационными характеристиками, а также, имеют значение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близкие к ТКЛР карбида кремния, а также наилучшую эрозионную стойкость и пониженную кислородную проницаемость при высоких температурах [85].

Среди великого множества окислительно-устойчивых материалов большой интерес для использования в качестве интерфейсного покрытия вызывает тетрагональный диоксид циркония. Этот материал обладает уникальной особенностью – возможностью осуществления мартенситного превращения под действием растягивающих механических напряжений. Такая особенность материала способствует «залечиванию» трещины, а также позволяет понизить энергию ее распространения. Вместе с тем, диоксид циркония обладает высокой окислительной устойчивостью и стабильностью при высоких температурах. Формирование покрытий из ZrO_2 осуществляется методом золь-гель – это метод является простым и позволяет наносить равномерные покрытия на подложки различной геометрической формы [86, 87, 88]. Золь-гель процесс протекает согласно описанному в работе [84] в три стадии (образование золя, геля, удаление дисперсионной среды с образованием прочных фазовых контактов). При высушивании гель превращается в твердое тело с конденсационно-кристаллизационной структурой.

Зачастую в качестве интерфейса для карбидокремниевых волокон используют покрытие из ZrO_2 в сочетании с редкоземельными элементами, как правило, наибольшую популярность имеет ZrO_2 , стабилизированный иттрием

(YSZ) [89]. Такое сочетание позволяет улучшить характеристики покрытия, а именно, позволяет повысить значение механической прочности и термической стойкости [90].

Покрытие из нитрида бора (BN) или пиролитического углерода (PyC) осаждают на волокна для улучшения механических свойств за счет создания слабых границ раздела – это позволяет предотвращать распространение трещин [91]. Также в литературных источниках [92] сообщается о применении BN интерфейсного покрытия в изделиях аэрокосмического назначения, где существует влияние агрессивных сред. Таким образом, BN покрытие волокон препятствует коррозии.

В работе [92] описывается способ получения покрытия BN на армирующих волокнах SiC методом погружения в раствор мочевины и борной кислоты. Пиролиз осуществляли при температуре 1000°C в течение 1 часа в атмосфере азота. Результаты исследования полученных образцов волокон SiC с покрытием BN показали снижение прочности на растяжение примерно на 30% в сравнении с волокнами SiC без покрытия. На электрическое сопротивление волокон SiC данное покрытие существенно не влияет. Значение прочности при изгибе увеличилось в 2 раза в композитах SiC_f/SiC с интерфазой BN, в отличие от композитов без интерфазы. Однако, покрытие BN подвержено быстрому окислению при температуре выше 1000°C.

Авторами работы [93] были изучены различные покрытия на волокнах SiC Hi-Nicalon и Hi-Nicalon Type-S. В ходе исследования выяснено, что прочность волокон снижается после нанесения покрытий Mo-Si, Si-C-B-N и Ti-Si-C.

1.6.2 Армирование SiC керамики нитевидными кристаллами карбида кремния

Нитевидные кристаллы (НК) являются одним из наиболее эффективных способов упрочнения керамических композиционных материалов. Новые неорганические волокна – тугоплавкие монокристаллы на основе оксидов,

нитридов и карбидов металлов, в зарубежной литературе их называют whiskers, что в переводе означает «усы», «нити». Они представляют собой кристаллы с соотношением длины к диаметру (l/d) около 10^3 [94]. Нитевидная форма обеспечивает улучшенные механические свойства вискеро́в.

Особый интерес к вискерам возник в 50-х гг. XX века. Вискеры некоторых тугоплавких соединений (карбида кремния, оксида алюминия, нитрида кремния и др.) выпускаются в промышленных масштабах. Наиболее важное свойство нитевидных кристаллов – уникально высокая прочность, в несколько раз превосходящая прочность массивных моно- и поликристаллов. Все дело в том, что нитевидные кристаллы обладают совершенной структурой и значительно меньшим, чем у массивных кристаллов, количеством поверхностных и объёмных дефектов. Важнейшей причиной малой дефектности кристаллов является их размер. В виду малого размера снижается вероятность присутствия дефекта в каждом кристалле [95]. Так же, в отличие от поликристаллических волокон, в нитевидных кристаллах отсутствуют процессы рекристаллизации, как правило, приводящие к резкому падению прочности при высоких температурах.

Нитевидные кристаллы SiC могут быть синтезированы различными способами, такими как золь-гель, химическое осаждение из паровой фазы, пиролиз сельскохозяйственных отходов [96, 97]. Последний метод кажется предпочтительнее для промышленного производства нитевидных кристаллов SiC. Как правило, сельскохозяйственные отходы содержат как кремнезем (SiO_2), так и углерод. Источниками отходов является рисовая шелуха, скорлупа кокосовых орехов, бобовые, листья сахарного тростника и рисовую солому. После синтеза НК часто очищают ультразвуком и/или промывают кислотой для удаления загрязнений частиц [98] и следов количества аморфного кремнезема, который часто остается на самих кристаллах.

1.7 Спекающие добавки для получения карбидкремниевой керамики

Карбид кремния перспективный материал, применяемый во многих областях науки и техники. Однако, в виду преимущественно ковалентных связей, этот материал сложно поддается уплотнению без участия спекающих добавок. Введение спекающих добавок способствует интенсификации процесса уплотнения, увеличению плотности и прочности материала [56].

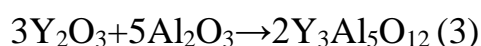
Параметры обжига и свойства спеченного карбида кремния в большей степени зависят не от количества вводимых добавок, а от их вида и способа уплотнения материала. Активирующие добавки способны интенсифицировать процесс спекания путем ограничения роста зерен, локализуясь на их границах. Достижение эффекта происходит путем равномерного распределения спекающей добавки между зернами основной фазы. При введении добавок должен осуществляться тщательный контроль гомогенизации – чем меньше количество вводимой добавки, и чем большее влияние она оказывает на спекание, тем сложнее равномерно распределить ее в объеме материала. Неравномерное распределение активирующей добавки может быть чревато возникновением усадочной деформации, неравномерному уплотнению материала, образованию дефектов материала, и, как следствие, брак изделия. Поэтому, вводить активатор целесообразно во время измельчения SiC или в составе солей/гидроксидов [99].

Использование добавок позволяет интенсифицировать процесс спекания карбида кремния посредством ускорения фазового перехода $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$, и осуществить его при температуре до 2000°C . Таким образом, добавление подходящих спекающих добавок приводит к образованию плотных мелкозернистых микроструктур, что приводит к повышению прочности спеченного материала.

Часто в качестве активирующей добавки используют только оксид алюминия (Al_2O_3) [100], и его сочетание с другими соединениями, как правило, это оксиды редкоземельных элементов. В работе [101] использовалась добавка

эвтектического состава Al_2O_3 и Sm_2O_3 . Наивысшая плотность от теоретической составила 92,6%.

В начале 1988 года [102] был разработан подход к спеканию без давления SiC в присутствии жидкой фазы Al_2O_3 в сочетании с оксидами редкоземельных элементов. С этой инициации было проведено несколько работ, в которых продемонстрировано, что независимо от исходной фазы карбида кремния (α или β) спекание SiC без давления успешно происходит с высокой степенью уплотнения при относительно низкой температуре 1850-2000°C, благодаря добавке Al_2O_3 и Y_2O_3 . Добавка на основе оксида алюминия и иттрия выделяется тем, что образует устойчивое соединение – иттрий-алюминиевый гранат (3) [55, 58, 99, 103].



Авторами работы [104] описано влияние агломерационной добавки Al_2O_3 – CeO_2 на жидкофазное спекание керамики на основе SiC. Данная спекающая добавка была выбрана потому, что температура ее плавления значительно ниже температуры плавления наиболее часто используемой смеси оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3 . Согласно полученным данным было установлено, что добавка Al_2O_3 – CeO_2 не оказывает существенного влияния на повышение физико-химических свойств полученных керамических образцов, они оказались аналогичными в обоих случаях. Однако, смачиваемость эвтектической жидкой фазы на пластине SiC, высокая растворимость частиц SiC в жидкой фазе и проникновение жидкой фазы вдоль границ зерен SiC – SiC подтвердили пригодность комбинации Al_2O_3 и CeO_2 в качестве жидкофазной агломерационной добавки для SiC.

Контролировать физико-химические свойства карбидкремниевой керамики возможно также и с помощью среды спекания. Одним из подходов для повышения механических свойств SiC является контроль газовой атмосферы во время спекания. В работе [105] авторами было обнаружено, что спекание LPS SiC в атмосфере азота (N_2) подавляет фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ и рост их зерна, в то

время как атмосфера Ar усиливает это фазовое превращение путем образования вытянутых зерен.

1.8 Области применения керамики на основе карбида кремния

XIX век принес миру ранее неизвестное уникальное соединение – карбид кремния. В промышленных масштабах осуществить производство карборунда (технического SiC), удалось Эдварду Гудричу Ачесону, который запатентовал открытый им метод синтеза [14]. Позже Ачесоном была основана компания «The Carborundum Company», которая занималась производством порошкообразного корунда. Первоначально SiC применялся только в качестве абразивного материала. Это было обусловлено тем, что этот материал был очень твердым и износостойким. Многим позже карбид кремния нашел применение в электронных устройствах.

В начале XX века SiC начали использовать в самых первых радиоприемниках в качестве детектора [106]. В 1907 году британским экспериментатором Генри Джозефом Раундом был создан первый светодиод. Тогда он впервые открыл и описал электролюминесценцию, обнаруженную им при подаче напряжения на кристаллы SiC и наблюдая за жёлтым, зелёным и оранжевым излучением на катоде. Позже эти эксперименты были повторены советским физиком О. В. Лосевым в 1923 году [107].

В настоящее время интерес к керамике на основе карбида кремния существенно возрос. Данный вид керамики обладает высокой механической прочностью и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, высокой химической инертностью, твердостью, теплопроводностью и коррозионной стойкостью [108].

Последнее десятилетие отмечается существенным прогрессом в технологии, как полупроводникового карбида кремния, так и в технологии приборов на его основе. Происходит быстрая модернизация технологии выращивания монокристаллов, увеличение их размеров и улучшение их параметров [109].

Также карбид кремния используется в сверхбыстрых высоковольтных диодах Шоттки, высокотемпературных тиристорах и транзисторах [108].

Благодаря сочетанию физико-механических свойств, керамика на основе карбида кремния активно используется в машиностроении (корпусы и детали машин), химической, пищевой, металлургической (материалы для футеровки печей, кожухов, арматура печей, наконечники термопар), нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности (таблица 2). Комплекс свойств стимулируют разработку широкого класса материалов на основе SiC. Основными областями применения являются сухие газодинамические уплотнения, пары трения, подшипники скольжения, способные работать в жестких условиях абразивных и химических сред и высоких температурах, чехлы термопар, нагревательные элементы высокотемпературных электропечей сопротивления (силитовые нагреватели), фильтры, распылительные сопла, элементы конструкций двигателей с турбонадувом и элементы конструкций роторных двигателей.

Особый интерес представляет рынок элементов броневой защиты. В настоящее время широко используются различные виды баллистических материалов. Бронепанель из волокнистого композита, в разумных пределах толщин, не может обеспечить необходимую бронестойкость, прежде всего от пуль с термоупрочненным или твердосплавным сердечником [110]. Металлические сплавы, используемые в качестве бронематериалов, имеют невысокую твердость и высокую плотность. Попытка повысить класс защиты приводит к тому, что происходит существенный рост поверхностной плотности бронепанелей. Благодаря высокой твердости, превосходящей значение твердости сердечника пули, керамические материалы на основе карбида кремния являются эффективной защитой как индивидуального назначения (бронезилеты, бронепластины), так и различных транспортных средств (автомобилей, танков, судов и летательных аппаратов) [111].

Композиты на основе армированного волокнами карбида кремния (SiC_f/SiC композиты) являются привлекательными материалами для применения в ядерных реакторах с точки зрения термомеханических, теплофизических, ядерных свойств, и превосходных характеристик безопасности по сравнению с металлическими материалами [112, 113]. У данных материалов высокая сопротивляемость коррозии, ползучести, стойкость к термическим ударам и стабильность химических и физических характеристик в широком диапазоне изменения температур. Композиты SiC_f/SiC , состоящие из почти стехиометрических SiC -волокон, стехиометрических и полностью кристаллических SiC -матриц, считаются особенно устойчивыми к воздействию очень высоких радиационных сред. В различных концептуальных исследованиях систем и термоядерных реакторов композиты SiC_f/SiC рассматривались в качестве конструкционного материала для компонентов внутри резервуара [114].

Обзор литературных источников и современные тенденции развития двигателестроения показывают, что в настоящее время ведутся интенсивные разработки и активные исследования элементов камеры сгорания авиационных двигателей, состоящих из керамической матрицы, с целью повышения рабочих температур и увеличению срока службы. Путь развития газотурбинного двигателя основывается на увеличении коэффициента полезного действия и снижения количества вредных выбросов в атмосферу. Одним из способов достижения этих целей является повышение температуры газов на входе в турбину. Однако, повышение температуры газов на входе в турбину неизбежно влечет за собой необходимость применения более эффективных способов охлаждения узлов, которые формируют горячую часть турбины, а это, в свою очередь, может оказать существенное влияние на вес конструкции. Либо, возникает необходимость создания принципиально новых термостойких композиционных материалов [115]. Наиболее перспективным материалом, используемым для изготовления элементов двигателя и деталей корпусов в авиационной и космической промышленности, является карбид кремния и материалы на его основе (рис. 8).



а



б

Рисунок 8 – Использование керамических материалов на основе карбида кремния в авиационной и космической промышленности [71, 73]

Керамические композиционные материалы на основе карбида кремния с добавлением углеродных волокон (C/C-SiC) по трибологическим характеристикам значительно превосходят материалы из серого чугуна и углерод-углеродные композиты. В виду небольшого веса, повышенной стойкости к истирающему воздействию и температурным перепадам, композиты C/C-SiC являются основными кандидатами для изготовления систем автомобильного торможения [116, 118, 119]. В 1999 году фирмой SGL (Германия) были впервые выпущены углерод-керамические тормозные диски для модели автомобиля Porsche 911 (рис. 9) [120]. Позднее керамические тормоза стали использовать и другие, более бюджетные и менее эксклюзивные модели автомобилей. В дальнейшем выпуском тормозных дисков также занялась итальянская фирма Brembo SGL Carbon Ceramic Brakes [118, 121]. Рабочие ресурсы тормозных дисков, изготавливаемых на основе композита C/C-SiC превышает ресурсы стальных и чугунных тормозных дисков [121].



Рисунок 9 – Тормозной диск фирмы Porsche 911 [121]

Соединения на основе карбида кремния также широко применяются в качестве огнеупорного материала в виде печной футеровки для обжига фарфора, фаянса и некоторых видов технической керамики [122].

Керамические материалы обладают большой биосовместимостью, гораздо большей, чем металлические и полимерные материалы, благодаря чему их можно использовать в медицине, генной инженерии и биотехнологии. Основным недостатком используемых в настоящее время ортопедических материалов является быстрая изнашиваемость и возникновение необходимости замены протеза через 10-15 лет. При использовании металлических имплантатов (кобальт-хром, нержавеющая сталь, титан) часто происходит естественная интеграция с костью, или другими органами, в зависимости от уровня биосовместимости материала. Благодаря физико-химическим свойствам карбида кремния, а именно стойкости к химическому и истирающему воздействию, этот материал является перспективным для использования в ортопедии, в частности, для покрытия титановых тазобедренных протезов [123-125].

Таблица № 2 - Области применения материалов на основе карбида кремния.

Область применения	Применение	Ссылка
Космическая и	Узлы и детали газотурбинных двигателей,	[71], [73],

авиационная промышленность	радиальные и торцевые подшипники скольжения, кольца торцевых уплотнений, рулевые заслонки реактивных двигателей, носовой обтекатель, передние кромки крыльев космического аппарата	[115]
Машиностроение	Сварочные и газовые сопла, термисторы, электроизоляторы	[25], [72]
Автомобильная промышленность	Элементы автомобильной системы торможения	[25], [111], [121]
Военная промышленность	Средства личной защиты военнослужащих и спецтехники	[39], [155], [111]
Атомная энергетика	Облицовка стенок атомных и ядерных реакторов	[25], [112-114]
Металлургия	Футеровка печей	[25], [122], [126]
Медицина	Покрытие для титановых тазобедренных протезов	[123-125]
Оптика	Сенсоры оптического излучения, фотоприемники УФ-диапазона, светоизлучающие диоды, лазеры на основе гетерокомпозиций «карбид кремния-нитрид алюминия», рефлектор для космического телескопа	[127], [128]
ИК излучатели и нагреватели	Нагревательные элементы	[25], [122]

1.9 Выводы по обзору литературы

1 Керамика на основе карбида кремния, за свое многолетнее существование, зарекомендовала себя как материал, обладающий высоким уровнем свойств. Совокупность физико-химических свойств карбидокремниевое материала позволяет широко использовать его в различных областях науки и техники.

2 В настоящее время существует множество методов синтеза порошков карбида кремния, однако не все методы применимы в промышленных масштабах – это связано со сложностью технологии синтеза, широкому распределению по размерам, высокой стоимостью исходных реагентов.

3 В зависимости от требований к конечному изделию, керамическое изделие из карбида кремния можно получить различными способами. Наиболее предпочтительным способом получения керамики является обжиг методом горячего прессования, позволяющий получать керамику с высоким уровнем прочностных характеристик.

4 В виду высокой доли ковалентной связи и высокой температуры спекания, получение плотной керамики из карбида кремния затруднено. С целью понижения температуры обжига с сохранением основных механических показателей используют спекающие добавки в виде оксидов металлов (Al_2O_3 , Y_2O_3 , YAG, MgO) и их композиций. Оксидные спекающие добавки в процессе обжига взаимодействуют с карбидом кремния с образованием вторичных фаз, которые могут снижать физико-химические и механические свойства керамики – эти процессы до конца не изучены и требуют дальнейшего детального рассмотрения.

5 Наличие хрупкого разрушения в керамических материалах ограничивает их использование. Создание композита на основе карбида кремния, армированного волокнами и нитевидными кристаллами SiC, позволяет получить прочное керамическое изделие, которое будет обладать высоким уровнем физико-

химических и механических свойств, а именно высоким критическим коэффициентом интенсивности напряжений и значением прочности при изгибе. Материалы такого рода способны сохранять высокий уровень свойств во всем интервале рабочих температур. Производство армированных композитов на основе карбида кремния имеет серьезные ограничения как по стоимости продукта, так и по сложности его получения. Ограничения связаны, в первую очередь, с получением волокон карбида кремния, в связи с этим, промышленного производства данные композиты не получили, их получают ограниченным тиражом для специальных назначений. Благодаря тому, что в последние годы появились технологии получения волокон, такие как, например, парофазное силицирование парами SiO_2 , которое существенно упрощает технологию и снижает ее стоимость – это позволит вывести армированные композиты в промышленном объеме на рынок конструкционных материалов.

ГЛАВА 2 Материалы и методы исследования

2.1 Методика эксперимента

2.1.1 Определение размера частиц методом лазерной гранулометрии

Определение размера частиц осуществляли с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec, Fritsch, Германия. Принцип работы прибора основан на методе лазерной дифракции – метод измерения интенсивности рассеяния частицами лазерного излучения и определения ее от угла рассеяния, длины волны и поляризации света. Сквозь кювету с исследуемым образцом проходит лазерный луч, интенсивность рассеянного света снимают с помощью фоточувствительного детектора. Расчеты ведутся согласно теории Фраунгофера. Альтернативный метод используется для исследования частиц, размеры которых сравнимы с длиной волны лазера.

Диапазон измерений прибора варьируется от 0,01 до 2100 мкм, измерение реализуется как в жидкой, так и в сухой средах; распределение частиц и определение их формы возможно в ходе одного эксперимента.

2.1.2 Смешение исходных компонентов

Смешивание порошков проводили в планетарной мельнице Pulverisette 5 фирмы Fritsch GMBH (Германия) (Рис. 10) при скорости 250 об./мин. Смешение проводили в тефлоновых барабанах, в качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония. Загрузка исходных компонентов в барабан по массе составляла порядка 10-15 граммов. Соотношение материал:шары при смешении составляло 1:1.



Рисунок 10 – Планетарная мельница Pulverisette 5

2.1.3 Дифференциально-термический анализ (ДТА) и масс-спектрометрический анализ

Исследование процесса окисления керамики на воздухе проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 Luxx. Установка сопряжена с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (фирма Netzsch, Германия, 2007 г.)

Принцип работы заключается в измерении разности тепловых потоков от исследуемого образца и эталонного образца при линейном нагреве или охлаждении, с одновременным измерением массы образца.

Часть керамического образца массой порядка 0,5 г. помещали в алундовый тигель и производили нагрев в камере прибора в воздушной атмосфере от 30°C до 1450°C со скоростью 10°C/мин. Результат анализа представлен в графическом виде в форме кривых термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Анализ газообразных продуктов разложения проводили с помощью масс-спектрометра. Масс-спектрометрия – это способ изучения веществ путем определения отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации пробы материала. Принцип работы прибора заключается в разделении ионов исследуемого образца по величинам m/z , измерение этих величин и токов разделенных ионов. Способ ионизации – электронный удар.

Прибор состоит из: системы ввода пробы, ионного источника, разделительного устройства (масс-анализатор), детектор ионов, вакуумные насосы, а также системы управления и обработки данных.

2.1.4 Дилатометрия

Исследование линейного термического расширения образцов проводили на дилатометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия), способной работать в широком интервале температур от -180°C до 2000°C в атмосфере азота или аргона (рис. 11).



Рисунок 11 – Дилатометр DIL 402 C с вакуум-плотной печью

Керамический образец помещали в горизонтальный графитовый держатель, оснащенный графитовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения (500-5000 мкм). Термопара, состоящая из вольфрамрениевого сплава 3/25, при исследовании находилась в непосредственной близости от образца для измерения его температуры. Нагревание производили со скоростью 10°С/мин до температуры 1850°С.

2.1.5 Формование методом горячего шликерного литья

Горячее шликерное литье – один из методов формования керамического образца. Установка представляет собой емкость с мешалкой (рис. 12).



Рисунок 12 – Установка для горячего шликерного литья ЭКОН УГШЛ

Как правило, технологию горячего шликерного литья под давлением применяют, прежде всего, для изготовления керамических радиотехнических и изделий специального назначения, имеющих сложную геометрическую формулу [129]. Для получения качественных и плотных заготовок большое значение играет верный выбор конструкций литьевых форм. Литьевая форма представляет собой металлическую форму, имеющую замкнутое строение и зеркально отражающую

форму отливаемого изделия. Литник литевой формы располагается так, чтобы при формировании отливки образца он застыл в последнюю очередь.

Отлитый образец обладает низкой усадкой ввиду высокого коэффициента упаковки. Геометрия литевой формы и ее размер, расположение литниковых и вентиляционных каналов должны обеспечивать равномерное заполнение пространство формы шликером.

Горячее шликерное литье керамического шликера, с участием расплавленного органического пластификатора (обычно используют парафин, воск), осуществляется в стальные формы при температуре выше температуры плавления, с преимущественной передачей давления сжатым воздухом. Формование керамики осуществляется при нагнетании избыточного давления в резервуар. Металлическую форму заполняют шликером, выдерживают под давлением в течении достаточного для затвердения отливки, производят охлаждение формы и извлечение отливки.

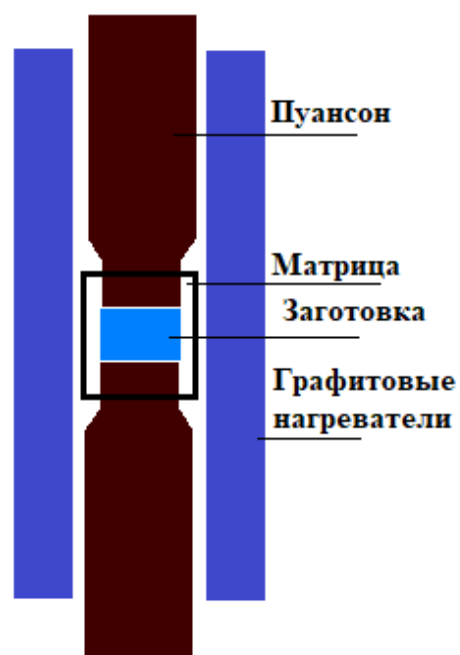
На качество отливки влияют как свойства самого керамического шликера, так и режимы литья. Для формования плотной отливки, должно быть подобрано оптимальное содержание пластификатора, достаточный нагрев шликерной массы – это обеспечит равномерное распределение керамического шликера в объеме стальной формы [129].

2.1.6 Обжиг методом горячего прессования

Для получения плотной карбидкремниевой керамики использовали печь горячего прессования Thermal Technology Inc. high temperature experts, модель HP20-3560-20 (США) (рисунок 13).



а



б

Рисунок 13 –Пресс горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal technology): а – общий вид, б – схема

Печь горячего прессования (рис. 13а) предназначена для получения плотных керамических заготовок с одновременным применением давления и температуры. Получение образцов в графитовой печи возможно, как в вакууме, так и в инертной атмосфере. Максимальная температура спекания 2550°C, размер горячей зоны 76-152 мм, максимальное усилие до 10 тонн.

Пресс-форма для пресса горячего прессования представлена на рисунке 13б. Пресс-форма состоит из графитовой матрицы и двух графитовых пуансонов. Между пуансонами помещают образец в форме таблетки. Для защиты графитовой матрицы от влияния излишка спекающей добавки, образец оборачивают в защитный слой графитовой бумаги – графлекс – это графитовая фольга, изготовленная из обогащенного кристаллического графита с помощью химической и термической обработки с последующей прокаткой без связующего материала. Нагревание происходит нагревателями из графита. Для получения

карбидкремниевой керамики горячее прессование осуществляется в атмосфере аргона.

2.1.7 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это один из наиболее универсальных исследований кристаллических материалов, который позволяет идентифицировать различные фазы в смеси вещества на основе создаваемой ими дифракционной картины.

РФА поверхности керамических образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ - излучение с широкими щелями). ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор. Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\Theta = 10\text{--}90^\circ$, скорость сканирования $2\Theta = 2^\circ/\text{мин}$. Фазовый анализ образцов проводили с использованием баз данных JCPDS – ICDD (Set 1-2011) и COD [130].

2.1.8 Пробоподготовка керамических образцов

Образцы керамики, полученные горячим прессованием, представляют собой форму диска.



Рисунок 14 – Отрезной станок Struers Accutom-5

Для исследования некоторых физико-химических свойств образцы должны представлять собой форму балочек. Резка осуществляется с помощью отрезного станка высокой точности Struers Accutom-5 (Швейцария) (рис. 14). Данное оборудование предназначено для резки различных материалов с автоматическим позиционированием и точностью до 5 мкм с возможностью регулировки усилия. Скорость вращения варьируется от 100 до 3000 об/мин.

Шлифовка образцов производилась на автоматическом шлифовально-полировальном станке Struers TegraPol-31 (Австрия) (рис. 15).



Рисунок 15 – Автоматический шлифовально-полировальный станок Struers TegraPol-31

Станок Struers TegraPol-31 имеет две скорости вращения - 150/300 об./мин. Оборудование имеет возможность подвода воды.

2.1.9 Измерение плотности керамических образцов

Плотность образцов определяли согласно методу насыщения керамического тела жидкостью и последующего гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 7025-91 [131]. В качестве жидкости использовалась вода. Насыщение

керамических образцов производили методом кипячения. Для проведения исследования сухие, предварительно отшлифованные и очищенные образцы, взвешивают на воздухе с помощью аналитических весов VIBRA HTR-80CE с точностью 0,0001 г. Затем помещали в стеклянный стакан и кипятили в течение 2-3 часов на решетчатой подставке. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры.

Определение открытой пористости, плотности и водопоглощения необходимо произвести взвешивание образцов в сухом состоянии, насыщенные жидкостью и погруженными в жидкость [132]. При взвешивании в погруженном в воду состоянии образец помещают на легкую сетчатую подставку.

Расчет водопоглощения B (%), открытой пористости Π (%) и средней плотности ρ_c (г/см³) производили согласно формулам №4, №5, №6, погрешность измерений составляла $\pm 0,01$.

$$B = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100; \quad (4)$$

$$\Pi_0 = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} \times 100; \quad (5)$$

$$\rho_c = \frac{(m_1 \rho_{ж})}{(m_1 - m_2)}; \quad (6)$$

где m_0 , m_1 , m_2 – масса сухого образца, насыщенного жидкостью и погружённого в жидкость; $\rho_{ж}$ – плотность используемой жидкости.

2.1.10 Измерение прочности при изгибе

Статические измерения прочности керамических образцов при изгибе проводили на разрывной машине Instron 5581 (рис. 16) согласно расчетным формулам [133].

Расчет прочности при изгибе производили по формуле 7:

$$\sigma_{\max} = \frac{M_{\max}}{J_x} \quad y_{\max} = \frac{M_{\max}}{W_x} \leq [\sigma], \quad (7)$$

где M_{\max} – наибольший по абсолютному значению изгибающий момент нагрузок;

σ – допускаемое напряжение;

$$W_x = \frac{J_x}{y_{\max}}$$

(8) – момент сопротивления поперечного сечения

образца



Рисунок 16 – Разрывная машина Instron 5581

2.1.11 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Изучение морфологии исходных порошков и образцов керамики проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega III SBU (фирма Tescan, Чехия).

2.1.12 Измерение микротвердости по Виккерсу

Измерение микротвёрдости образцов определяли на цифровом микротвердомере Durascan-70 Struers (Дания) (рис.17).

На данном оборудовании возможно проводить измерения микротвердости по Виккерсу, Бринеллю и Кнупу. Смена нагрузки осуществляется автоматически.

Метод Виккерса: определение микротвердости с использованием четырехгранного алмазного пирамидального индентора с углом между гранями 136° и переменных нагрузок, позволяющих использовать один масштаб определения твердости для всех амплитуд твердости (рис. 18).

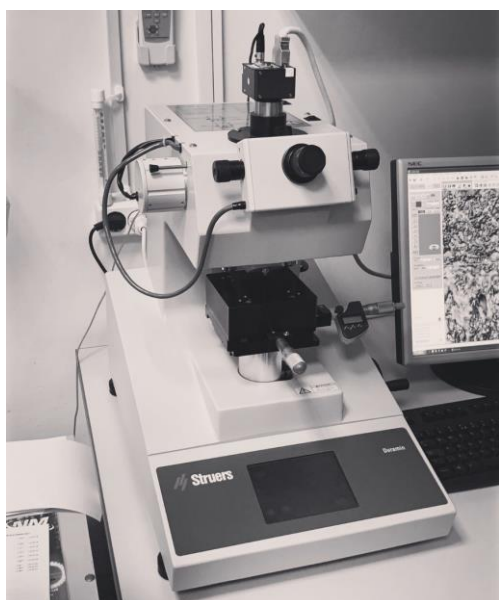


Рисунок 17 – Микротвердомер Durascan-70 Struers (Дания)

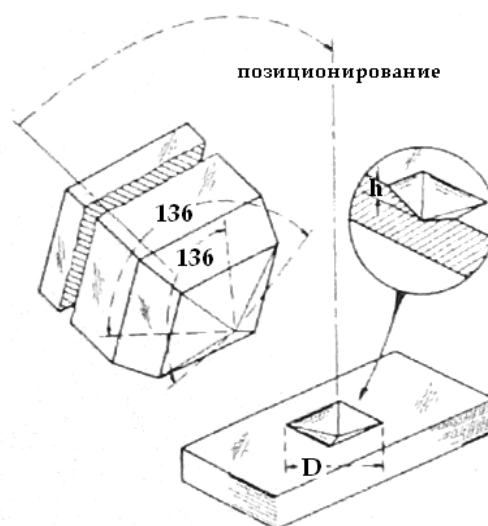


Рисунок 18 – Схема измерения микротвёрдости по Виккерсу

Микротвёрдость рассчитывали по формуле 9:

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} = 0,1891 \frac{F}{D^2} \quad (9)$$

где HV - значение микротвёрдости по Виккерсу; F - прикладываемое усилие, Н; S - площадь вдавленного участка, мм^2 ; θ - угол пирамиды = 136° ; D -

диагональ участка, мм. Диагонали отпечатков лежали в интервале значений от 20 до 26 мкм. На каждый испытуемый образец делалось 8 надавливаний.

2.1.13 Измерение микротвердости волокон SiC_f

Измерения микротвердости проведены на нанотвердомере НаноСкан-3D (рис. 19).

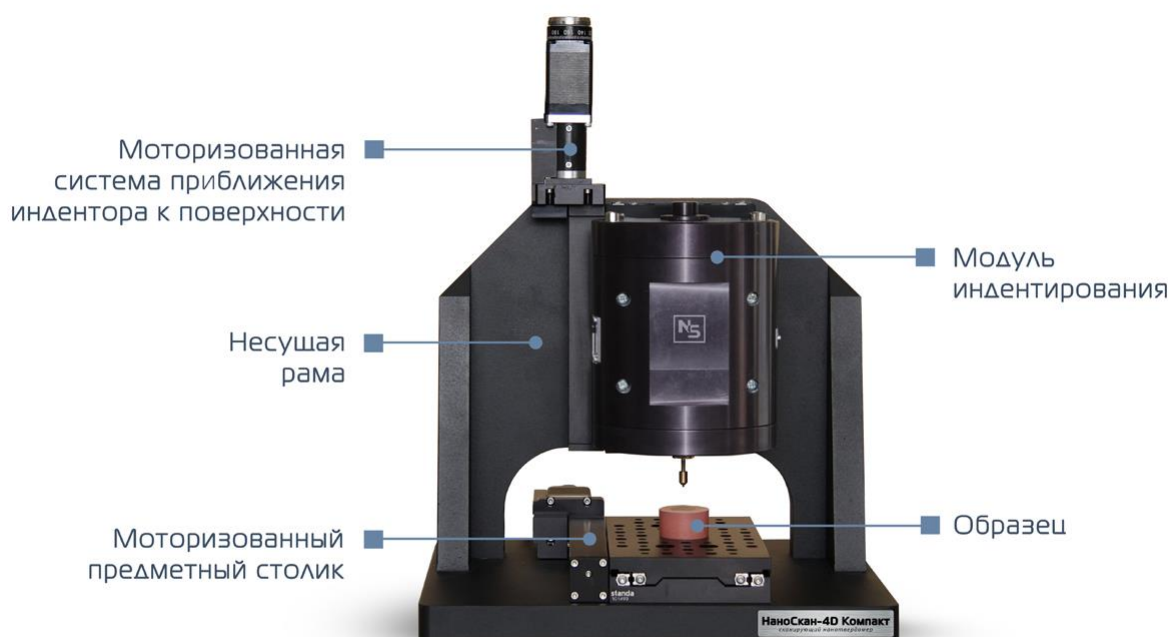


Рисунок 19 – Нанотвердомер НаноСкан-3D [134]

Приборы НаноСкан основываются на модульном принципе работы. Для измерительной платформы НаноСкан – 3D характерен модуль индентирования. С помощью данного модуля индентирования возможно произвести измерения механических свойств материалов в широком диапазоне прикладываемых нагрузок и глубин. Модуль может быть применен как для исследования достаточно твердых материалов, таких как сапфир, так и для более мягких (пластики, резины и др.). Исследование такого широкого спектра материалов

возможно благодаря использованию системы нагружения с беспрецедентно большим диапазоном рабочего хода [134].

2.1.14 Измерение прочности при растяжении волокон SiC_f

Измерение прочности при растяжении волокон карбида кремния проведены на разрывной машине Instron 5581 (рис. 16) согласно ГОСТ Р 57407-2017. Общее количество испытуемых образцов в партии волокон должно быть не менее 30 штук. В одном пучке содержалось 3000 мононитей. Проводили нанесение полимерного покрытия на поверхность текстильного материала, состоящего из волокон SiC с последующим его отверждением. После отверждения текстильный материал разбирали на пучки волокон. Не допускается использование дефектных образцов, имеющих перегибы, искривления, обрывки моноволокон, неравномерно пропитанные (капли застывшей смолы на поверхности) и т.д. Пучки волокон фиксировали с двух сторон.

2.1.15 Измерение содержания кислорода методом восстановительного плавления образца в графитовом тигле

Образцы чистой углеродной ткани, силицированной углеродной ткани и волокон SiC, полученных методом силицирования, были проанализированы на содержание кислорода. Содержание кислорода определяли с использованием методики восстановительного плавления образца в графитовом тигле. Измерения проводили на анализаторе кислорода и азота фирмы “Leco” модель TC-600.

2.1.16 Измерение коэффициента трения

Коэффициент трения измеряли с помощью установки НаноСкан-3D (рис. 19). Образцы керамики и композитов SiC/SiC_f залиты в фенольную смолу и отполированы на наждачной бумаге 1200. Испытания на износ проводили алмазной сферой с радиусом 65 мкм.

Величина приложенной нагрузки 500 мН. Траектория — возвратно поступательное движение. Длина трека износа — 500 мкм. Скорость — 500 мкм/с. Количество циклов — 500.

Измеряемые параметры: ширина канавки износа, линейный износ (углубление наконечника за цикл), сила трения (отношение боковой силы к нормальной). Ширина канавки измерялась после испытаний. Линейный износ и сила трения измерялись как средняя величина между 250 и 500 циклом.

2.2 Исходные компоненты

В качестве исходных компонентов в работе были использованы вещества, характеристики которых представлены в таблице №3.

Таблица №3 - Наименование и характеристика исходных материалов.

Наименование вещества	Марка	Химическая формула вещества	Производитель (страна)	ГОСТ, ТУ
Порошок карбида кремния (шихта LPSSiC)	Sika DENSITE-L	91%SiC+9%YAG	Saint-Gobain Industrial Ceramics (Франция)	-
Порошок карбида кремния	M5	α -SiC	ОАО «Волжский абразивный завод», (Россия),	ГОСТ 26327–84
СВС порошок карбида кремния		α -SiC+ β -SiC	ИСМАН, Черноголовка	-
Волокна карбида кремния	K9S13	β -SiC+ α -SiC	Институт химии Коми НЦ УрО	-

			Российской академии наук, Сыктывкар	
Заранее синтезированная спекающая добавка YAG (3:5)		YAG	Санкт- Петербург	-
Смесь порошков Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ в соотношении (3:5)		3Y ₂ O ₃ +5Al ₂ O ₃		-

В качестве вспомогательных использовались вещества и материалы, представленные в таблице №4.

Таблица №4 – Вспомогательные вещества, используемые в работе

Наименование	ГОСТ, ТУ	Назначение
Олеиновая кислота	ГОСТ 7580-91	Временная технологическая связка
Поливинилпирролидон (PVP)	ТУ 48-093-4628-98	Временная технологическая связка
Изопропиловый спирт		Среда для помола
Помольные шары ZrO ₂		Мелющие тела
Графлекс	ТУ 5728-001-50187417-99	Прокладки из графита, препятствующие взаимодействию образца с графитовой пресс-формой

2.2.1 Порошки карбида кремния (Saint Gobain, Франция)

Порошок карбида кремния (производитель Saint Gobain) – коммерческая гранулированная шихта, содержащая спекающую добавку в виде смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) 9 мас.%. Порошок представлен гранулами размером 1 мкм (рис. 20).

Согласно рентгенофазовому анализу порошок фирмы Saint Gobain состоит из модификации α -SiC (политип 6H-SiC), а также фаз оксида алюминия и оксида иттрия (рис. 21). Фотография микроструктуры показывает, что зерна карбида кремния данного производителя имеют осколочную форму.

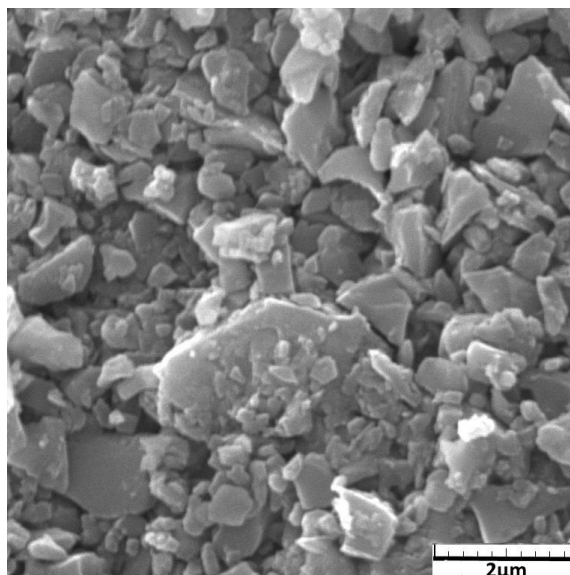


Рисунок 20 – Микрофотография (СЭМ) шихты карбида кремния (Saint Gobain)

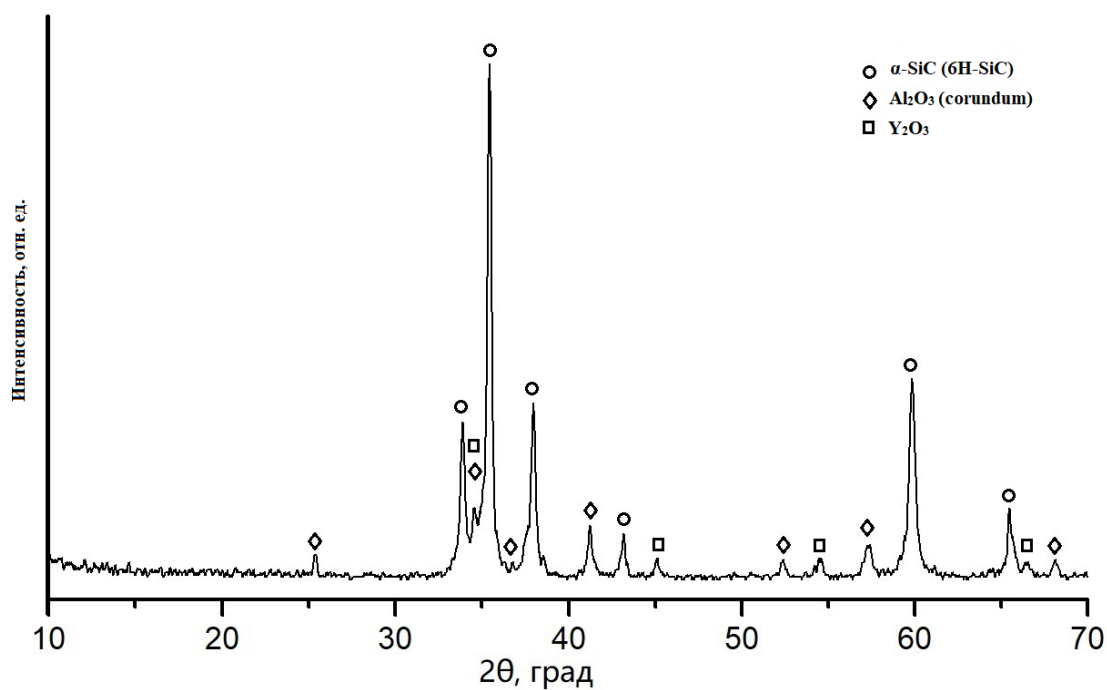


Рисунок 21 – Дифрактограмма порошка карбида кремния (производитель Saint Gobain)

2.2.2. Порошки карбида кремния марки М5 (ОАО Волжский абразивный завод, Россия, г. Волжский)

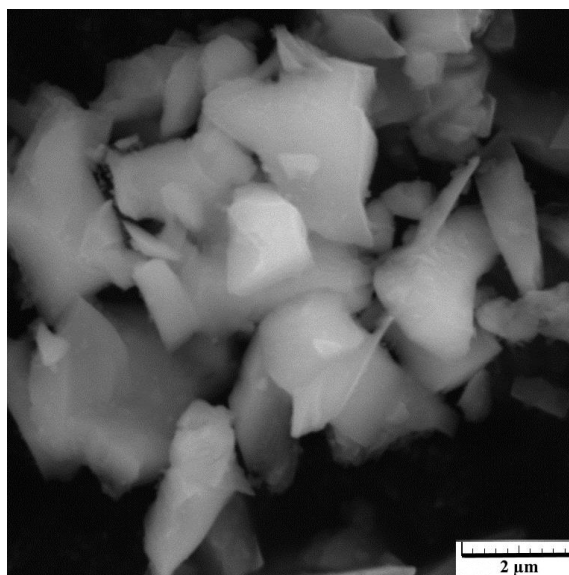


Рисунок 22 – Микрофотография (СЭМ) порошка карбида кремния (ОАО Волжский абразивный завод, марка М5)

Карбид кремния (ОАО Волжский абразивный завод, г. Волжский) марки М5 является промышленным порошком, имеет осколочную форму частиц с размером 3-5 мкм (рис. 22).

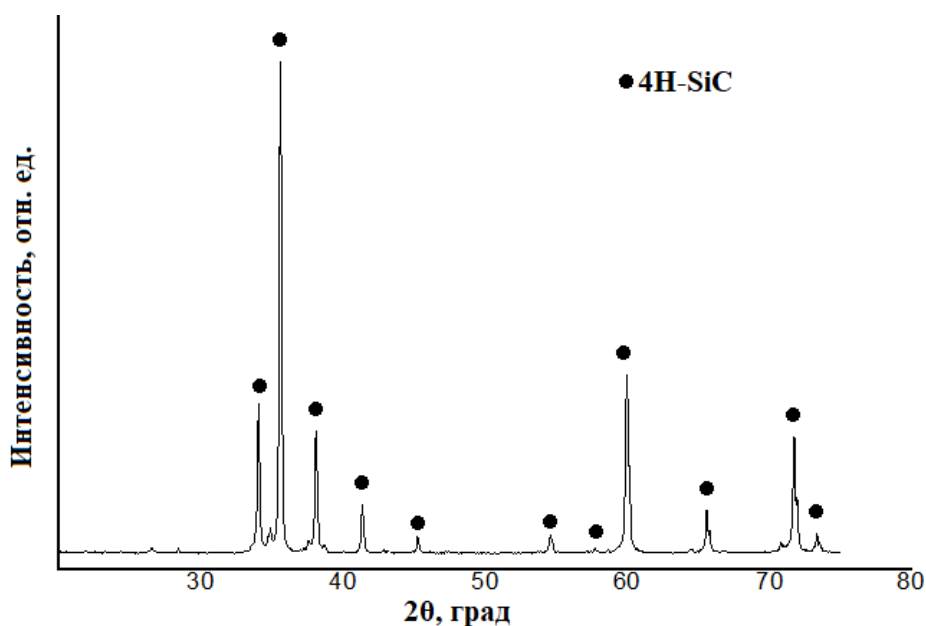


Рисунок 23 – Дифрактограмма порошка карбида кремния марки М5
(производитель Волжский абразивный завод)

По данным рентгенофазового анализа, порошок является однофазным α -SiC (политип 4H-SiC, карточка PDF 49-1428). В виду того, что порошок марки М5 получен методом Ачесона при температуре свыше 2000°C, β -фаза отсутствует (рис. 23). Согласно ГОСТ 26327-84, порошок М5 содержит в своем составе не менее 81-91% SiC, 2,0% Fe₂O₃, 0,5% Al₂O₃, 2,5% С.

2.2.3 Порошки карбида кремния СВС (ИСМАН, Россия, г. Черноголовка)

СВС порошок карбида кремния получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в ИСМАН, г. Черноголовка. Порошок имеет сферическую форму частиц, средний размер частиц 100-400 нм (рис. 24).

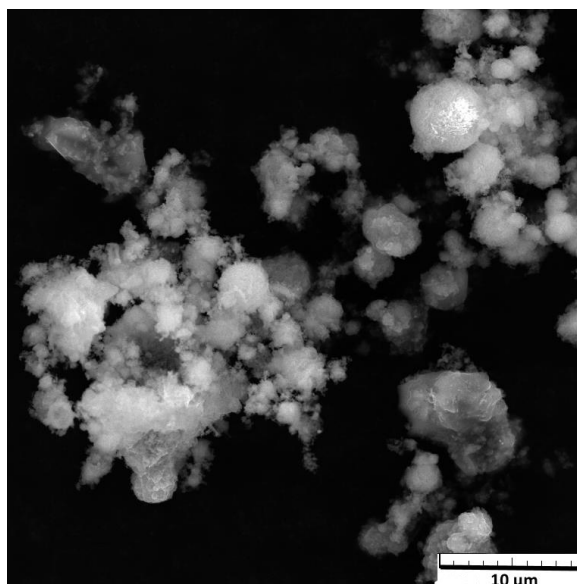


Рисунок 24 – Микрофотография (СЭМ) порошка карбида кремния СВС
(производитель ИСМАН, г. Черноголовка)

Порошок был получен методом СВС из элементов (Si+C). Поскольку тепловой эффект прямой реакции кремния с углеродом недостаточен для проведения синтеза в режиме самоподдерживающегося горения, синтез проводили под давлением азота. Азот является дополнительным реагентом, который обеспечивает увеличение энергетики процесса за счет дополнительной реакции $\text{Si} + \text{N}_2$. Таким образом, при горении шихты Si+C в атмосфере азота за счет взаимодействия кремния с азотом температура горения возрастала до 1900-1950°C, что обеспечивало протекание основной реакции кремния с углеродом. Продукт синтеза (SiC) полученный таким способом содержит до 6-8 мас.% нитрида кремния. Чтобы минимизировать содержание свободного углерода в SiC в шихту закладывался избыток кремния (3-5 мас.%) от стехиометрии для связывания азота. Смесь порошка кремния и углерода (сажа П-804Т) смешивали в шаровой мельнице в течение 1 часа. Затем исходную шихту порциями засыпали в бумажный стакан и уплотняли пестиком. Уплотнение шихты необходимо, чтобы ограничить фильтрацию азота внутрь заготовки, и, таким образом, создать условия для более полного взаимодействия кремния с углеродом. Полученную заготовку помещали в реактор СВС, подсоединяли

поджигающую спираль. Затем реактор закрывали и заполняли азотом до давления 30 атм. После чего инициировали горение. Горение протекает со скоростью 0,3-0,4 мм/сек. После окончания синтеза и охлаждения, спек SiC извлекали из реактора, производили зачистку поверхности спека от непрореагировавших компонентов шихты. После зачистки спек подвергали дроблению и измельчению. В итоге получается порошок карбида кремния, легированный азотом (3-4%), с содержанием свободного углерода 0,2-0,4 мас.% с удельной поверхностью 6-8 м²/г.

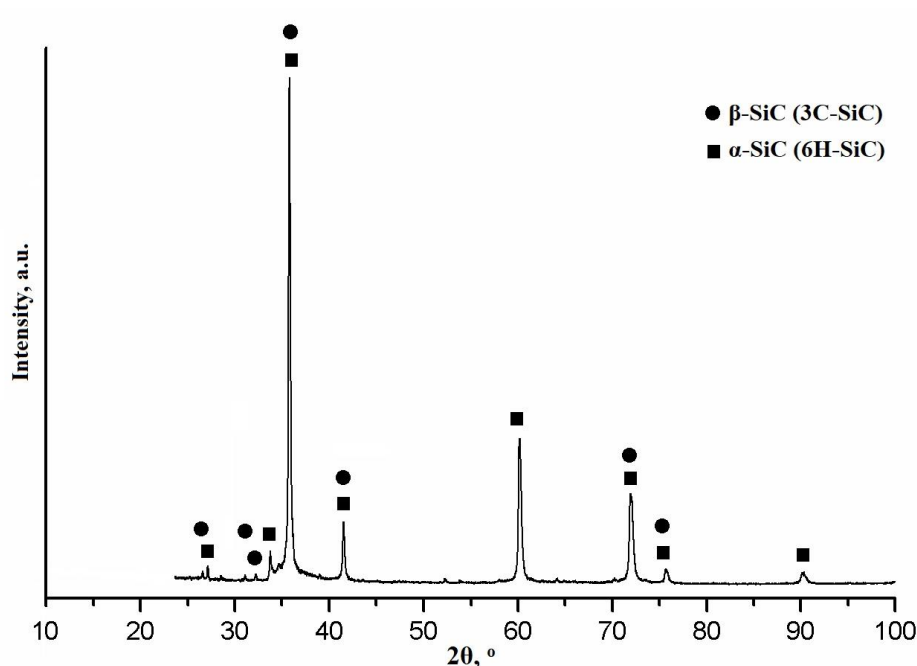


Рисунок 25 – Дифрактограмма порошка карбида кремния СВС (ИСМАН)

На рисунке 25 представлена дифрактограмма СВС порошка карбида кремния. Порошок SiC состоит из смеси β- и α- политипов 3C-SiC и 6H-SiC.

2.2.4 Спекующая добавка YAG

Добавку YAG (рис. 26) получали методом соосаждения солей $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Добавку смеси $Y_2O_3-Al_2O_3$ (в соотношении 3:5) получали гомогенизацией компонентов в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта.

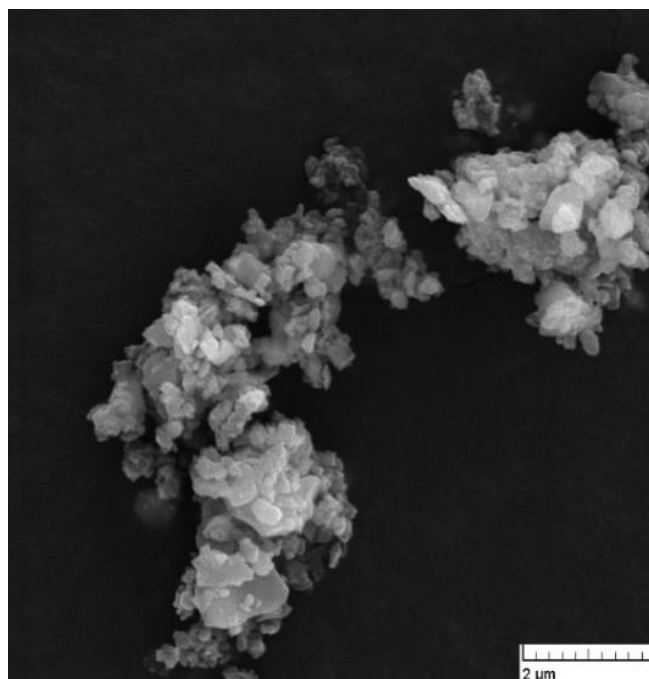


Рисунок 26 –Микрофотография (СЭМ) добавки YAG

На рисунке 27 представлена дифрактограмма заранее синтезированной добавки YAG. Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированная добавка YAG представляет собой однофазный порошок $Y_3Al_5O_{12}$.

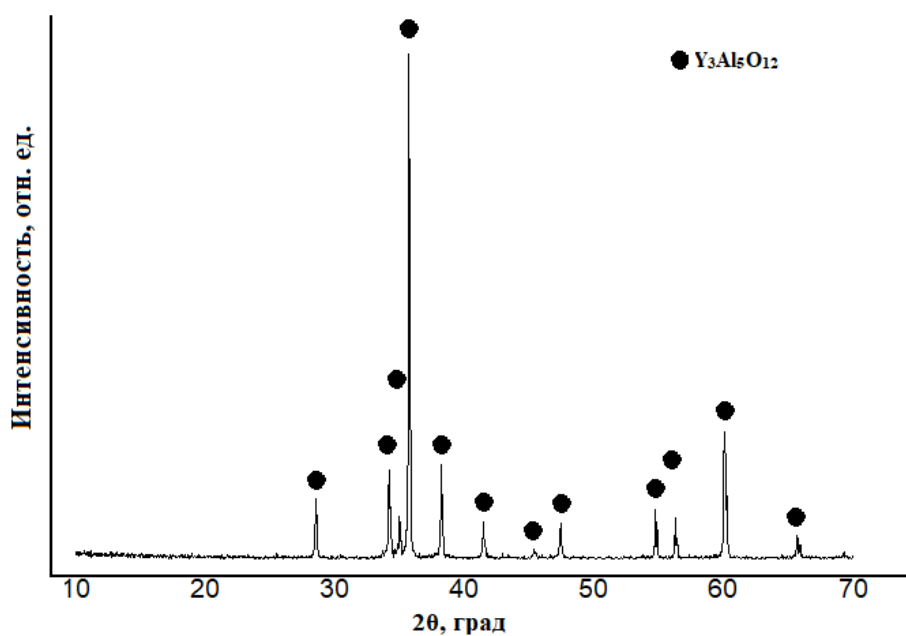


Рисунок 27 – Дифрактограмма добавки YAG

2.2.5 Спекорящая добавка $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)

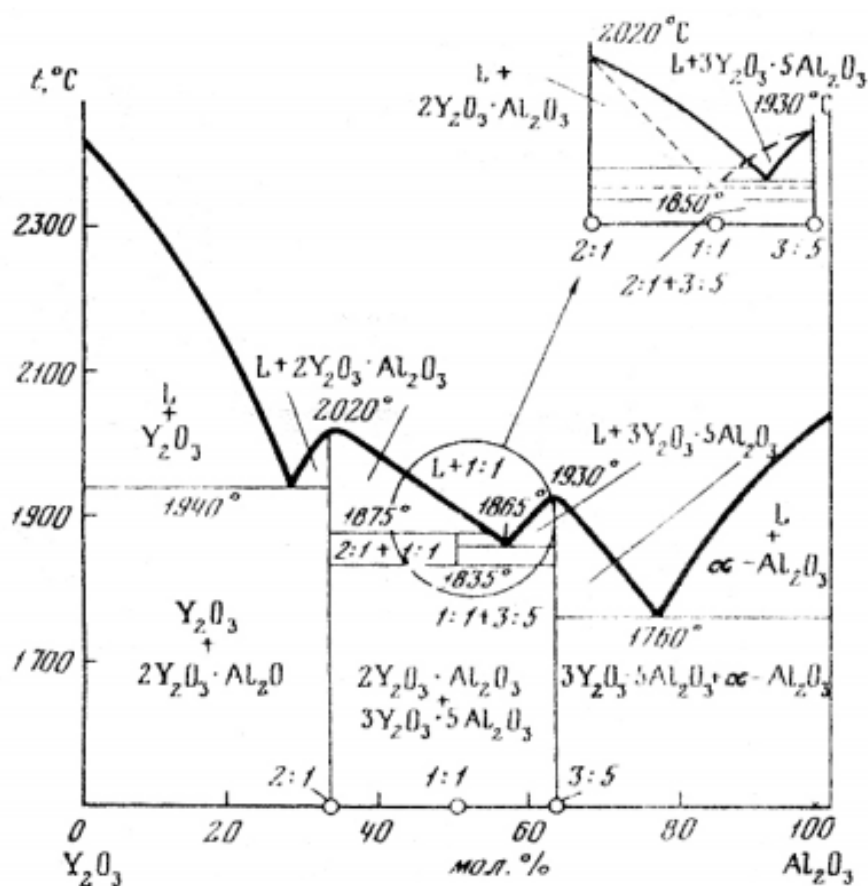


Рисунок 28 – Диаграмма состояния $Y_2O_3-Al_2O_3$ [135]

С целью возможности сравнения полученных результатов с литературными данными использовали наиболее часто применяемые при получении карбидкремниевой керамики спекорящие добавки иттрий-алюминиевый гранат (YAG) и смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) (рис.28).

Исходными порошками для получения добавки $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) являлись: оксид алюминия с размером частиц $d_{0,5} = 1,0$ мкм и оксид иттрия с размером частиц $d_{0,5} = 10,4$ мкм (рис. 29).

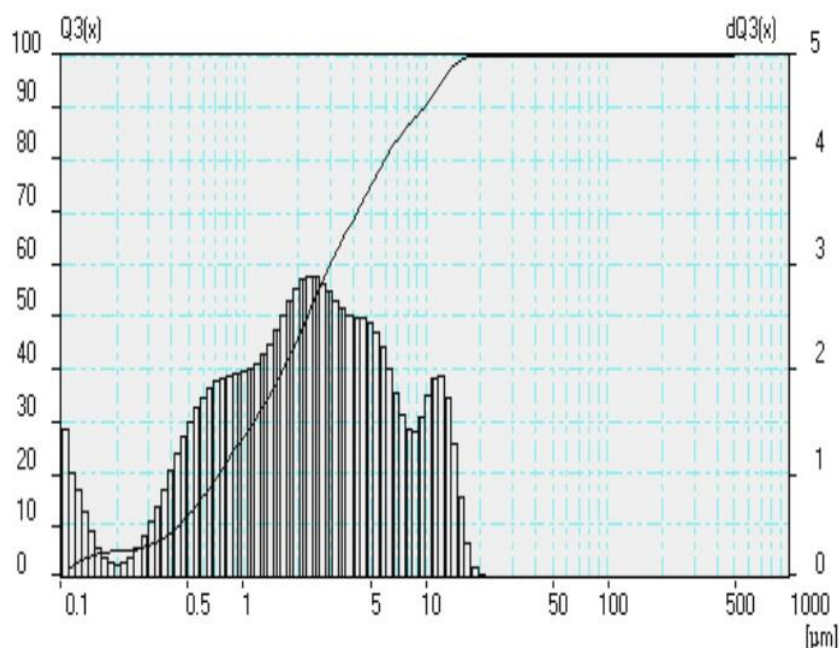


Рисунок 29 – Гранулометрический состав порошка добавки в виде смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)

2.2.6 Волокна карбида кремния, полученные силицированием углеродной ткани парами SiO, и их физико-химические и механические свойства

В результате совместной работы ИМЕТ РАН с институтом химии Коми РАН разработан метод получения текстильного материала на основе SiC силицированием углеродной ткани парами SiO [136]. Метод основан на превращении углерода в карбид кремния в газовой среде SiO по следующей реакции:



На основе вакуумной печи была спроектирована установка, которая представляла собой два тигля, помещенных друг в друга (рис. 30). В малый тигель помещают углеродную ткань Toho Tenax HTS40-E13-3K (Toho Tenax, Япония) с поверхностной плотностью 200 г/м^2 , с диаметром единичного волокна 5-7 мкм, состоящей из 3000 нитей в пучке, и реакционную смесь – источник SiO. Для создания газовой атмосферы SiO использовали эквимольярную смесь порошков

кремния Si “х.ч.” и диоксида кремния SiO₂ (“ч.д.а.”, ГОСТ 9428-73). В ходе процесса, согласно описанной методике, производится непрерывная откачка газообразных продуктов. Химический поглотитель CO – активированный уголь. Силицирование углеродной ткани парами SiO реализуется при температуре 1300°C [136].

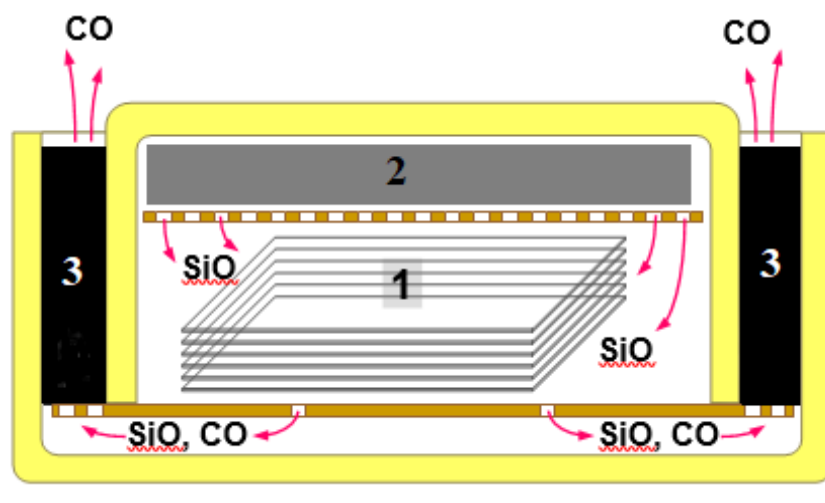


Рисунок 30 – Реактор на основе вакуумной печи для синтеза волокон SiC (1 – силицируемый материал, 2- реакционный источник SiO (смесь Si и SiO₂), 3- химический поглотитель CO (активированный уголь))

В зависимости от времени протекания процесса, степень конверсии волокна можно варьировать.

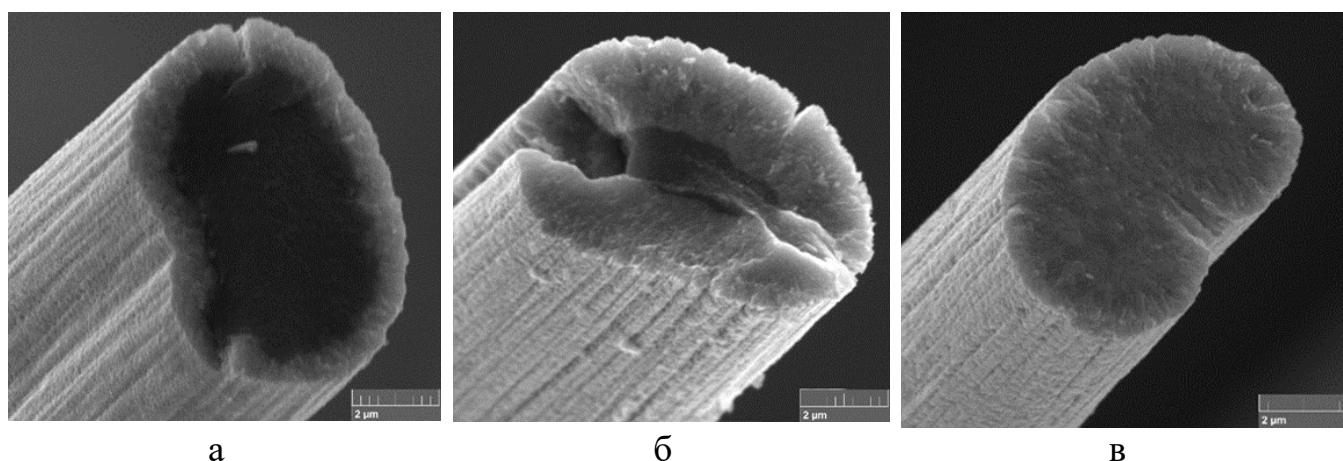


Рисунок 31 – Углеродные волокна, различной степени конверсии SiC: а – 23%, б – 90%, в – 100%

Согласно данному методу [136], возможно получить волокна разной степени конверсии (рис.31) для создания композитов, как с послойной укладкой армирующего компонента в виде ткани (рис.32 б), так и с хаотичным распределением его в объеме матрицы в виде волокон.

Разработанный способ получения позволяет сохранить целостность и плетение синтезированной ткани, а также, диаметр волокна остается неизменным (рис. 32).

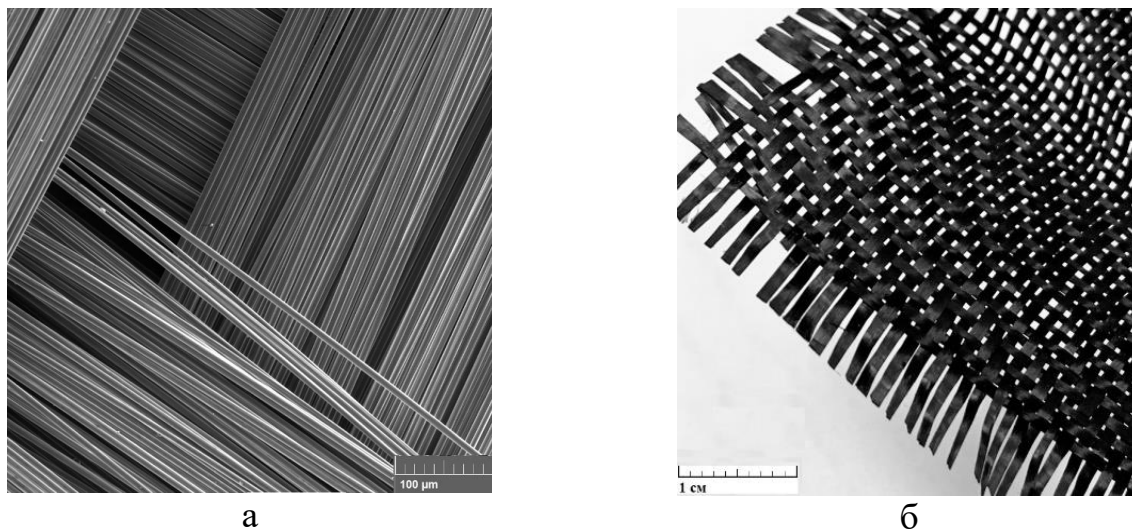


Рисунок 32 – а – Углеродная ткань, б – карбидкремниевая ткань

На рисунке 33 представлены результаты рентгенофазового анализа исходной углеродной и карбидкремниевой ткани, полученной методом силицирования углеродной ткани парами SiO.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, фазовый состав углеродной ткани состоит из 100% углерода модификации 2H (карточка PDF 41-1487, практически 100%, другие фазы не регистрируются). Фазовый состав полученной карбидкремниевой ткани состоит из смеси двух модификаций SiC: кубической β -SiC (3C-SiC) и гексагональной α -SiC (6H-SiC) с характерным уширением дифракционных пиков, указывающим на образование в ходе силицирования наноразмерных частиц. На рис. 33 отмечены основные дифракционные максимумы (за исключением слабоинтенсивных), относящиеся к

политипу 6H-SiC (COD карточка 96-901-1662), поскольку все рефлексы кубической 3C-SiC фазы (COD карточка 96-101-0996) совпадают (перекрываются) с отражениями α -SiC.

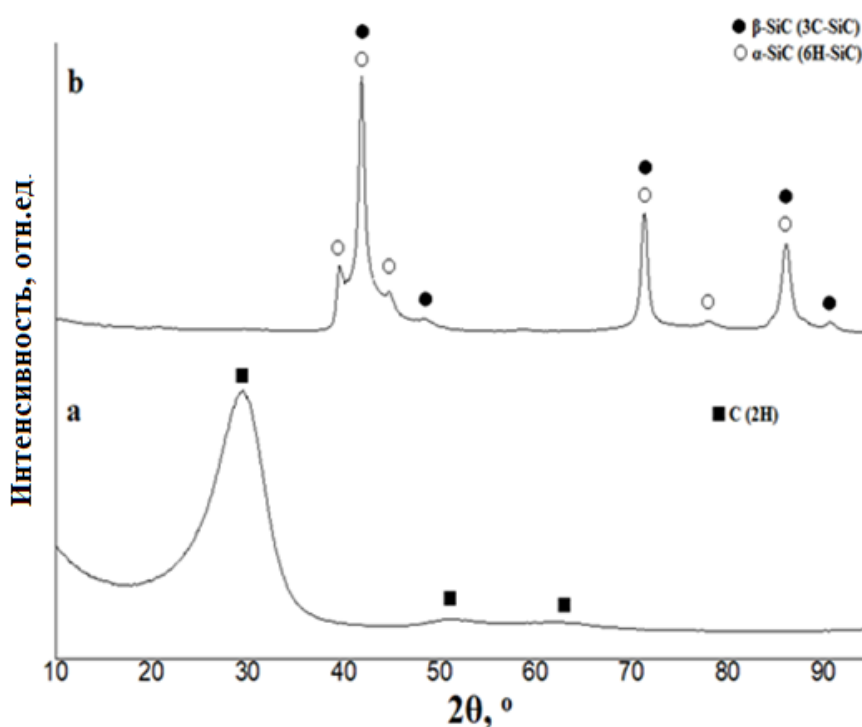


Рисунок 33 – Дифрактограмма волокон: а - углеродных, б - карбида кремния, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO

Согласно оценкам, полученным с помощью формулы Шеррера-Селякова, размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов) волокон карбида кремния составляет 10 нм. На микрофотографии излома отдельного волокна (рис. 34) полученной карбидкремниевой ткани видны сросшиеся зёрна (кристаллиты) SiC, размер которых изменяется в широком интервале - от нескольких десятков до сотен нанометров. Методом Ритвельда рассчитано соотношения фаз 3C-SiC : 6H-SiC = 68,4% : 31,6%.

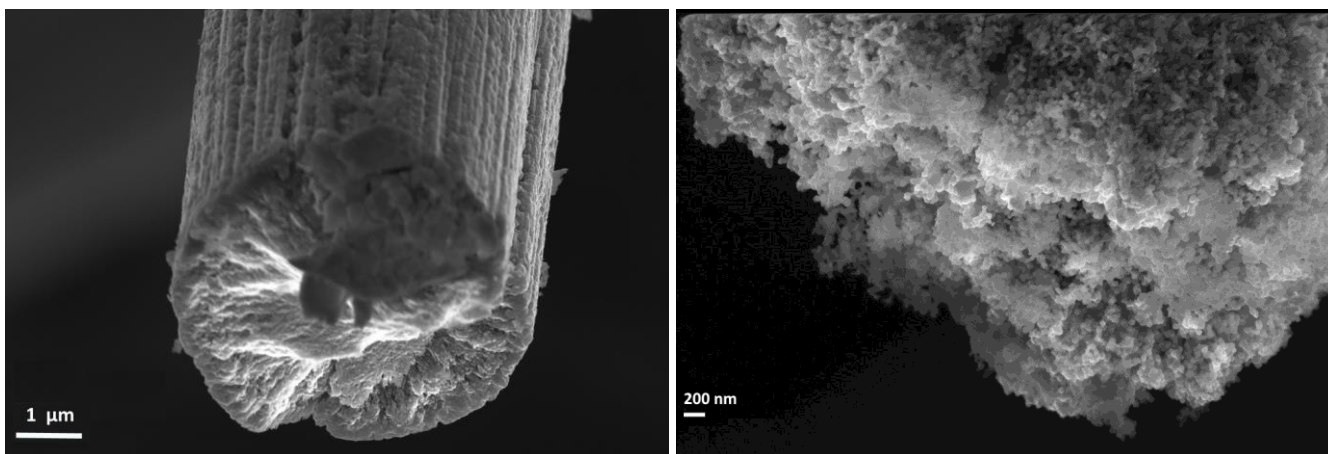


Рисунок 34 – СЭМ высокого разрешения поперечного сечения волокна SiC

Элементный анализ волокон SiC, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO выявил наличие кремния, углерода и кислорода (рис. 35).

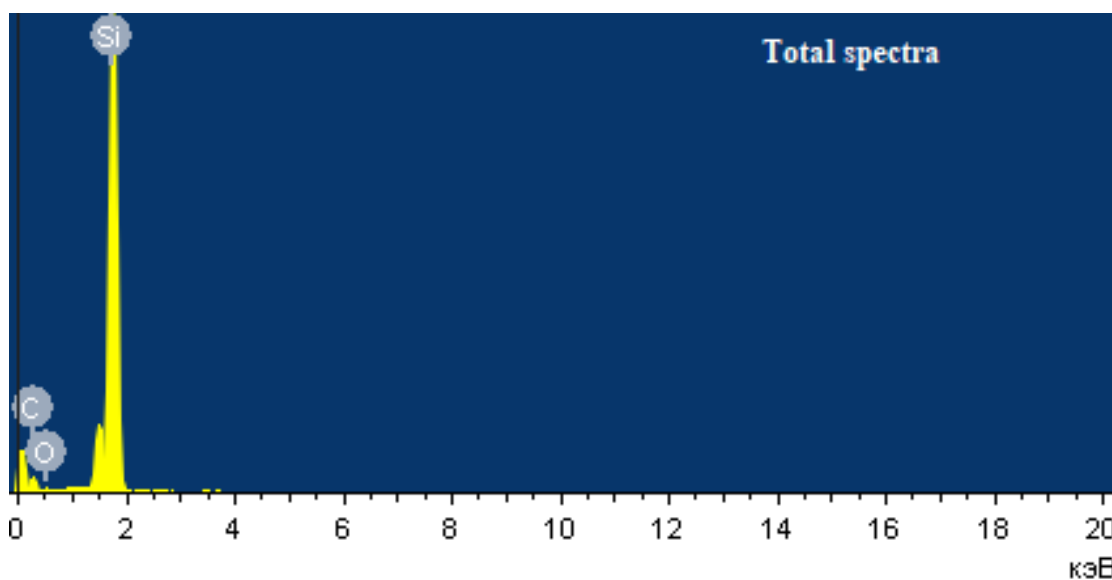


Рисунок 35 – Спектр характеристического излучения образца SiC_f, полученного силицированием углеродной ткани

2.2.6.1 Содержание кислорода в волокнах SiC_f

Образцы исходной углеродной ткани, силицированной углеродной ткани и волокон SiC, полученных методом силицирования, были проанализированы на содержание кислорода. Измерения проводили на анализаторе кислорода и азота

фирмы “Лесо” модель ТС-600. По данным анализа кислорода в волокнах карбида кремния (выполненного с использованием методики восстановительного плавления образца в графитовом тигле), его общее содержание в образцах полученной карбидкремниевой ткани не превышает 2,18 мас.%, в волокнах 2,1 мас.% (табл. 5).

Таблица №5. Содержание кислорода в текстильных армирующих компонентах.

Образец	Содержание кислорода, мас. %	Стандартное отклонение, S_d
Углеродная ткань	0,77	0,05
Ткань SiC	2,18	0,08
Волокно SiC	2,10	0,02

2.2.6.2 Микротвердость и модуль упругости волокон SiC_f, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO

Для измерения микротвердость и модуля упругости волокон SiC_f, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO, с помощью оптического микроскопа выбирали участок отшлифованного образца с лежащими горизонтально волокнами, предварительно залитые в смолу. На выбранном участке проводили серии испытаний с помощью индентирования. Инденты проведены по прямоугольной сетке с шагом 5 мкм вдоль волокон и 2 мкм поперёк волокон. Максимальная сила нагружения — 2 мН. Скорость нагружения 100 нм/сек. Выдержка при максимальной нагрузке — 1 сек. Калибровка прибора проведена на плавленном кварце: микротвёрдость 9,3 ГПа, модуль упругости 72.7 ГПа.

На рисунке 36 приведена фотография оптической микроструктуры волокон после проведения испытаний.

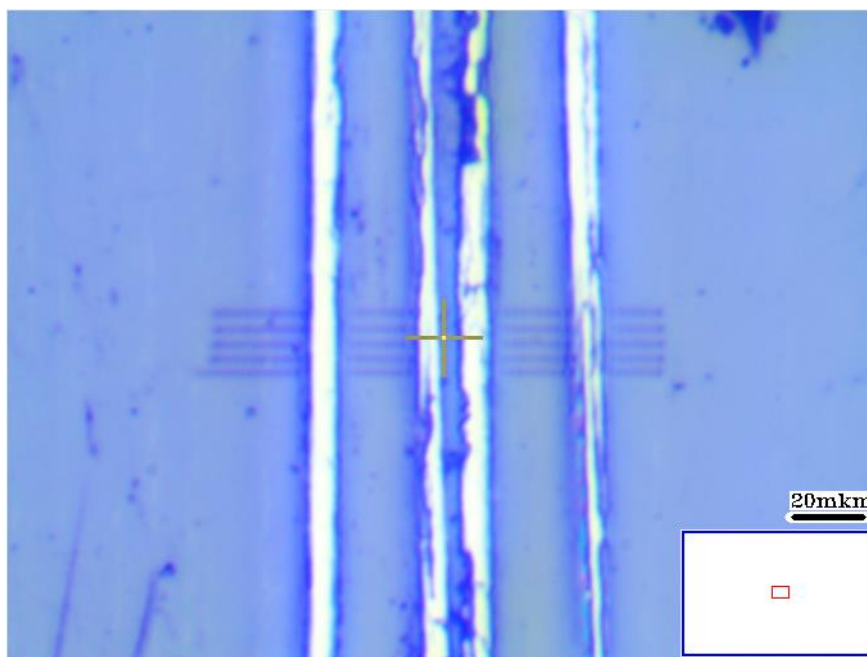
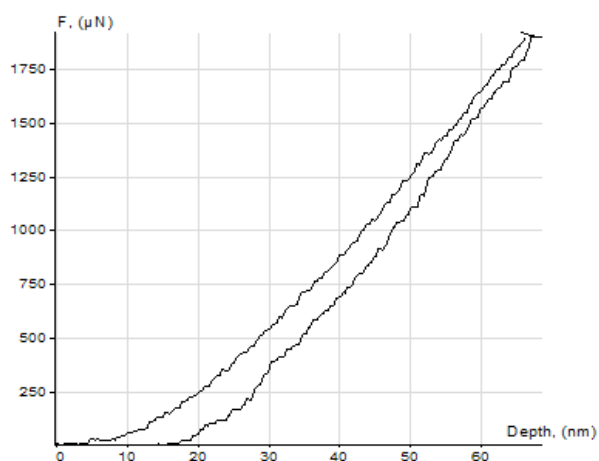
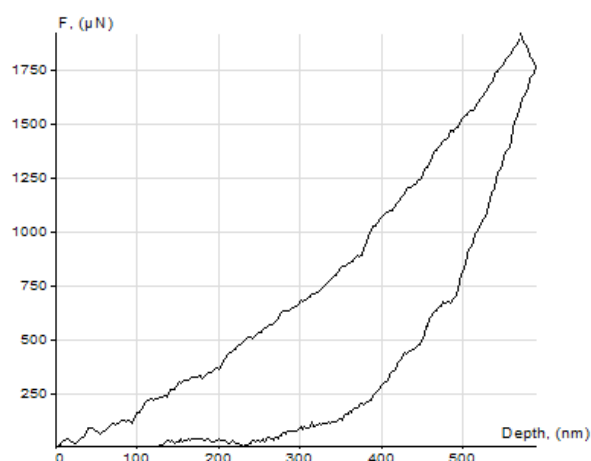


Рисунок 36 – Оптическая фотография волокон

На рисунке 37 приведены кривые нагружения-разгружения (зависимости силы нагружения от внедрения индентора в материал) полученные на материалах волокна и заливки.



а



б

Рисунок 37 – Кривая нагружения-разгружения сделанная в волокно (а), материал заливки (б)

На рисунках 38 (а, б) и 39 (а, б) приведены карты и профили микротвёрдости и модуля упругости, построенные по проведенным индентам. Каждый пиксель карты показывает твёрдость области, измеренную за одно испытание индентированием. Чем светлее цвет пикселя, тем выше микротвёрдость или модуль упругости соответствующей области. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что максимальная микротвёрдость наблюдается в центрах волокон.

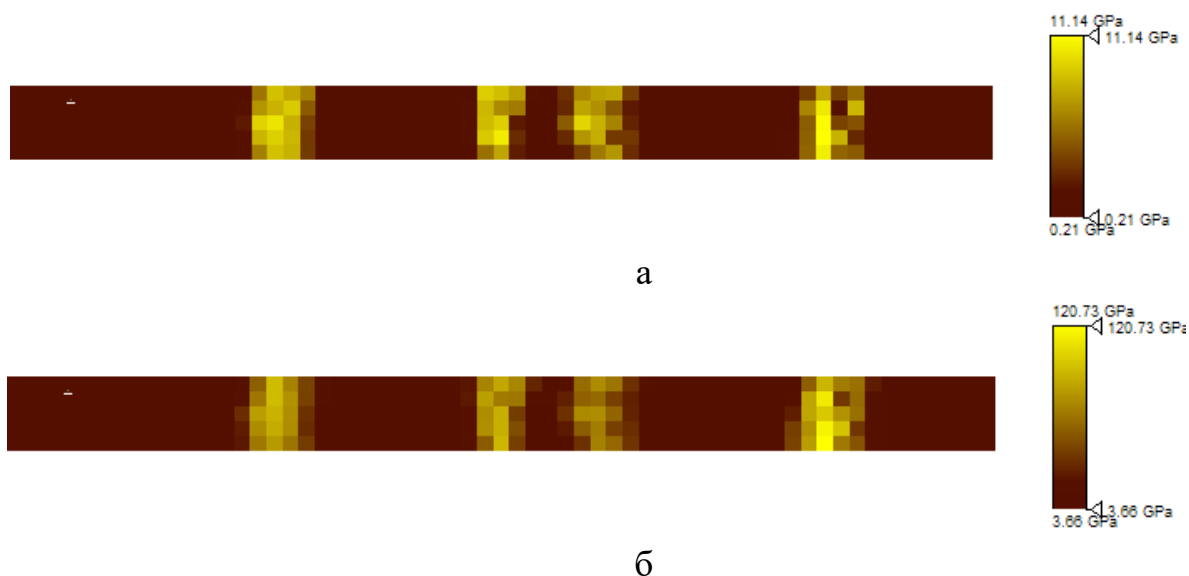
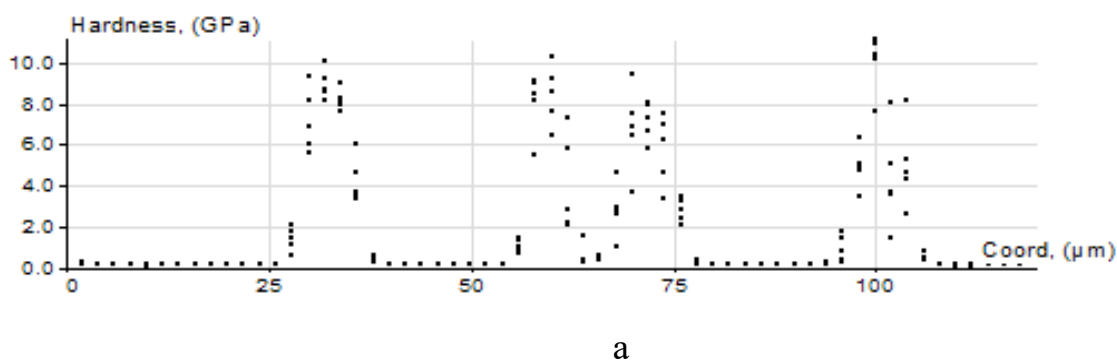


Рисунок 38 – Карта микротвёрдости (а) и модуля упругости (б)



а

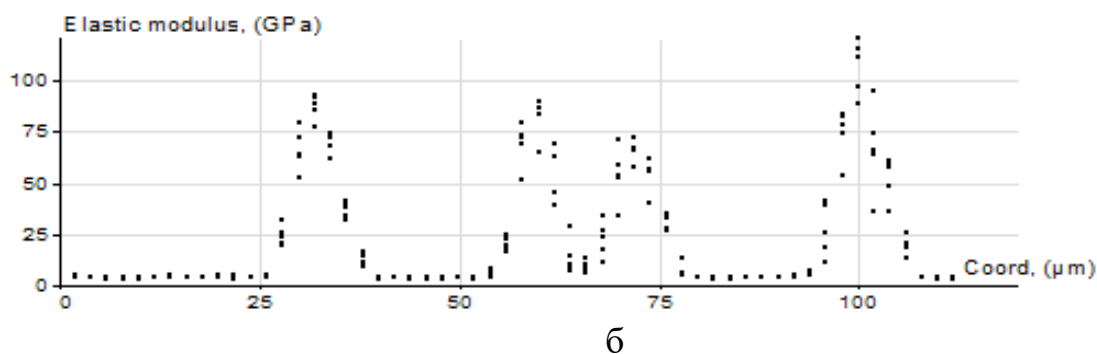


Рисунок 39 – Профиль твёрдости (а) и модуля упругости (б) волокон

В таблице 6 приведены значения микротвёрдости и модуля упругости, рассчитанные по точкам, расположенные в центрах крайнего левого и крайнего правого волокна.

Таблица 6. Механические свойства волокон.

	Микротвёрдость Н, ГПа	Модуль упругости E^* , ГПа
Левое волокно	9.0 ± 0.7	88 ± 6
Правое волокно	10.7 ± 0.4	110 ± 10

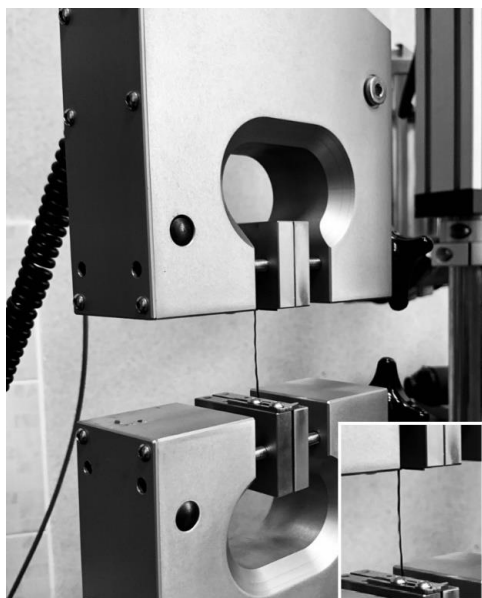
* — приведённый модуль упругости $E^* = E / (1 - \nu^2)$, где ν – коэффициент

Определение микротвёрдости и модуля упругости выполнено методом инструментального индентирования (ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002)] трехгранной пирамидой типа Берковича. Установлено, что значение микротвёрдости волокон SiC_f составляет $10,7 \pm 0,4$ ГПа, модуля упругости 110 ± 10 ГПа.

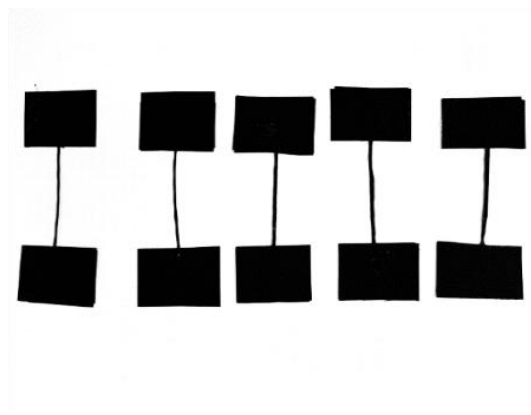
2.2.6.3 Измерение прочности волокон SiC_f при растяжении

Прочность при растяжении волокон измеряли на разрывной машине Instron 5581 (рисунок 40а). Общее количество испытуемых образцов в партии волокон должно быть не менее 30 штук. В одном пучке содержалось 3000 моноволокон. Проводили нанесение полимерного покрытия на поверхность текстильного материала, состоящего из волокон SiC с последующим его отверждением. После

отверждения текстильный материал разбирают на пучки волокон. Пучки волокон фиксировались с двух сторон (рисунок 40б) согласно ГОСТ Р 57407-2017 [138]. Согласно проведенным испытаниям, прочность на растяжение SiC волокон составила 1500 ± 120 МПа.



а



б

Рисунок 40 – а – Разрывная машина Instron 5581 для определения предела прочности при растяжении волокон карбида кремния; б – образцы волокон карбида кремния, полученные методом силицирования углеродной ткани парами SiO, для исследования предела прочности при растяжении

ГЛАВА 3 Исследование взаимодействия спекающих добавок с SiC

Спекающие добавки при жидкофазном спекании образуют жидкую фазу, которая облегчает процесс спекания и снижает температуру, при которой протекает весь процесс.

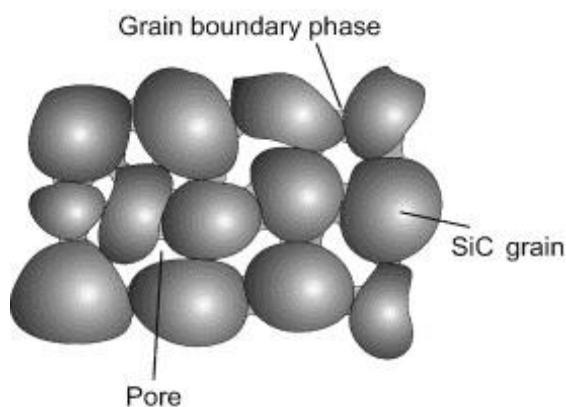


Рисунок 40 – Схематическое изображение микроструктуры пористого LPS-SiC [139]

Процесс спекания в сочетании с участием жидкой фазы имеет решающее влияние на структуру, фазовый состав и, как следствие, на свойства материала. Помимо образования соединений сложного состава с участием компонентов спекающих добавок в качестве межзеренной фазы между зернами SiC, может происходить восстановление оксидов карбидом кремния и образование вторичных карбидов [139]. На рисунке 40 представлено схематическое изображение микроструктуры LPS-SiC.

Для установления возможных образующихся фаз проведено исследование, которое заключается в изучении взаимодействия спекающих добавок (YAG, смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ в соотношении 3:5) с SiC.

С помощью дилатометра DIL 402 (Netzsch, Германия) исследовано взаимодействие керамики SiC со спекающими добавками (YAG, смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)). Для исследования использовали образцы, приготовленные из двух различных порошков SiC: 1) – из карбида кремния СВС (ИСМАН) и 2) – из карбида кремния М5 (ВАЗ), содержащих по 10 мас.% спекающей добавки YAG.

Характер взаимодействия оценивали с помощью дилатометрических исследований. Изменение линейных размеров образцов при нагревании регистрировали от комнатной температуры до 1850°C при постоянной скорости нагревания 10°C/мин (рис. 41).

Практически одинаковый ход кривых dL/L_0 образцов из обоих порошков до 1400°C обусловлен собственным расширением SiC (4,08% для СВС и 4,15% для порошка М5). Начало линейной усадки заготовок из СВС порошка SiC регистрируется при температуре 1623°C, максимальная скорость усадки, определенная по первой производной, при 1680°C (относительная усадка 1,1%) и при температуре 1820°C кривая выходит на плато. Начало линейной усадки заготовок из порошка М5 наблюдается при 1543°C, в интервале 1568-1780°C происходит уплотнение с двумя максимумами скорости уплотнения при 1590 и 1730°C (линейная усадка образца – 1,02%) и при температуре 1800°C градусов кривая выходит на плато.

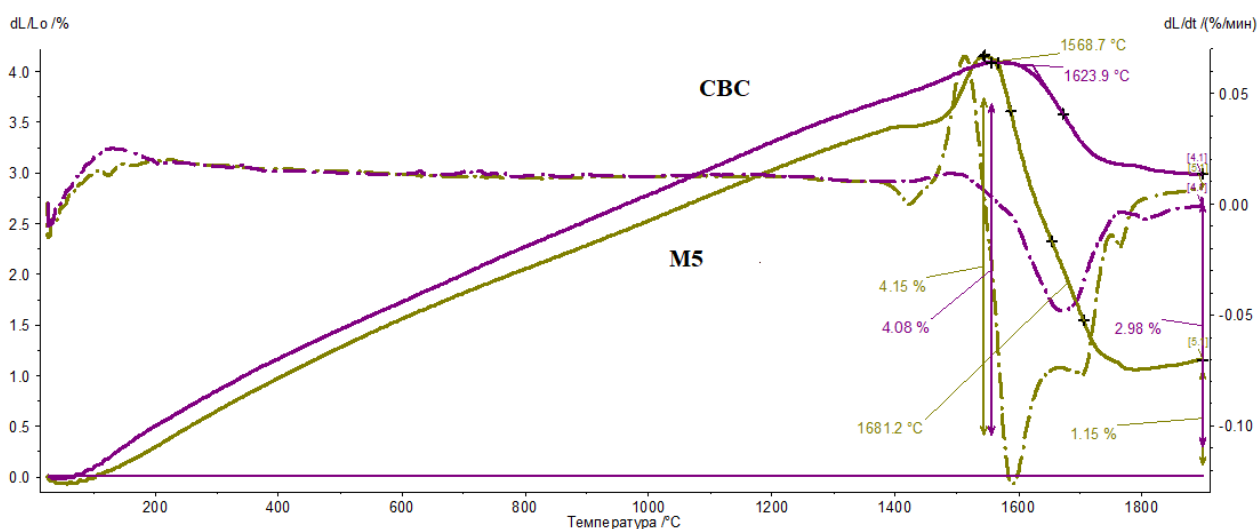


Рисунок 41 – Кривые относительного удлинения заготовок из порошка карбида кремния СВС (ИСМАН) с добавкой YAG (10 мас.%) и порошка М5 (ВАЗ) с добавкой YAG (10 мас.%)

Столь существенное различие в характере усадки, по-видимому, обусловлено тем, что частицы порошка, полученного методом СВС, имеют меньший размер и сферическую форму, в сравнении с частицами порошка М5, имеющим осколочную форму. Кроме того, порошок М5 отличается заметным содержанием примесей (согласно ГОСТ 26327-84, содержание основного вещества в М5 может составлять 81-91% SiC), способные образовывать легкоплавкие композиции. Известно [5], что частицы порошка, имеющие сферическую форму, лучше уплотняются – это подтверждается в ходе проведенного исследования.

Специфику взаимодействия SiC со спекающими добавками YAG и смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)) изучали в интервале от 1000 до 1800°C методом непосредственного контактного взаимодействия. Для проведения экспериментов использовали плоские полированные пластины керамики карбида кремния, полученной методом реакционного спекания (рис. 42).



Рисунок 42 – Образец из SiC до начала эксперимента

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 43), образец карбида кремния состоит из смеси модификаций β - и α -SiC, а также, выявлено присутствие фазы кремния. Наличие кремния объясняется тем, что керамика

получена методом реакционного спекания (пропитка заготовки из SiC расплавом жидкого кремния).

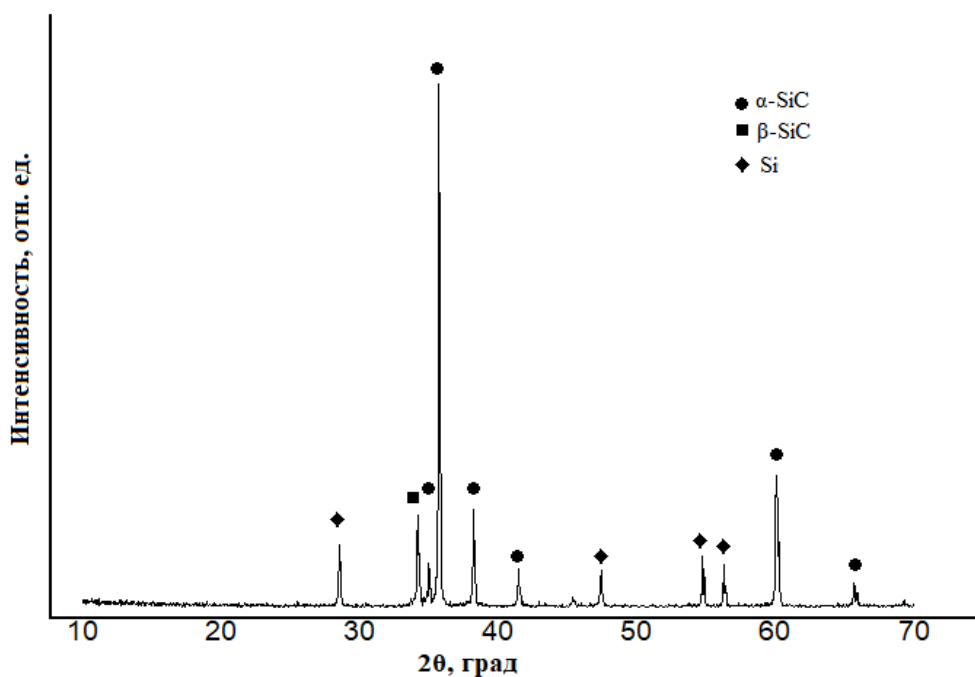


Рисунок 43 – Дифрактограмма поверхности образца из карбида кремния, полученного методом реакционного спекания

Было изучено поведение используемых в работе добавок: YAG, смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5). Добавку формировали сухим прессованием в форме цилиндра с размерами 1x1 мм, который помещали на поверхность керамического образца реакционноспеченного SiC (10x10 мм). Подложку SiC с размещенной на нем добавкой помещали в графитовую печь Thermal Technology Inc. high temperature experts, модель HP20-3560-20. Камеру печи вакуумировали и заполняли аргоном. Нагревание производили со скоростью 10 град/мин до температуры плавления спекающей добавки при постоянной продувке камеры печи аргоном. Изменение геометрической формы и размеров регистрировали с помощью фотокамеры и компьютера, изменение температуры регистрировали пирометром Raytek.

3.1 Исследование взаимодействия добавки YAG с SiC

На рисунке 44 представлены фотографии образца добавки YAG на подложке SiC при нагревании до температуры плавления добавки иттрий-алюминиевого граната (1930°C) до (рис. 44а) и после (рис. 44б) проведения эксперимента.

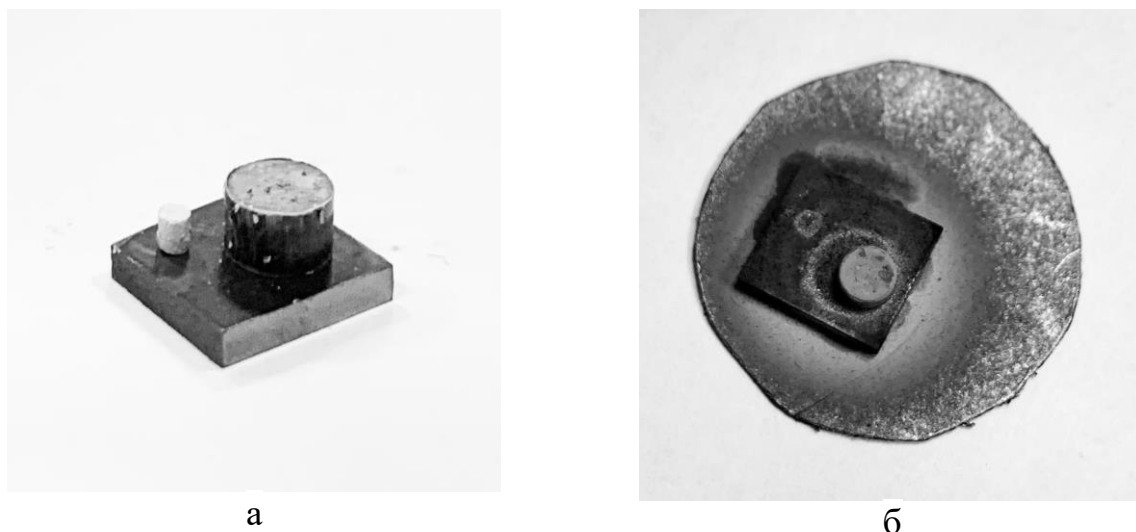
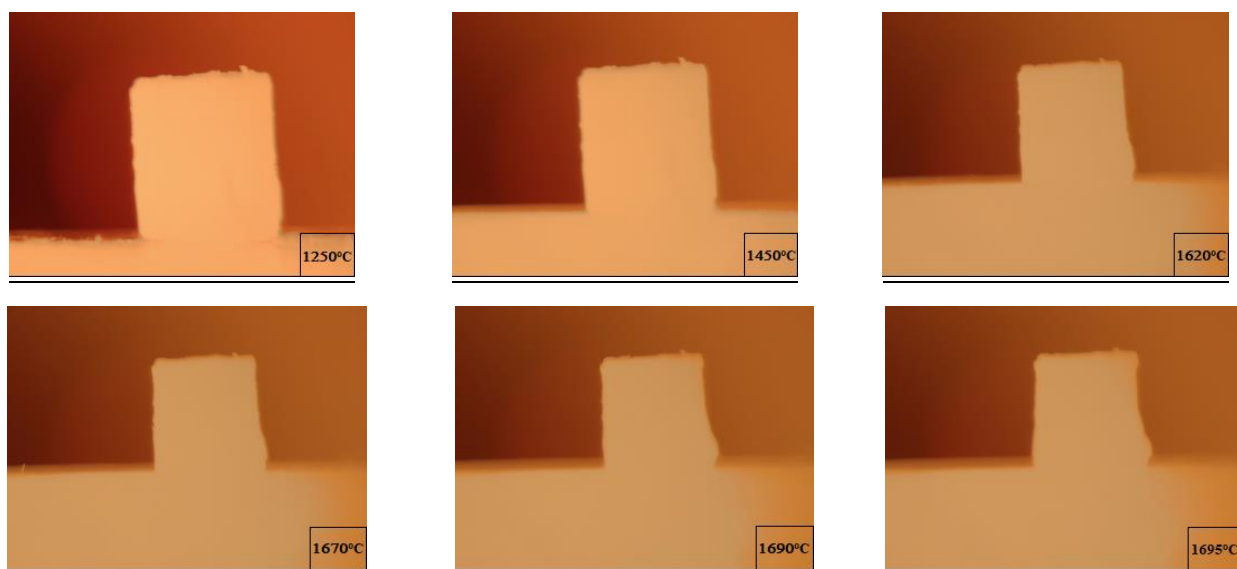
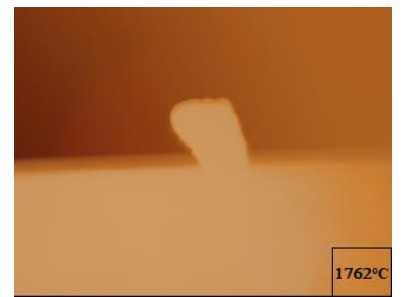
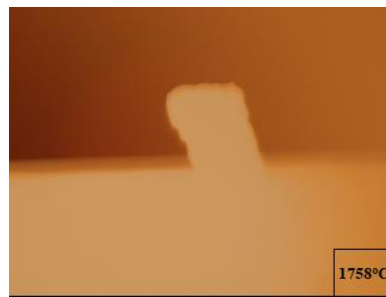
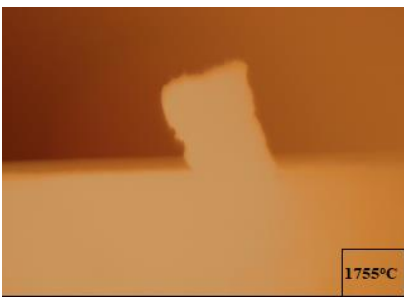
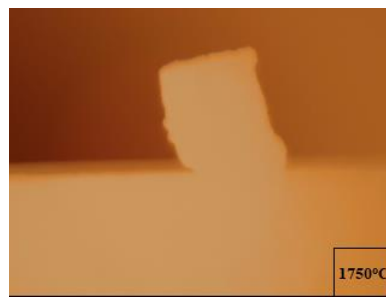
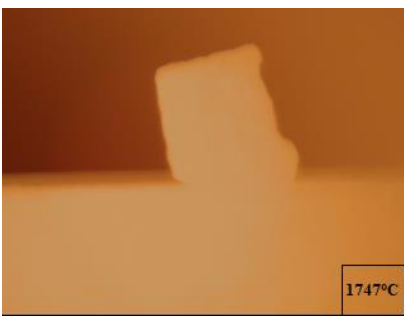
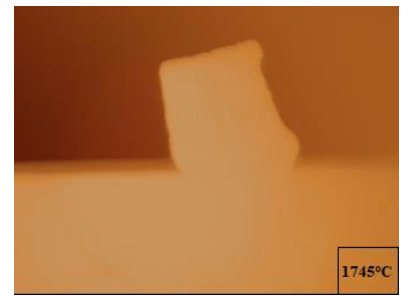
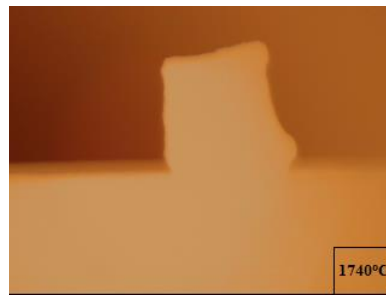
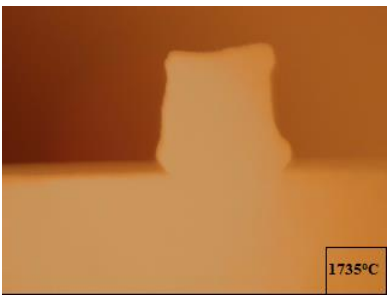
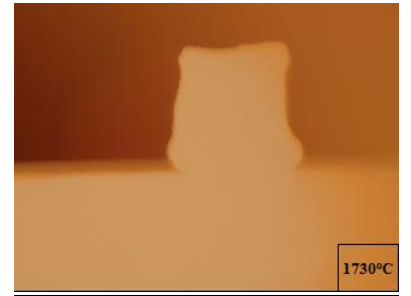
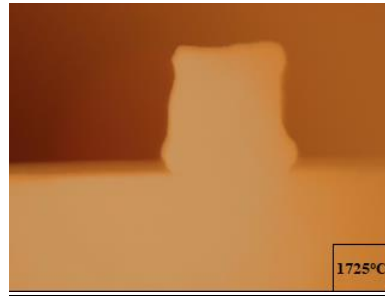
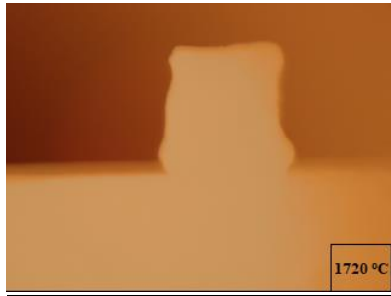
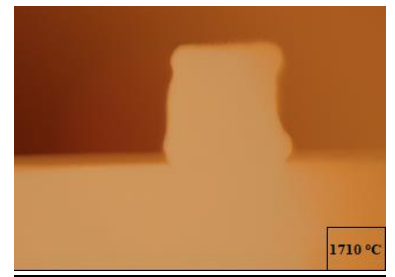
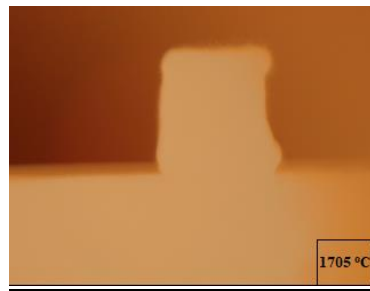
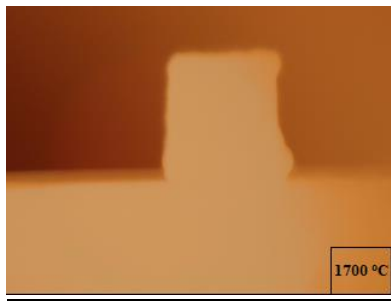


Рисунок 44 – Добавка YAG на подложке SiC: а-до эксперимента, б-после эксперимента





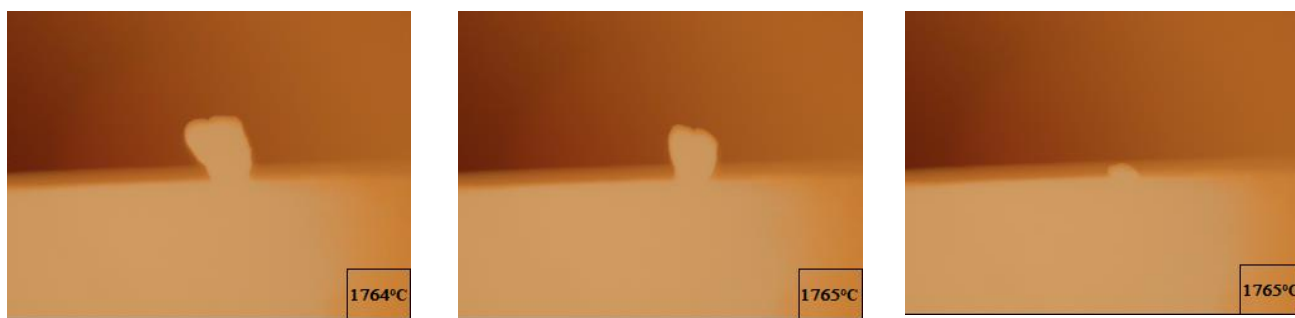


Рисунок 45 – Контактное взаимодействие добавки YAG с подложкой SiC

На рисунке 45 проиллюстрировано поведение добавки на подложке из карбида кремния с увеличением температуры печи.

В ходе наблюдений за протеканием эксперимента, установлено, что размягчение добавки YAG, сопровождающееся изменением геометрической формы, происходит при температуре около 1700°C. При увеличении температуры до 1800°C, с образованием жидкой фазы добавки, происходит ее растекание по поверхности карбида кремния и частичная пропитка области вокруг контакта с подложкой. Это данные свидетельствуют о том, что взаимодействие SiC с добавками происходит ниже температуры плавления оксидной добавки ($t_{\text{пл. YAG}} = 1930^\circ\text{C}$).

После взаимодействия реакционно-спеченного SiC с добавкой YAG, поверхность керамических подложек исследовали с помощью СЭМ. На рисунке 46 представлены СЭМ участков поверхности образцов керамики в области контакта добавок с подложкой, на которых видно, что после взаимодействия поверхность является неоднородной – зёрна (частицы) SiC (тёмные участки) окружены продуктами кристаллизации жидкой фазы (светлые области).

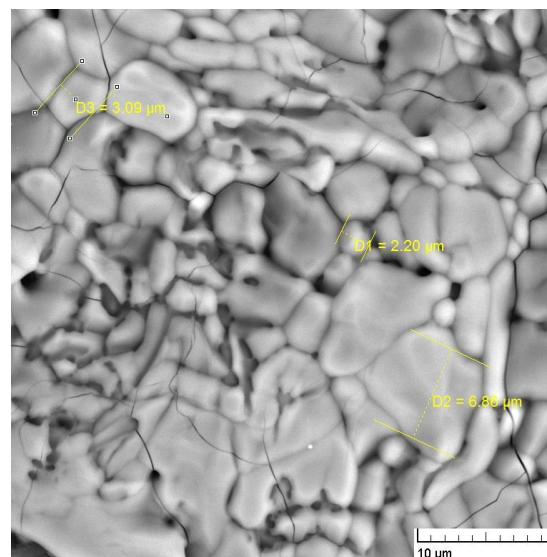
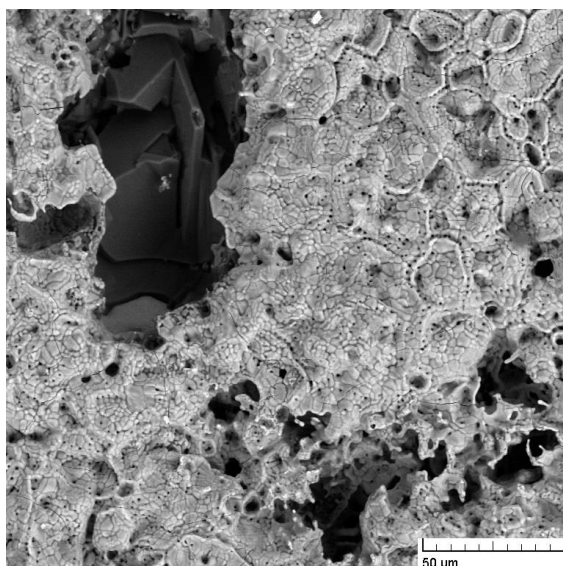


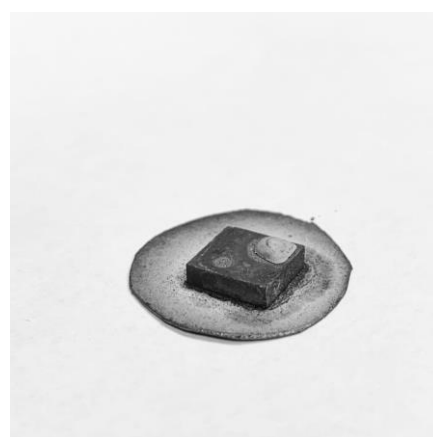
Рисунок 46 – СЭМ поверхности реакционно-спеченного SiC после взаимодействия с добавкой YAG

3.2 Исследование взаимодействия добавки смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) с SiC

На рисунке 47 представлена спрессованная в форме цилиндра добавка на подложке реакционно-спеченного карбида кремния до (рис. 47а) и после (рис. 47б) проведения эксперимента.

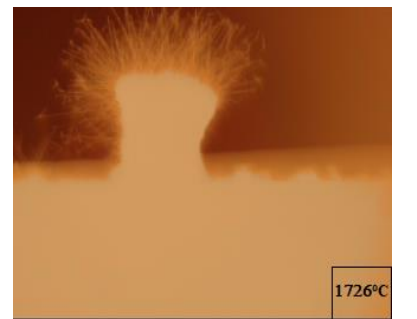
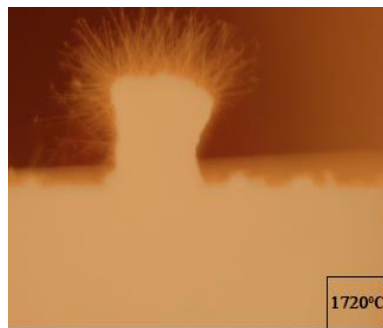
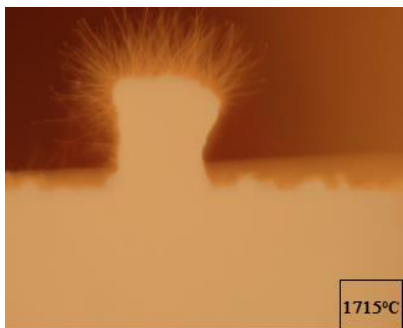
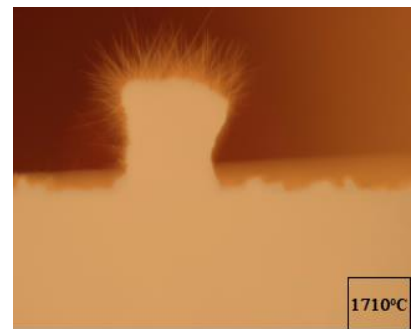
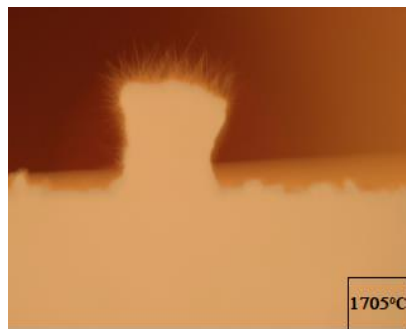
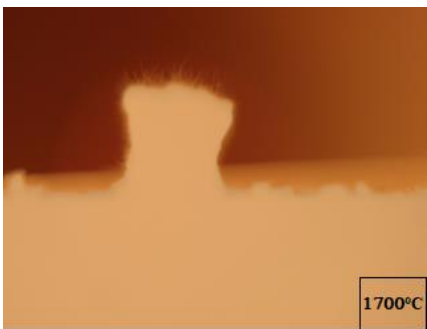
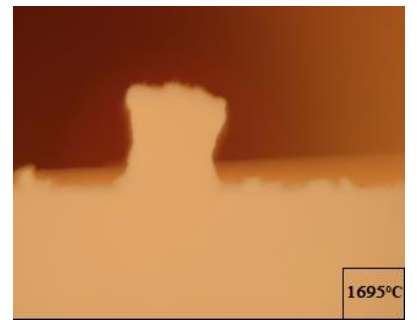
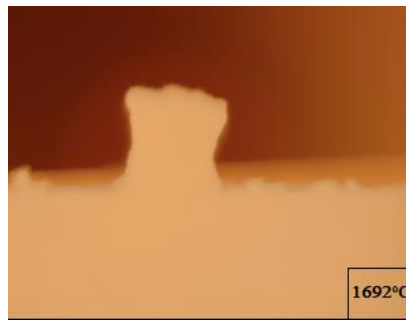
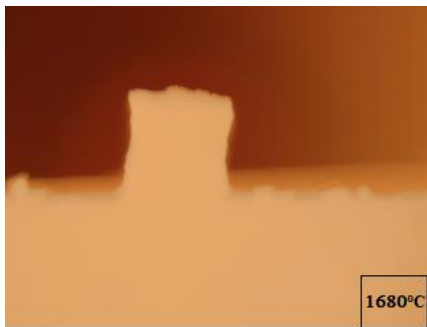
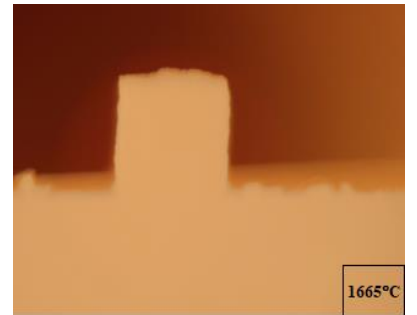
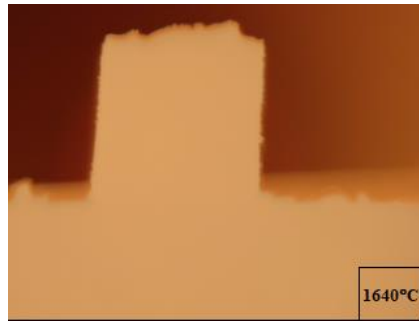
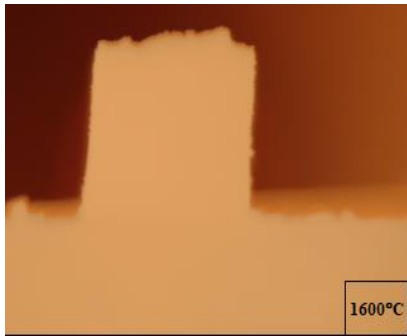
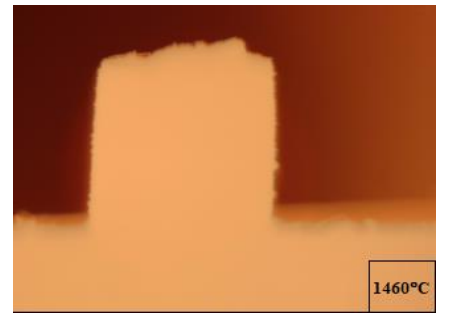
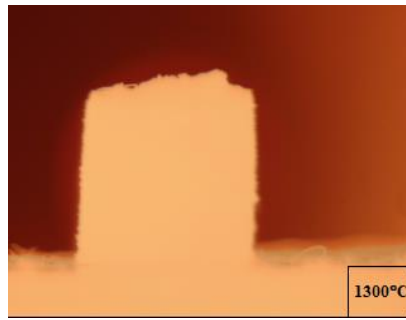
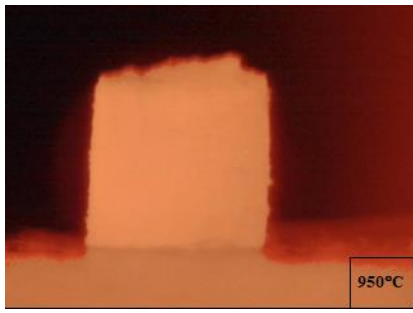


а



б

Рисунок 47 – Добавка смесь оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) на подложке SiC: а – до эксперимента, б – после эксперимента



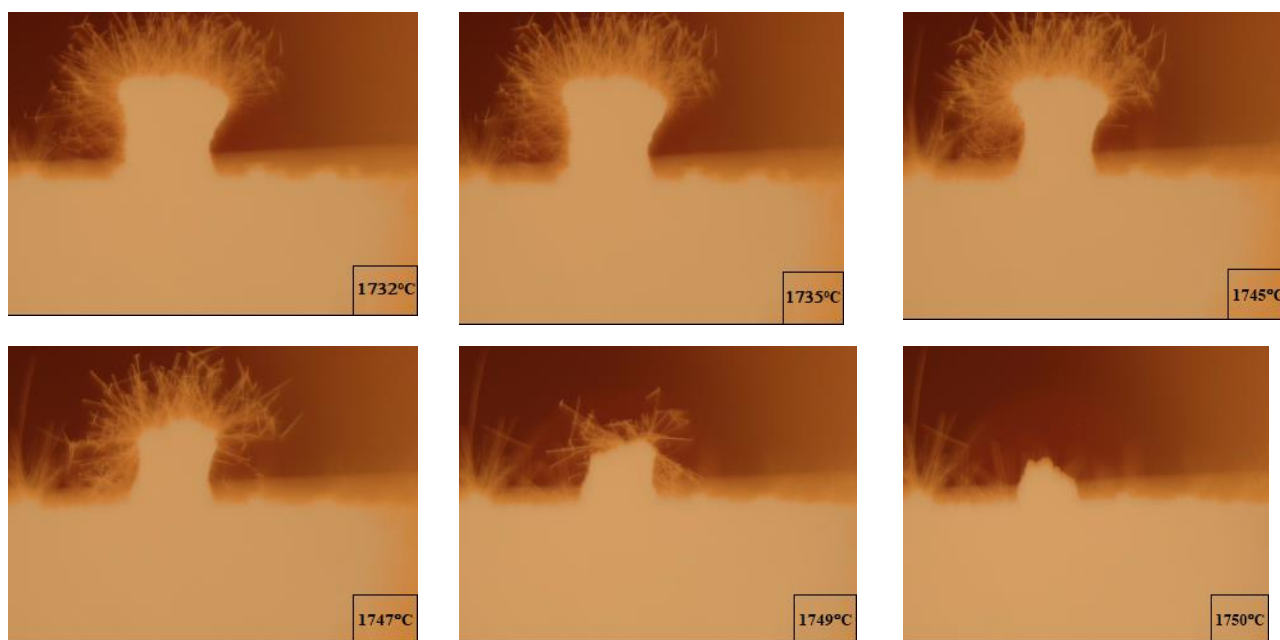


Рисунок 48 – Контактное взаимодействие добавки в виде смеси оксидов Y_2O_3 - Al_2O_3 (3:5) с подложкой SiC

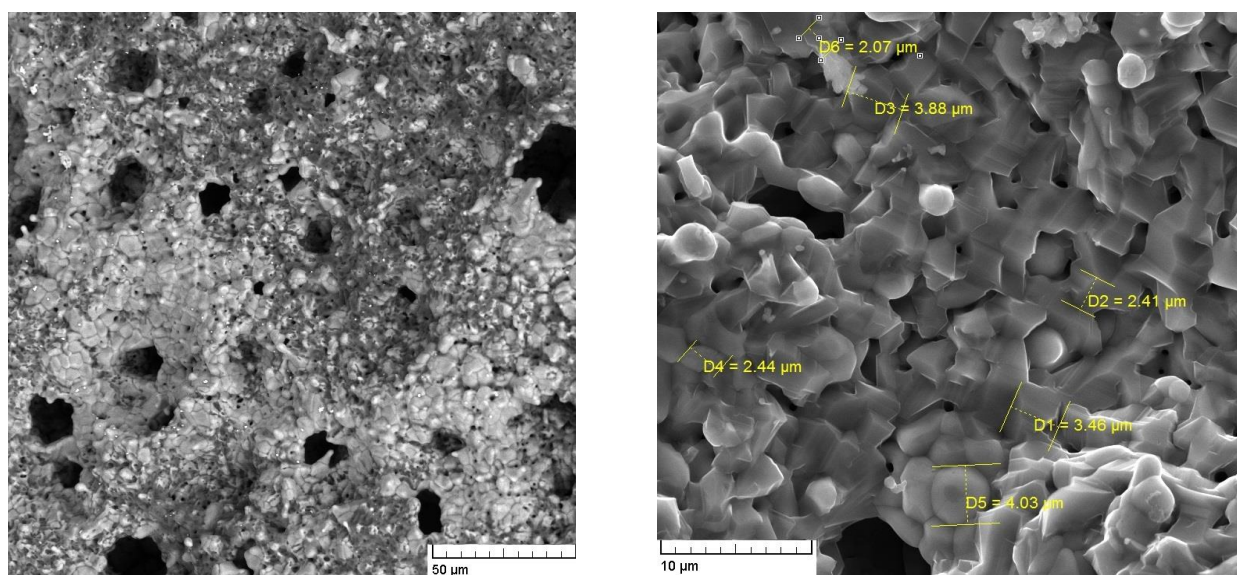


Рисунок 49 – СЭМ поверхности реакционно-спеченного SiC после взаимодействия с добавкой Y_2O_3 - Al_2O_3 (3:5)

Размягчение добавки Y_2O_3 - Al_2O_3 (3:5) происходит при температуре около $1680^\circ C$ (рис. 48), и при дальнейшем росте температуры до $1800^\circ C$ с образованием жидкой фазы добавки происходит ее растекание по поверхности карбида кремния и частичная пропитка области вокруг контакта с подложкой.

На рисунке 49 представлены СЭМ участков поверхности образцов керамики в области контакта добавок с подложкой, на которых видно, что после взаимодействия поверхность является неоднородной – зёрна (частицы) SiC (тёмные участки) окружены продуктами кристаллизации жидкой фазы (светлые области).

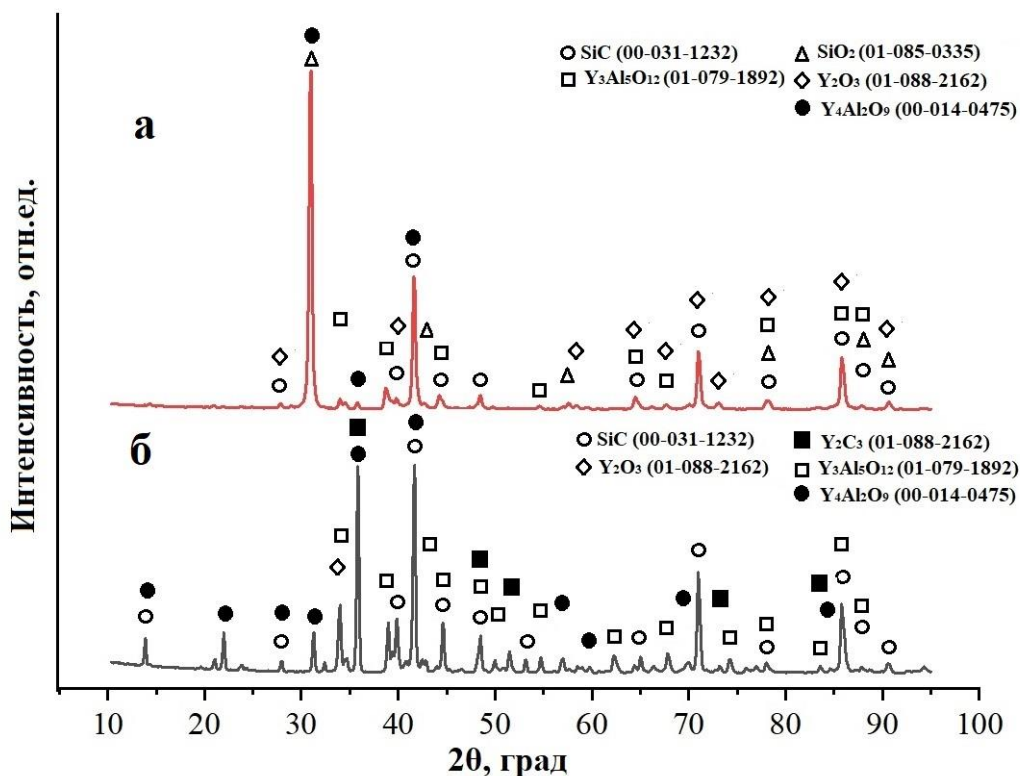


Рисунок 50 – Дифрактограмма керамики SiC после взаимодействия с добавкой а – YAG, б – Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)

Фазовый состав образовавшихся после взаимодействия с добавками продуктов определяли без дополнительной подготовки поверхности образцов. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью данных базы ICDD-2014. На рисунке 50 видно, что на дифрактограммах, кроме дифракционных максимумов основных исходных компонентов SiC (00-031-1232) и Y₃Al₅O₁₂ (01-079-1892), или Y₂O₃ (01-088-2162) для добавки Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5), присутствуют рефлексы, относящиеся к различным сочетаниям образовавшихся фаз - SiO₂ (01-085-0335), Y₄Al₂O₉ (01-014-0475), Y₂O₃ (01-088-2162) и Y₃Al₅O₁₂ (01-079-1892), Y₄Al₂O₉ (01-

014-0475), Y_2C_3 (00-088-2162) соответственно. Очевидно, что сложный фазовый состав продуктов кристаллизации расплава, образующегося при взаимодействии SiC с оксидными добавками, обусловлен непрерывным изменением его состава в процессе нагревания образцов в области 1700-1800°C.

ГЛАВА 4 Получение керамики на основе SiC

4.1 Керамика на основе шихты SiC (Saint Gobain), полученная методом свободного спекания с использованием горячего шликерного литья

В качестве исходного порошка использовали SiC фирмы Saint Gobain. Перед началом работы исходный порошок карбида кремния термостатировали в сушильном шкафу при температуре 100°C.

В качестве временной технологической связки (ВТС) использовали смесь парафина, воска и олеиновой кислоты. Данную смесь предварительно плавил в литьевом барабане установки УГШЛ, помещенном в сушильный шкаф, при температуре 85°C и выдерживали в течение 30 мин. после плавления. Затем, литьевой барабан с расплавленной ВТС, помещали в бак установки ЭЖОН-УГШЛ, туда же постепенно засыпали порошок. Содержание временной технологической связки контролировали методом подбора в интервале от 10 до 18 мас.% с шагом 0,5. Влияние содержания ВТС на качество получаемых образцов оценивали с помощью наличия внешних дефектов и сопоставлением измеренных и рассчитанных значений плотности полученных заготовок. Оптимальным (с точки зрения параметров литья и качества образцов) содержанием ВТС является значение 14 мас.%. При этом доля поверхностно активных веществ (олеиновая кислота, воск пчелиный) в ВТС находится в пределах 5–15% от массы термопластичной связки.

Влияние содержания ВТС в шликере на качество получаемых при отливке образцов иллюстрирует рисунок 51. При недостаточной текучести шликера, а именно, малом количестве ВТС и малом давлении подачи шликера в литьевую форму (пластина 50x30x5 мм), получаемые при формовании методом ГШЛ заготовки имели различные дефекты - трещины, неполная заливка литьевой формы (Рис. 51а), ядро, каверны (Рис. 51б). Снижение массы заготовки свидетельствовало о процессе седиментации частиц кремния в шликере. Для поддержания седиментационной устойчивости требовалось дополнительное

перемешивание шликера в установке после нескольких отливок заготовок. Перемешивание шликера проводили после каждого снижения массы заготовок. Проведенные исследования позволили подобрать оптимальное количество ВТС и режим литья шликера.

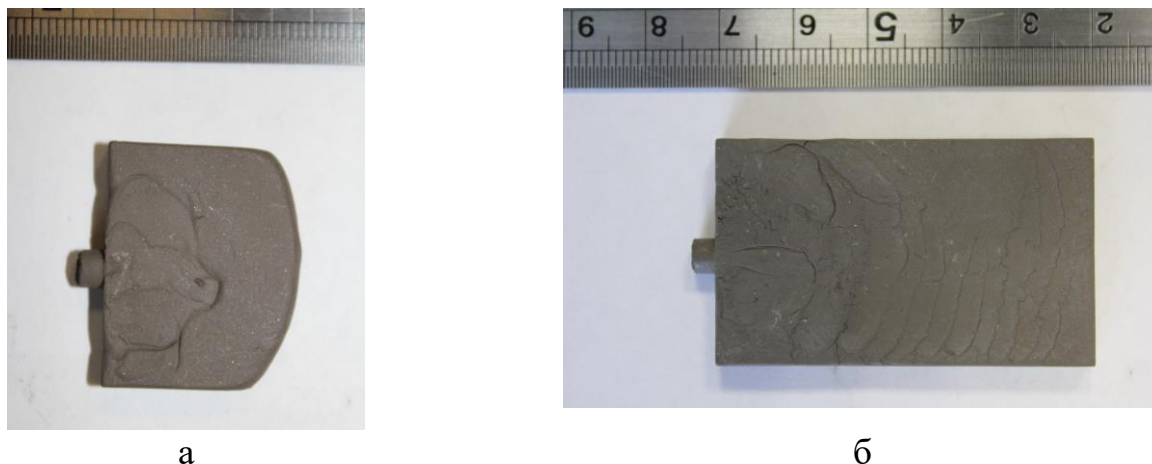


Рисунок 51 – Дефекты при формовании заготовок методом ГШЛ: а - неполная заливка литьевой формы, б – ядро, каверны

После формования образцов проводили удаление временной технологической связки. Для этого заготовки помещали в засыпку из порошка глинозема марки Г-00. Процесс условно разделен на четыре стадии (рис. 52): I (25-90°C) – нагревание до температуры расплавления парафина и начало его капиллярного всасывания в засыпку, II (90-200°C) – удаление ВТС миграцией жидкой фазы в засыпку, испарение и интенсивное разложение парафина, III (300-400°C) – выжигание остатков связки; IV (400-600°C, предварительный обжиг заготовки) – полностью выгорает углерод и начинаются процессы спекания, изделие приобретает некоторую прочность. Выжигание ВТС производили в электрической печи в засыпке из глинозема. Скорость подъема температуры на первых двух этапах должна быть не более 100°C/ч, так как резкое увеличение температуры приводит к растрескиванию образцов вследствие слишком быстрого увеличения объема расплавляемого материала и неравномерности прогрева наружных и внутренних слоев заготовки. Этот период наиболее опасен для изделия, так как сопровождается большим выделением газов вследствие

интенсивного разложения парафина (из сведений по пиролизу, к 300°C разлагается 90—95% парафина).

Исходя из литературных данных о плотности исходных компонентов шликера, содержащего 14% ВТС, была рассчитана теоретическая плотность сырцов - 2,56 г/см³. Экспериментальное значение плотности заготовок, полученных литьём с использованием шликера оптимального состава, составило 2,48±0.01 г/см³.

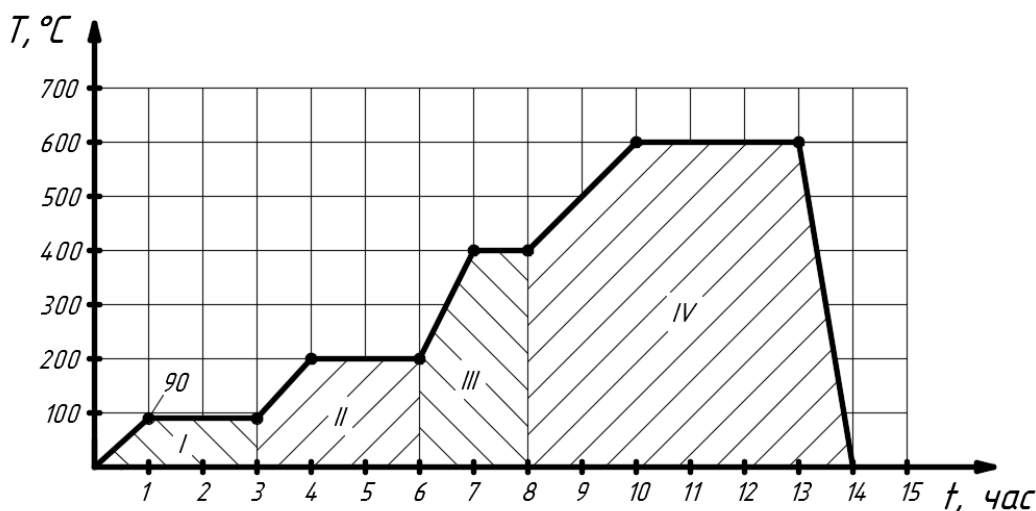


Рисунок 52 – График термообработки заготовки для удаления связки [140]

Спекание заготовок после удаления ВТС проводили ступенчато. Первоначально нагревание проводили со скоростью 10°C/мин до температуры 1600°C в среде аргона. Выдержка при 1600°C составила 1 час. Затем, температуру поднимали до 1800°C с целью осуществить жидкофазный механизм спекания на конечном этапе и выдерживали 1,5 часа.

Исходя из литературных данных, жидкофазноспеченный карбид кремния имеет плотность 3,2 г/см³, а прочность при изгибе 420–450 МПа [140]. Полученные методом ГШЛ образцы представляют собой пластины и не имеющие видимых дефектов. Плотность и открытую пористость полученных образцов измеряли согласно ГОСТ 15139-69. Плотность полученных образцов составила 3,17±0.01 г/см³, пористость 0,4%. Статические испытания материалов при изгибе

образцов керамики проводили на разрывной машине Instron 5581. Полученные образцы обладают высокой прочностью при изгибе – 410 ± 25 МПа, что соизмеримо со значениями прочности стандартного жидкофазноспеченного карбида кремния [140].

На рисунке 53 представлены керамические образцы, полученные методом горячего шликерного литья.

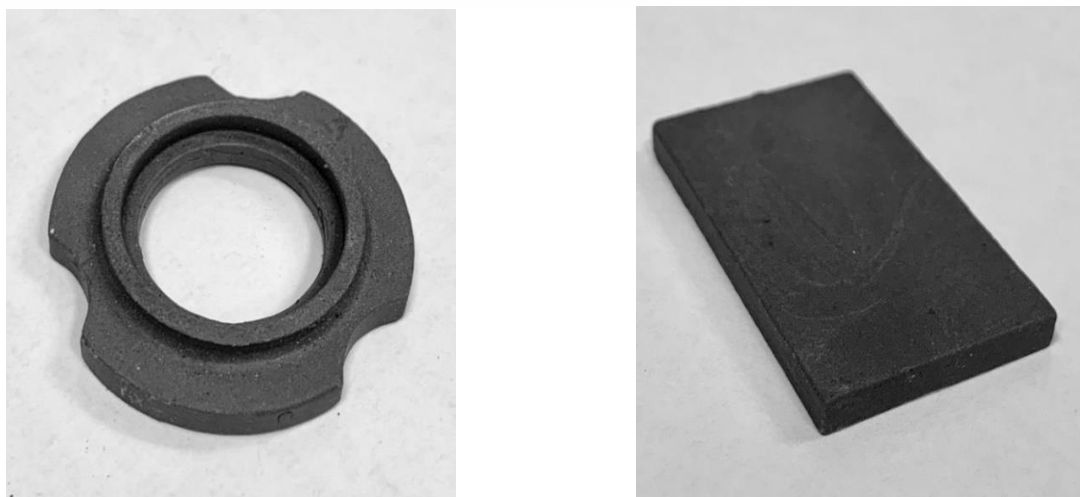


Рисунок 53 – Образцы керамики, полученные методом ГШЛ

Согласно литературным данным, карбид кремния – твердый материал. Обработка готового керамического образца затруднительна и требует специального оборудования. Методом горячего шликерного литья возможно получить негабаритные детали сложной формы, специального назначения [141].

4.2 Получение керамики на основе SiC методом горячего прессования

Получение керамики SiC без добавления армирующих волокон осуществляли методом горячего прессования из порошков различной морфологии и дисперсности со спекающими добавками YAG или смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) при температурах от 1700 до 1900°C в течение 30 минут с последующим измерением прочностных характеристик полученных керамических образцов. Для приготовления шихты использовали порошки SiC (Saint Gobain), SiC M5 (BA3), SiC CVC (ИСМАН), содержание спекающих добавок составляло 5-15 мас.%.

Порошки SiC (ИСМАН) и M5 (ВАЗ), в сочетании с добавками YAG или смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5), смешивали в планетарной мельнице. В готовую шихту, в качестве временной технологической связки, добавляли 10%-й водный раствор поливинилпирролидона. Предварительное полусухое прессование осуществляли методом одностороннего одноосного прессования в металлической пресс-форме с применением давления 100 МПа.

Обжиг заготовок вели методом горячего прессования на установке «Thermal Technology Inc. HP20-3560-20» в графитовой пресс-форме с максимальным удельным давлением 30 МПа в среде аргона. Далее проводили пробоподготовку образцов, которая заключалась в шлифовке поверхности на автоматическом шлифовально-полировальном станке и резку керамического образца на испытываемые балочки с помощью отрезного станка с размерами 5x5x25 мм (рис. 54).

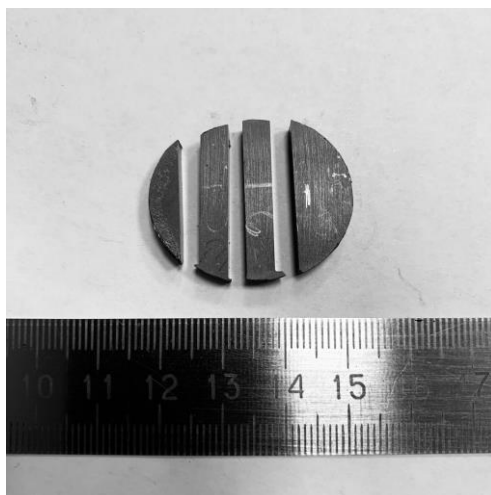


Рисунок 54 – Керамический образец после резки и шлифовки

На рисунке 55 представлена зависимость прочностных характеристик обожженных керамических образцов керамики из порошков SiC: 1 – СВС (ИСМАН), 2 – Saint Gobain, 3 – M5 (ВАЗ) от температуры спекания. Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что оптимальной температурой получения SiC керамики методом горячего прессования является 1850°C. Горячее прессование при температурах 1850°C и 1900°C позволяет получать плотные

керамические образцы с достаточно высокими значениями прочностных параметров, которые зависят от характеристик исходных порошков. Проводить горячее прессование при температурах выше 1850°C нецелесообразно, так как вследствие интенсификации рекристаллизации прочностные характеристики керамики снижаются. Прочностные свойства исследуемых образцов при обжиге в интервале температур 1700°C-1750°C также ниже в виду незавершенного процесса уплотнения керамики. Таким образом, из результатов эксперимента следует, что получение керамических образцов на основе карбида кремния методом горячего прессования с низкой пористостью (не более 2%), высокими значениями прочности при изгибе (до 390±20 МПа) возможно при температуре 1850°C.

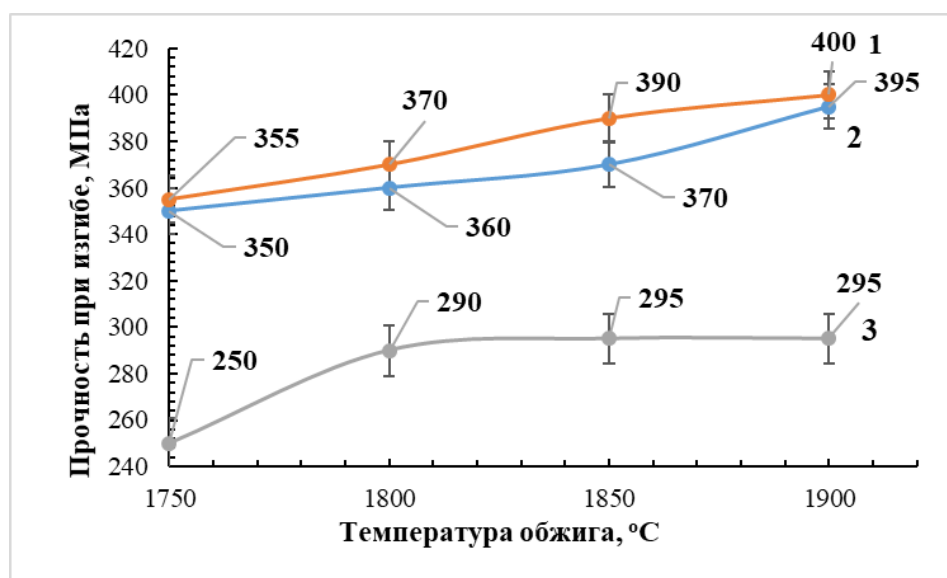


Рисунок 55 – Влияние температуры спекания на значение прочности керамики из порошка SiC: 1-СВС (ИСМАН), 2- Saint Gobain, 3-М5 (ВАЗ)

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

ГЛАВА 5 Получение армированных композиционных материалов на основе SiC и изучение их свойств

5.1 Получение композитов SiC/SiC_f

Создание композитов на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния, полученными силицированием углеродной ткани парами SiO, проводили согласно схеме на рисунке 56.



Рисунок 56 – Технологическая схема получения композита SiC/SiC_f

Получение композитов осуществляли из тех же исходных порошков карбида кремния - Saint Gobain, СВС (ИСМАН) и М5 (ВАЗ) и спекающих добавок 10 мас.% (YAG или смеси оксидов Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)) при технологических параметрах горячего прессования, что и для получения керамики на основе карбида кремния без волокон. Армирование волокнами карбида кремния осуществляли в интервале 0-15 мас.% SiC_f. Ткань SiC измельчали механически до частиц монокристаллов длиной $l=2-3$ мм. В работе использовали вариант армирования с хаотичным расположением волокон. Исходные компоненты смешивали в планетарной мельнице с шарами из оксида циркония в течение 20 минут в среде изопропанола, сушку полученной смеси производили на воздухе. В качестве временной технологической связки использовали 10%-й водный раствор

поливинилпирролидона, который добавляли в количестве 3 мас.%, гранулировали, формование заготовок производили холодным односторонним одноосным прессованием в стальной пресс-форме, с приложением давления 100 МПа. Последующее спекание проводили методом горячего прессования на установке «Thermal Technology Inc. HP20-3560-20» в графитовой пресс-форме при температуре 1850°C, с выдержкой 30 минут при максимальном удельном давлении 30 МПа в среде аргона.

Получение композитов SiC/SiC_f велось согласно описанной в технологии с процентным содержанием исходных компонентов, указанных в табл 7.

Таблица 7. Соотношение исходных компонентов для получения композитов SiC/SiC_f.

Концентрация компонентов, мас.%			
Порошок SiC	Спекающая добавка		SiC _f
	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (3:5)	YAG	
Шихта Saint Gobain	9	-	0
			3
			5
			10
			15
СВС	10	-	0
			3
			5
			10
			15
СВС	-	10	0
			3
			5

			10
			15
M5	-	10	0
			3
			5
			10
			15

Введение армирующего компонента в виде волокон карбида кремния свыше 10 мас.% приводит к неравномерному распределению волокон в объеме матрицы в виду большого объема волокон.



Рисунок 57 – Объемное отношение исходных компонентов для создания композита SiC/SiC_f с 10 мас.% волокон SiC

На рисунке 57 представлена навеска для получения одного керамического образца из порошка карбида кремния Saint Gobain и 10 мас.% волокон SiC_f. Видно, что измельченные волокна имеют большой объем, что затрудняет гомогенизацию смеси.

В связи с этим, в дальнейшем изложении изучение свойств проводят на композитах SiC/SiC_f с содержанием армирующего компонента 0-10 мас.%.

5.2 Свойства полученных керамических композитов SiC/SiC_f

5.2.1 Прочность при изгибе керамических композитов SiC/SiC_f

На рисунках 58-61 представлены зависимости прочности при изгибе композитов SiC/SiC_f от содержания армирующего компонента.

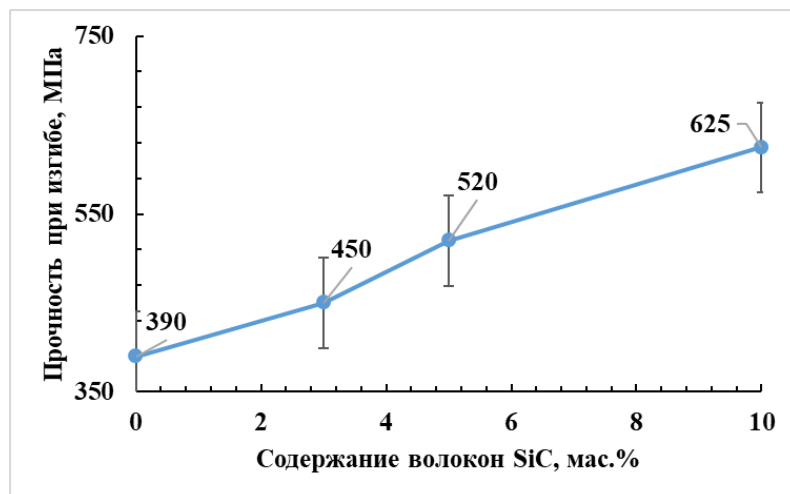


Рисунок 58 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе карбидкремниевого композита на основе порошка SiC (CBC) и добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃-Al₂O₃ (10 мас.%)

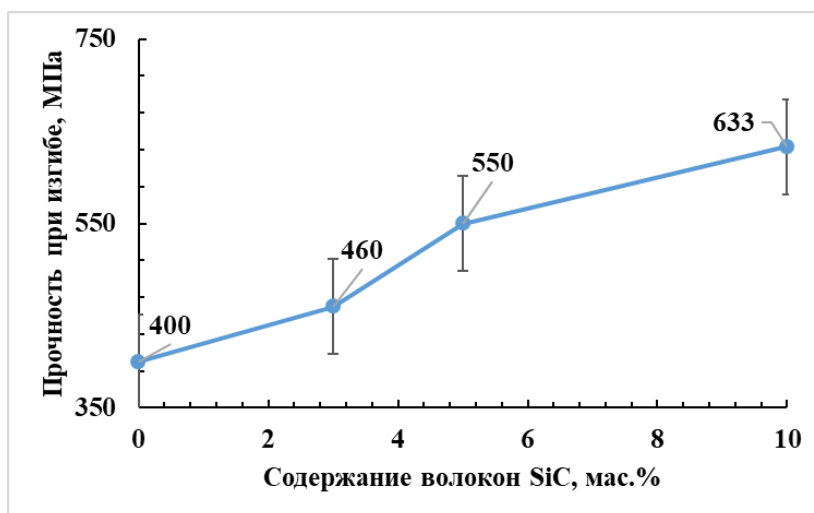


Рисунок 59 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе карбидкремниевого композита на основе порошка SiC (CBC) и добавки YAG (10 мас.%)

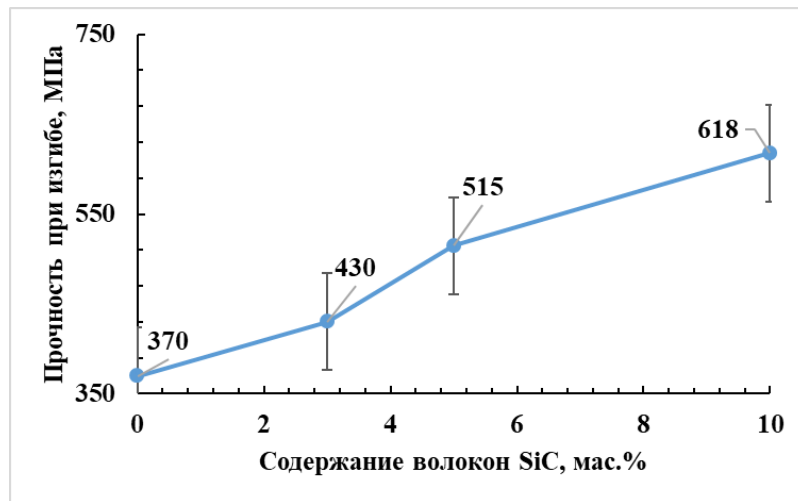


Рисунок 60 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе карбидкремниевого композита на основе порошка SiC (Saint Gobain)

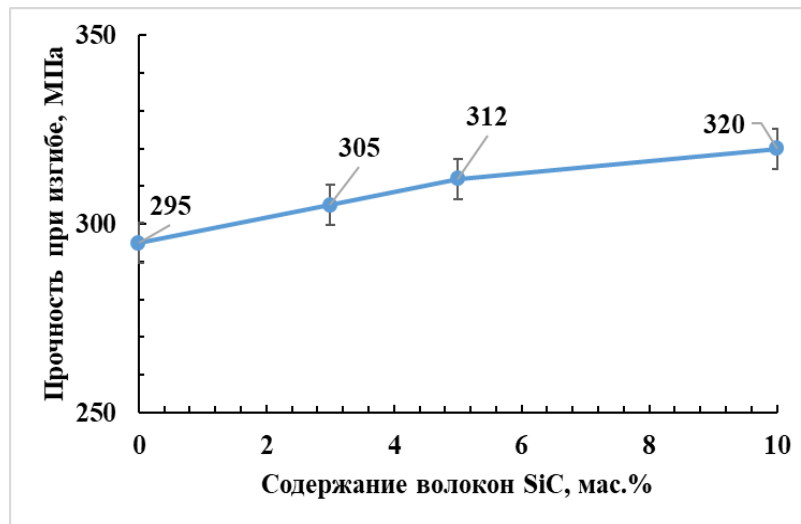


Рисунок 61 – Влияние содержания SiC_f на значение прочности при изгибе карбидкремниевого композита на основе порошка SiC (M5) и добавки YAG (10 мас.%)

Видно, что значение прочности при изгибе композитов с увеличением содержания волокон карбида кремния повышается пропорционально объёмной доле волокон (характер зависимости прочности близок к линейному). Наиболее высокими значениями прочности при изгибе (633 ± 33 МПа) характеризуются керамические композиты, полученные из порошков карбида кремния СВС (ИСМАН), с добавкой YAG, при содержании волокон SiC_f 10 мас.%. Композиты, полученные из порошков карбида кремния СВС (ИСМАН), с добавкой смеси

оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5), с содержанием волокон SiC_f 10 мас.%, имеют близкие значения прочности при изгибе (625 ± 30 МПа).

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

Композиты, полученные на основе порошков карбида кремния М5 (ВАЗ) с 10% добавки YAG имеют низкие прочностные характеристики ($\sigma_{изг.}=295\pm 15$ МПа), при этом армирование волокнами SiC_f практически не повышает прочность образцов ($\sigma_{изг.}=320\pm 18$ МПа при 10 мас.% SiC_f) [142, 143]. Это связано с достаточно большим размером (3-5 мкм) и осколочной формой зерен порошка карбида кремния, что препятствует уплотнению композита, а также высокому содержанию примесей (углерода и железа, оксидов и др.) увеличивающих общий объём межзёренных фаз, снижающих прочность керамики.

5.2.2 Плотность керамических композитов SiC/SiC_f

Плотность карбидкремниевой керамики зависит от исходного порошка карбида кремния. Плотность керамики из порошка карбида кремния СВС составила $3,22\pm 0,01$ г/см³, керамики из шихты Saint Gobain $3,20\pm 0,01$ г/см³, плотность керамики из порошков карбида кремния марки М5 составила $3,02\pm 0,01$ г/см³.

Изменение содержания волокон не оказывает существенного влияния на плотность композитов, которая составляет $3,20-3,22$ г/см³ для образцов, полученных из различных исходных порошков SiC.

В связи с невысокими прочностными характеристиками керамики и композитов на основе порошков карбида кремния марки М5 (Волжский абразивный завод), дальнейшие исследования характеристик ведутся на образцах керамики и композитов из порошков карбид кремния СВС (ИСМАН) и Saint Gobain.

5.2.3 Микроструктура керамических композитов SiC/SiC_f

На рисунках 62, 64 представлены СЭМ образцов неармированной керамики на основе карбида кремния и на рис. 63, 65 СЭМ композитов SiC/SiC_f.

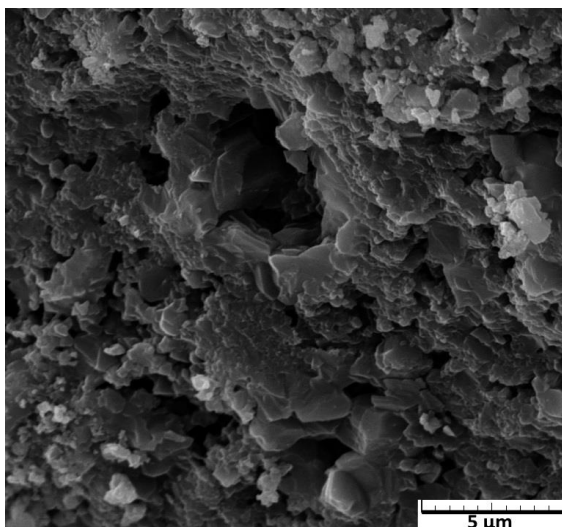


Рисунок 62 – Микрофотография (СЭМ) керамики на основе СВС порошка SiC с 10 мас.% добавки Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)

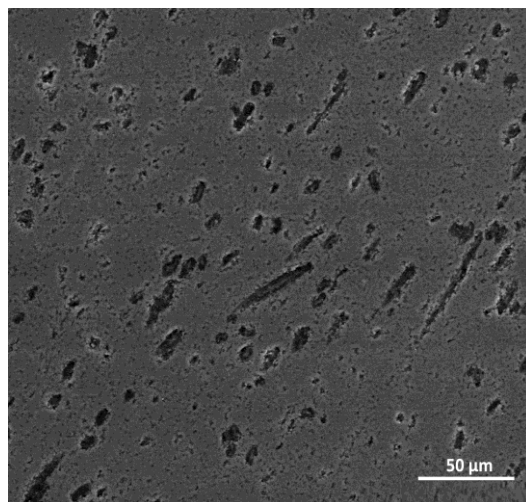


Рисунок 63 – Микрофотография (СЭМ) композита SiC/SiC_f на основе СВС порошка SiC с 10 мас.% добавки Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) и с содержанием SiC_f 10мас.%

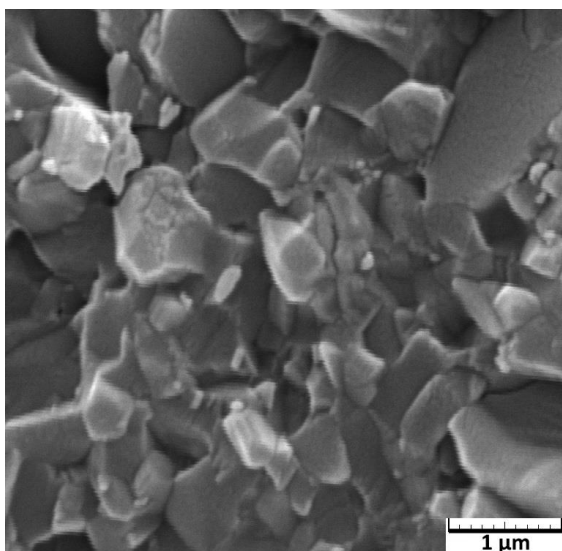


Рисунок 64 – СЭМ керамики на основе карбида кремния на основе порошка SiC (Saint Gobain)

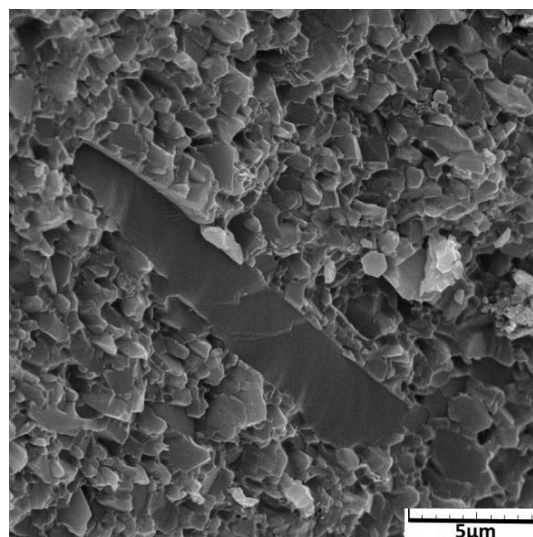


Рисунок 65 – СЭМ композита SiC/SiC_f на основе порошка SiC (Saint Gobain) с содержанием SiC_f 10 мас.%

Согласно данным СЭМ полученных композитов, использование метода горячего прессования приводит к сдерживанию роста размера зерна.

Изучение микроструктуры образцов композитов подтверждает хаотичный характер расположения волокон SiC_f в объеме карбидкремниевой матрицы. На рисунках 63 и 65 приведены микрофотографии сколов образцов композитов на основе карбида кремния, армированных 10 мас.% волокон SiC_f , видно, что армирующие волокна распределены в объеме композита достаточно равномерно (скопления частиц монокристаллов SiC_f не наблюдается); волокна SiC_f сохраняют свою целостность. Это свидетельствует о незначительном взаимодействии спекающей оксидной добавки (при заданных параметрах обжига), распределяющейся по межзеренным границам, с частицами SiC матрицы и армирующего компонента (волокон SiC_f).

5.2.4 Термический коэффициент линейного расширения керамических композитов SiC/SiC_f

Низкий термический коэффициент линейного расширения в сочетании с низкой плотностью делают карбид кремния незаменимым материалом для использования в условиях высоких температур, где от деталей требуется стабильность геометрических размеров и форм. На рисунках 66 и 67 представлены кривые относительного удлинения керамических образцов композитов SiC/SiC_f , полученных из шихты карбида кремния (Saint Gobain) и СВС (Черноголовка) с разным содержанием волокон: 1 – без волокон; 2 – 5 мас.% SiC_f ; 3 – 10 мас.% SiC_f .

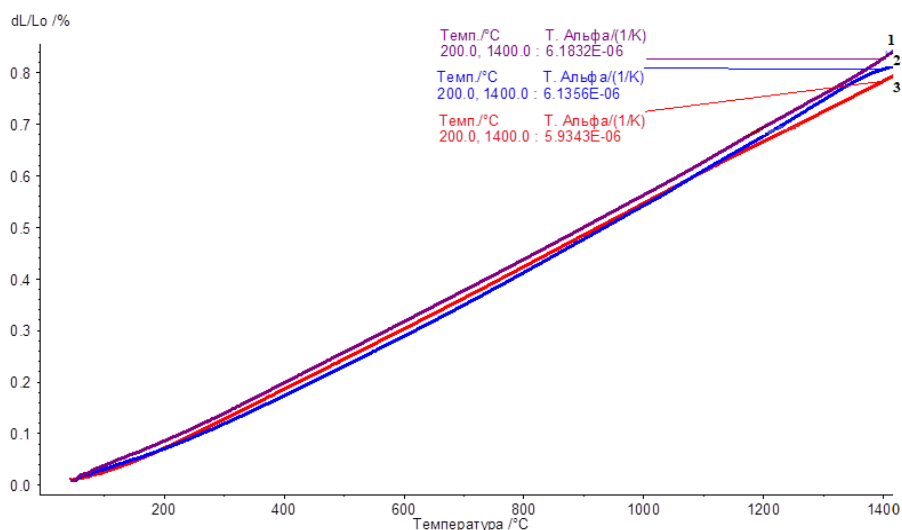


Рисунок 66 – Кривые относительного удлинения керамических образцов SiC/SiC_f, полученных из шихты карбида кремния (Saint Gobain), с содержанием добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃–Al₂O₃ 9 мас.%, с разным содержанием волокон: 1 – без волокон; 2 – 5 мас.% SiC_f; 3 – 10 мас.% SiC_f

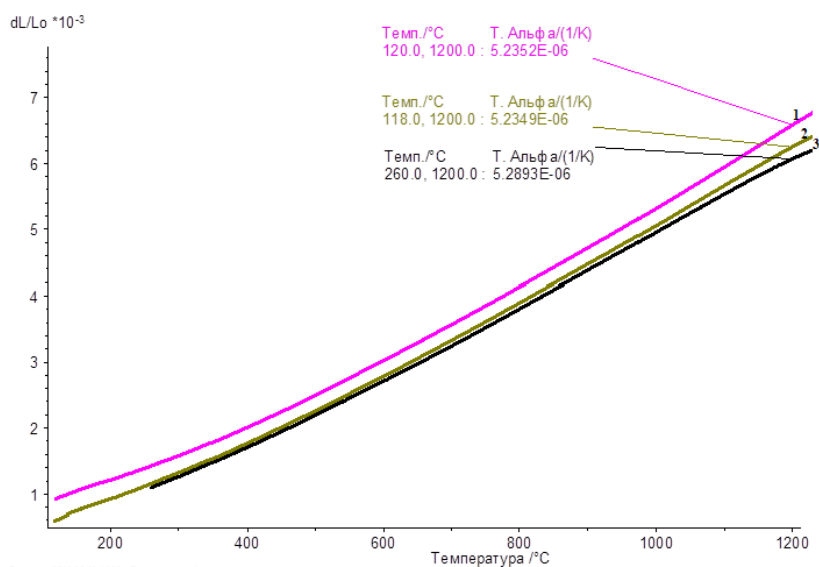


Рисунок 67 – Кривые относительного удлинения керамических образцов SiC/SiC_f, полученных из порошков карбида кремния СВС (Черноголовка), с содержанием добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃–Al₂O₃ (3:5)10 мас.%, с разным содержанием волокон: 1 – без волокон; 2 – 5 мас.% SiC_f; 3 – 10 мас.% SiC_f

По величине удлинения Δl определены средние значения ТКЛР образцов в температурном интервале 200-1400°C. С увеличением содержания армирующего компонента до 10 мас.% численное значение ТКЛР изменяется незначительно и составляет $5,235 - 5,289 \cdot 10^{-6}$ 1/К для образцов из СВС порошков и $5,93 - 6,18 \cdot 10^{-6}$ 1/К для образцов из порошков Saint Gobain.

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

5.2.5 Критический коэффициент интенсивности напряжений керамических композитов SiC/SiC_f

Результаты измерений критического коэффициента интенсивности напряжений у образцов, полученных методом горячего прессования из порошков Saint Gobain и порошков карбида кремния СВС, с содержанием спекающей добавки $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (3:5) (10 мас.%) без волокон и с 5 и 10 мас.% армирующих волокон SiC_f приведены на рисунке 68.

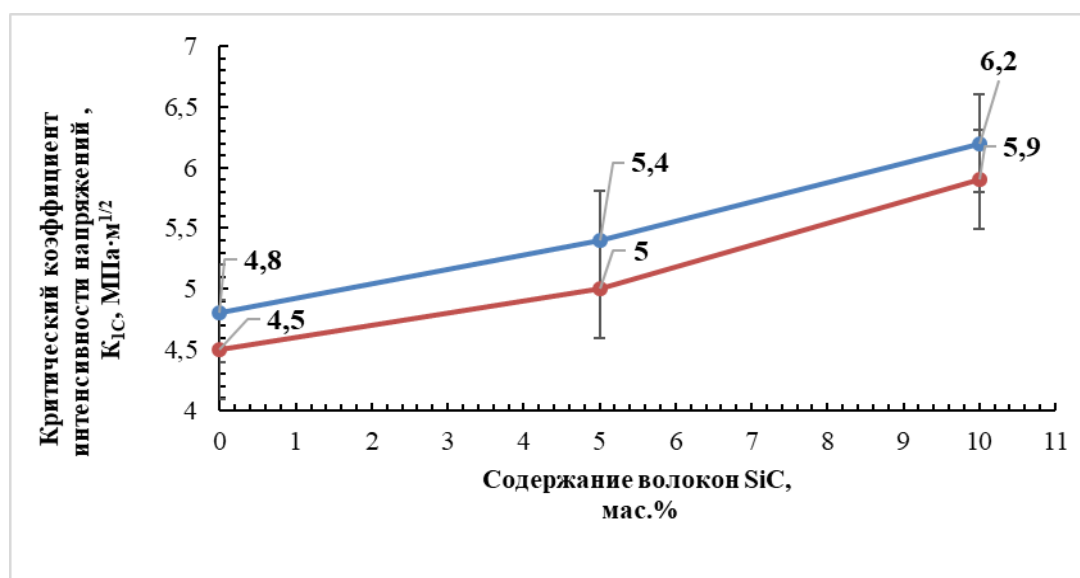


Рисунок 68 – Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от содержания волокон SiC_f

С увеличением армирующего компонента (до 10 мас.%) значение критического коэффициента интенсивности напряжений возрастает не менее, чем на 25-30%.

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

5.2.6 Коэффициент трения керамических композитов SiC/SiC_f

Карбид кремния характеризуется низким коэффициентом трения, что позволяет применять данный материал для изготовления подшипников и пар трения без применения в работе смазочных материалов. Согласно литературным данным, комбинация алмаз-алмаз имеет коэффициент трения равный 0,1, графит-графит – 0,1, карбид вольфрама-карбид вольфрама – 0,2-0,25.

Коэффициент трения изучен на образцах керамики и композитов из СВС порошков карбида кремния с участием спекающей добавки YAG (10 мас.%), армированных волокнами карбида кремния (10 мас.%), полученных силицированием углеродной ткани парами SiO.

Испытания проведены на износ алмазной сферой (радиус сферы 65 мкм), с нагрузкой 500 мН, траектория — возвратно поступательное движение, длина трека износа — 500 мкм, скорость — 500 мкм/с, количество циклов — 500. Проведено по 3 испытания. Приведенные ниже данные — средние значения по всем испытаниям, проведенным на образце.

Измеряемые параметры: ширина канавки износа, линейный износ (углубление наконечника за цикл), сила трения (отношение боковой силы к

нормальной). Ширина канавки измерялась после испытаний. Линейный износ и сила трения измерялись как средняя величина между 250 и 500 циклом. В таблице 8 приведены численные результаты проведенных испытаний.

Таблица 8. Испытания на износ керамики и композитов на основе карбида кремния.

Образец	Линейный износ, нм	Коэффициент трения	Ширина канавки, мкм
SiC	$0,356 \pm 0,017$	$0,1126 \pm 0,0031$	$33,8 \pm 2,1$
SiC/SiC _f (10 мас.%)	$0,255 \pm 0,016$	$0,1094 \pm 0,0035$	$37,4 \pm 2,5$

Согласно данным, полученным в ходе проведения эксперимента, содержание армирующего компонента в виде волокон карбида кремния позволяет снизить износ керамики. Коэффициент трения неармированной керамики из карбида кремния составил $0,1126 \pm 0,0031$, коэффициент трения композита на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния (10 мас.%) составил $0,1094 \pm 0,0035$.

После проведения испытаний на износостойкость представлена 3D модель канавки керамики на основе карбида кремния (рис.69), и 3D модель канавки композита на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния (10 мас.%) (рис.70).

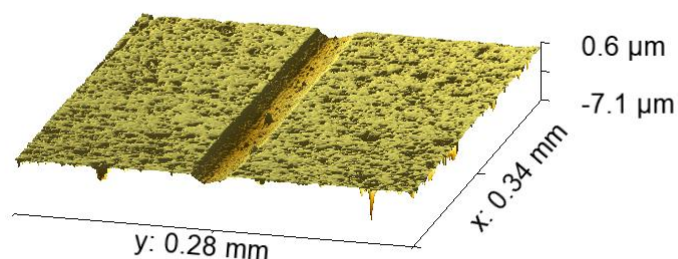


Рисунок 69 – 3D модель канавки после проведения испытаний на износостойкость керамики из карбида кремния

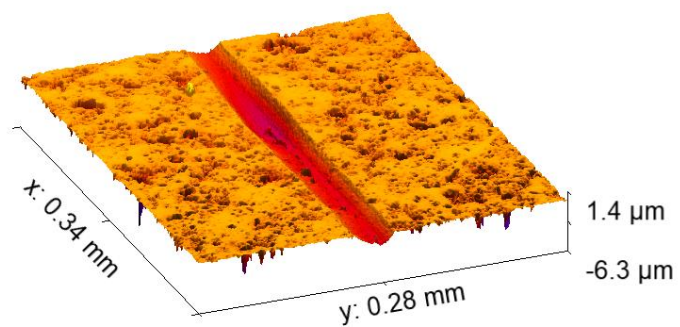


Рисунок 70 – 3D модель канавки после проведения испытаний на износостойкость композита SiC/SiC_f (10 мас.%)

Заключение

1. Предложен, разработан и экспериментально реализован способ получения композита SiC-SiC_f-Д (YAG, Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)) методом горячего прессования с использованием в качестве армирующего компонента волокон SiC_f, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO. Определены технологические параметры (содержание спекающей добавки, содержание волокон SiC_f, параметры обжига), варьирование которых обеспечивает достижение высоких значений механических свойств керамических композиционных материалов в системах SiC-SiC_f-Д (YAG, Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)). Экспериментально установлено, что прочностные характеристики композитов SiC/SiC_f возрастают пропорционально содержанию армирующих волокон до 10 мас.%, при этом наиболее высокий уровень свойств (прочность при изгибе 633±33 МПа, K_{1C} до 6,2±0,3, МПа·м^{1/2}, плотность 3,22±0.01 г/см³) реализован у композитов, полученных из СВС порошков карбида кремния с 10 мас.% спекающей добавки YAG.

2. Определены фазовый состав и механические свойства волокон SiC_f, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO. Показано, что волокна SiC_f сохраняют целостность и размеры исходных углеродных волокон (диаметр 5-7 мкм) и сформированы наноразмерными частицами (ОКР = 10 нм) двух модификаций – кубической β-SiC (3C-SiC) и гексагональной α-SiC (6H-SiC) в соотношении 3C-SiC:6H-SiC = 68,4 мас.:%:31,6 мас.%. Установлено, что волокна характеризуются прочностью при растяжении 1500±120 МПа, модулем упругости 110±10 ГПа, микротвердостью 10,7±0,4 ГПа, содержание кислорода составляет не более 2 мас.%.

3. Методом свободной поверхности (при контакте двух таблеток разного диаметра) исследовано взаимодействие между керамикой реакционно-связанного карбида кремния и спекающими добавками YAG и Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5). Установлено, что взаимодействие SiC со спекающими добавками YAG и Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) в температурном интервале 1680-1850°С характеризуется образованием жидкой

фазы сложного состава вследствие окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что в результате взаимодействия SiC с добавкой $Y_3Al_5O_{12}$ образуются вторичные фазы SiO_2 , Y_2O_3 , $Y_4Al_2O_9$, а с добавкой $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) – вторичные фазы $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2C_3 .

4. Установлены зависимости физико-химических и механических свойств неармированных образцов SiC керамики от дисперсности и морфологии частиц исходных порошков карбида кремния, полученных разными методами (Saint Gobain, CBC, M5) и содержания спекающих добавок (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)). Экспериментально определены технологические параметры горячего прессования (содержание спекающих добавок YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) - 10 мас.%, температура обжига $1850^\circ C$, время выдержки 30 минут) для получения плотной карбидкремниевой керамики. Снижение температуры обжига и содержания спекающих добавок не обеспечивает достижения необходимой плотности керамики, и приводит к снижению механических свойств образцов; увеличение температуры обжига нецелесообразно ввиду незначительных изменений свойств керамики. При концентрации спекающих добавок свыше 10 мас.% наблюдается выдавливание избытка образующейся жидкой фазы из образца, что приводит к затруднению выпрессовки образца, что может повлечь повреждение пресс-формы и образца. Показано, что сферическая форма и малый размер (100-400 нм) частиц CBC порошка карбида кремния способствуют получению неармированной SiC керамики с относительно высоким уровнем механических свойств (прочность при изгибе 390 ± 15 МПа, $\rho = 3,22 \pm 0,01$ г/см³); керамика из порошков карбида кремния Saint Gobain имеет прочность при изгибе 370 ± 20 МПа, $\rho = 3,20 \pm 0,01$ г/см³, образцы керамики, полученные из порошков карбида кремния M5 (BA3) с размером частиц 3-5 мкм, имеющие осколочную форму, и относительно высокое содержание примесей, характеризуются невысоким уровнем свойств (прочность при изгибе 295 ± 15 МПа, $\rho = 3,02 \pm 0,01$ г/см³).

5. Армирование карбидокремниевой матрицы волокнами SiC_f, полученными силицированием углеродной ткани парами SiO, приводит к модифицированию

микроструктуры и существенному (более чем в 1,5 раза) повышению механических свойств разработанных керамических композитов (увеличению прочности при изгибе и критического коэффициента интенсивности напряжений), что позволяет рекомендовать их для изготовления деталей, подверженных высоким истирающим воздействиям, работающих в широком диапазоне температур и в условиях агрессивных сред.

Список литературы

1. Weimer A.W. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing / A.W. Weimer. – Springer Science & Business Media, 2012. – 670 p.
2. Riedel R. Handbook of ceramic hard materials / R. Riedel. – V. 2. – Weinheim: Wiley VC, 2000. – 1020 p.
3. Samsonov G.V. II. The Nature of the Chemical Bond in Borides / G.V. Samsonov, B.A. Kovenskaya // Boron and Refractory Borides. – Berlin: Springer. – 1977. – P. 19-30.
4. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, –1977. – 215 с.
5. Андрианов Н.Т. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов – М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012. – 496 с.
6. Abderrazak, H. Silicon Carbide: Synthesis and Properties / H. Abderrazak, E.S. Hmida // InTech Open. – 2014. – P. 361-388.
7. Полях, О.А. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О.А. Полях, В.В. Руднева, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский, А.Е. Аникин // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. – 2015. – Т. 57. – №. 8. – С. 5-12.
8. Matovic B. Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the. Advanced Ceramics. In: Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties / B. Matovic', T. Yano. – Academic Press: Elsevier Inc., 2013. – 225 p.
9. Dietzel, A. Thermodynamische, röntgenographische, ultrarotspektroskopische und chemische Untersuchungen an technischem Siliziumkarbid / A. Dietzel, H. Jagodzinski, H. Scholz // Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1960. – Т. 37. – P. 524-537.
10. Шаскольская М.П. Кристаллография: учебное пособие для втузов / М.П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.

11. Ramsdell, L.S. Studies on silicon carbide / L.S. Ramsdell // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1947. – Т. 32. – №. 1–2. – P. 64-82.
12. Muranaka, T. Super-conductivity in carrier-doped silicon carbide / T. Muranaka, Y. Kikuchi, T. Yoshizawa, J. Akimitsu // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – № 9. – 044204.
13. Olesinski, R.W. The C– Si (carbon-silicon) system / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // *Bulletin of alloy phase diagrams*. – 1984. – V. 5. – №. 5. – P. 486-489.
14. Патент 492767, США. Production of artificial crystalline carbonaceous material. Заявка: 432,482, 10.03.1892, Оpubл.: 28.02.1893 / G. Acheson. – 4 с.
15. Гаршин А.П. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства: Учеб. Пособие / А.П. Гаршин, С.М. Федотова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 1010 с.
16. Карелин, В.А. Исследование влияния механической активации сырья на свойства синтезируемого высокочистого карбида кремния / В.А. Карелин, С.П. Андриец, А.П. Юферова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. № 6. – С. 104-108.
17. Мармер, Э.Н. О применении экологически чистых вакуумных электропечей сопротивления при получении карбидов кремния и титана из природного сырья / Э.Н. Мармер, О.В. Падалко, С.А. Новожилов // *Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология*. – 2005. – №. 10. – С. 36-40.
18. Белая, А.А. Исследование процесса химической подготовки рисовой шелухи для синтеза карбида кремния / А.А. Белая // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2008. – № 1. – P. 49-51.
19. Mizuki, E. Formation of silicon carbide from rice husks using enzymatic methods for carbon control / E. Mizuki, S. Okumura, H. Satio, S. Muro // *Bioresource technology*. – 1993. – V. 44. – P. 47-51.

20. Kuşkonmaz, N. Studies on the formation of silicon nitride and silicon carbide from rice husk / N. Kuşkonmaz, A. Sayginer, C. Toy, E. Açma, O. Addemir, A. Tekin // High Temperature Materials and Processes. – 1996. – Т. 15. – №. 1-2. – P. 123-128.
21. Gorthy, P. Production of silicon carbide from rice husks / P. Gorthy // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Т. 82. – №. 6. – P. 1393-1400.
22. Shur Ed.M. SiC Materials and Devices / Ed.M. Shur, S. Romyantsev, M. Levinstein – V. 1. – Singapore: World Scientific, 2007. – 334 p.
23. Vodakov, Y.A. Epitaxial growth of silicon carbide layers by sublimation „sandwich method" (I) growth kinetics in vacuum / Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov // Kristall und Technik. – 1979. – V. 14. – № 6. – P. 729-740.
24. Гаршин А.П. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния: учебное пособие для бакалавриата и магистратуры / А.П. Гаршин, В.М. Шумячер, О.И. Пушкарев. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2017. – 182 с.
25. Агеев О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.С. Киселев, Р.В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охримченко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.
26. Nishino, S. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices / S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will // Applied Physics Letters. – 1983. – V. 42. – №. 5. – P. 460-462.
27. Rodeghiero, E.D. Sol–gel synthesis of ceramic matrix composites / E.D. Rodeghiero, E.P. Giannelis // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – V. 244. – №. 1. – P. 11-21.
28. Brinker, C.J. Sol-gel transition in simple silicates / C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – V. 48. – №. 1. – P. 47-64.

29. Klein, L.C. Kinetics of the sol/gel transition / L.C. Klein, G.J. Garvey // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1980. – V. 38. – P. 45-50.
30. Raman, V. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors / V. Raman, O.P. Bahl, U. Dhawan // *Journal of materials science*. – 1995. – V. 30. – №. 10. – P. 2686-2693.
31. Торбов, В.И. Плазмохимический синтез нанодисперсного карбида кремния / В.И. Торбов, И.Л. Балихин, В.И. Берестенко, О.Д. Торбова, О.М. Гребцова, С.В. Гуров, Е.Н. Куркин // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. – 2008. – №. 9. – С. 93-98.
32. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – №. 5. – С. 474-500.
33. Хаггерти Д. Индуцируемые лазером химические процессы / Д. Хаггерти, У. Кеннон. – М: Мир, 1984. – 309 с.
34. Minato, K. Chemical vapor deposition of silicon carbide for coated fuel particles / K. Minato, K. Fukuda // *Journal of Nuclear Materials*. – 1987. – V. 149. – №. 2. – P. 233-246.
35. Kavecký, Š. Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system / Š. Kavecký, B. Janeková, J. Madejová, P. Šajgalík // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – V. 20. – №. 12. – P. 1939-1946.
36. Мержанов, А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // *Доклады АН СССР*. – 1972. – Т. 204. – С. 366-369.
37. Varma A. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications / A. Varma // *Advances in chemical engineering*. Academic Press. – 1998. – V. 24. – P. 79-226.
38. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука., 1984. – 312 с.

39. Гаршин А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
40. Макаров Н.А. Физическая химия спекания. Учеб. Пособие / Н.А. Макаров, Д.В. Харитонов, Д.О. Лемешев. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 189 с
41. Kriegesmann, J. Sintering phenomena in silicon carbide / J. Kriegesmann // Powder Metallurgy International. – 1986. – V. 18. – P. 341-343.
42. Helbig, J. Grundzüge der Keramik; Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I / J. Helbig, U. Schönholzer // Professur für nichtmetallische Werkstoffe ETH Zürich. – 2001. – P. 37-43.
43. Kriegesmann, J. Processing Phenomena for Recrystallized Silicon Carbide / J. Kriegesmann // Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics. – 1992. – P. 176-188.
44. Lashway, R.W. Various forms of silicon carbide and their effects on seal performance / R.W. Lashway, S.G. Seshadri, M. Srinivasan // Lubrication Engineering. – 1984. V. 40. – P. 356-363.
45. Федорук, Р.М. Исследования влияния добавок графита и удельной поверхности кремния на теплопроводность и другие свойства реакционносвязанных карбидкремниевых изделий / Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина, Е.В. Полтарак // Сборник научных трудов. – 2004. – Т. 104. – С. 31-38.
46. Патент 4154787. США. Method for manufacturing silicon carbide bodies. Заявка: 921,402. Оpubл.: 03.07.1978 / W.G. Brown – 6 p.
47. Курлов, В.Н. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / В.Н. Курлов, С.Л. Шикунов // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – №. 12. – С. 1871-1878.
48. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman. – 2nd ed. N.Y.: New York–Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. – 875 p.

49. Vaßen, R. Densification of ultrafine SiC powders / R. Vaßen, A. Kaiser, J. Förster, H.P. Buchkremer, D. Stöver // Journal of materials science. – 1996. – V. 31. – №. 14. – С. 3623-3637.
50. Prochazka, S. Sintering of silicon carbide / S. Prochazka // Ceramics for high-performance applications. – 1974. – P. 239-252.
51. Morrell R. Handbook of properties of technical and engineering ceramics / R. Morrell. – Hmsco: London, UK, 1987. – 357 p.
52. Rahaman M.N. Sintering of Ceramics / M.N. Rahaman. – CRC Press: Boca Raton, 2007. – 392 p.
53. Prochazka, S. Special Ceramics / S. Prochazka // Stoke-on-Trent England: British Ceramic Research Association. – 1975. – P. 171-182.
54. Патент 4080415, США. Method of producing high density silicon carbide product. Заявка: 743,448, 22.11.1976, Опубли.: 21.3.1978 / J.A. Coppola, R.H. Smoak. – 3 с.
55. Перевислов, С.Н. Жидкофазноспеченый карбид кремния: спекание, структура, механические свойства / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №. 4-5. – С. 3-13.
56. Перевислов, С.Н. Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC-Al₂O₃-Y₂O₃-MgO / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Орданьян, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №. 4-5. – С. 26-32.
57. 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.
58. Перевислов, С.Н. Горячепрессованные керамические материалы системы SiC-YAG / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – №. 2. – С. 206-211.
59. Smith Z.G. The fabrication of silicon carbide heating elements: дис. / Zoë G.Smith – University of Cape Town, 1992.

60. Watson, G.K. Effect of hot isostatic pressing on the properties of sintered alpha silicon carbide / G.K. Watson, T.J. Moore, M.L. Millard // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1975. – V. 64. – №. 9. – P. 1253-1256.
61. Пранцкявичус, Г.А. Роль структуры и способности к поглощению энергии в повышении прочности и трещиностойкости огнеупорной керамики / Г.А. Пранцкявичус // Огнеупоры. – 1987. – №7. – С. 8-13.
62. Гращенков, Д.В. Высокотемпературный керамический композиционный материал, устойчивый при длительной эксплуатации до 2000 °С с многоуровневой комплексной системой защиты / Д.В. Гращенков, Н.Е. Щеголева, Е.П. Симоненко, Г.В. Ермакова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – № 8. – С. 25-28.
63. Richerson D.W. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, 2nd Edition / D.W. Richerson, W.E. Lee. – CRC Press, 1992. – 880 p.
64. Ковалевская Ж.Г. Основы материаловедения. Конструкционные материалы: учебное пособие / Ж.Г. Ковалевская, В.П. Безбородов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 110 с.
65. Соков В.Н. Создание огнеупорных бетонов и теплоизоляционных материалов с повышенной термостойкостью / В.Н. Соков. – М.: МГСУ, 2015. – 286 с.
66. Schawaller, D. Ceramic filament fibers – a review / D. Schawaller, B. Clauß, M.R. Buchmeiser // Macromolecular Materials and Engineering. – 2012. – V. 297. – №. 6. – P. 502-522.
67. Krenkel W. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications / W. Krenkel. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 418 p.
68. Патент 2873197, США. Refractory fibrous material. Заявка: 483,371, 21.01.1955. Оpubл.: 10.02.1959 / J.C. McMullen. – 6 с
69. Балинова, Ю.А. Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов / Ю.А.

- Балинова, Т.А. Кириенко // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №. 4. – С. 24-29.
70. Schönfeld, K. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites / K. Schönfeld, H. Klemm // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – №. 13. – P. 3557-3565.
71. Войценья, В.С. Перспективы использования SiC/SiC-композитов в термоядерных реакторах / В.С. Войценья, А.Г. Шепелев, Т.А. Пономаренко // Вопросы атомной науки и техники. – 2007, №. 2. – С. 160-163.
72. Гаршин, А.П. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, А.С. Нилов // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 4. – С. 53-67.
73. Katoh, Y. SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications / Y. Katoh, A. Kohyama, T. Nozawa, M. Sato // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V. 329. – P. 587-591.
74. Simon, G. Mechanical and structural characterization of the Nicalon silicon carbide fiber / G. Simon, A.R. Bunsell // Journal of materials science. – 1984. – V. 19. – №. 11. – P. 3649-3657.
75. Сидоренко Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы / Ю.Н. Сидоренко. – Томск: Изд.-во ТГУ, 2006. – 107 с.
76. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – М.: Логос, 2006. – 381 с.
77. Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Способы изготовления и области применения высокопрочных волокнистых композиционных материалов, армированных керновым волокном карбида кремния / Д.В. Сидоров, В.М. Серпова, А.А. Шавнев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – №. 3. – С. 15-22.

78. Flores, O. Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status / O. Flores, R. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, G. Motz // *Adv. Eng. Mater.* – 2014. – P. 1-16.
79. Гришина, О.И. Влияние диаметра волокон карбида кремния на механические свойства композиционных материалов (обзор) / О.И. Гришина, В.М. Серпова // *Труды ВИАМ.* – 2018. – №. 5. – С. 55-63.
80. Zima, T.M. The behavior of the oxide-coated Nicalon fibers exposed to air at 1000°C / T.M. Zima, N.I. Baklanova, A.T. Titov // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 25. – № 11. – P. 1943-1952.
81. Jones, R.H. Promise and Challenges of SiCf/SiC Composites for Fusion Energy Applications / R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead, W.J. Weber // *Journal of Nuclear Materials.* – 2002. – V. 307. – P. 1057-1072.
82. Katoh, Y. Progress in SiC-based ceramic composites for fusion applications / Y. Katoh, A. Kohyama, T. Hinoki, L.L. Snead // *Fusion science and technology.* – 2003. – V. 44. – №. 1. – P. 155-162.
83. Kerans, R.J. Interface design for oxidation-resistant ceramic composites / R.J. Kerans, R.S. Hay, T.A. Parthasarathy // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2002. – V. 85. – №. 11. – P. 2599-2632.
84. Уткин А.В. Формирование и дизайн ZrO₂ интерфазы для SiC/SiC композитов / А.В. Уткин, А.А. Матвиенко, Н.И. Бакланова, Н.З. Ляхов // *Ползуновский альманах.* – 2009. – №. 2. – С. 50-53.
85. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1990. – 304 с
86. Медков М.А. Покрытия из ZrO₂ на волокнах SiC / М.А. Медков, П.А. Стороженко, А.М. Цирлин, Н.И. Стеблевская, Е.С. Панин, Д.Н. Грищенко, Г.С. Кубахова // *Неорганические материалы.* – 2007. – Т. 43. – №. 2. – С. 203-208.

87. Matsui, K. Formation mechanism of hydrous-zirconia particles produced by hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions / K. Matsui, M. Ohgai // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – V 80. – №. 8. – P. 1949-1956.
88. Baklanova, N.I. Microstructure and strength of silicon carbide fibers coated with stabilized zirconia / N.I. Baklanova, B. Zaitsev, A. Titov, T. Naimushina, V. Berveno // Inorganic Materials. – 2007. – V. 43. – №. 3. – P. 240-246.
89. Kim, S.G. Sol-gel processing of yttria-stabilized zirconia films derived from the zirconium n-butoxide-acetic acid-nitric acid-water-isopropanol system / S.G. Kim, S.W. Nam, S.P. Yoon, S.H. Hyun, J. Han, T.H. Lim, S.A. Hong // Journal of materials science. – 2004. – V. 39. – №. 8. – P. 2683-2688.
90. Brinker C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – Academic Press, Cambridge, MA, 2013. – 912 p.
91. Naslain, R.R. Single-and multilayered interphases in SiC/SiC composites exposed to severe environmental conditions: an overview / R.R. Naslain, R.J.F. Pailler, J.L. Lamon // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2010. – V. 7. – №. 3. – P. 263-275.
92. Liu H. Mechanical and microwave dielectric properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by dip-coating process / H. Liu, H. Tian // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – №. 10. – P. 2505-2512.
93. Tsirlin, A.M. Strength and oxidation resistance of SiC fibers coated with various Si-containing compositions / A.M. Tsirlin, E.K. Fiorina, Y.E. Pronin, B.I. Shemaev, M.A. Khatzernov, H.M. Yun, G.N. Morscher, J.A. Dicarolo // 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A. – V. 258. – P. 269-276.
94. Надгорный, Э.М. Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической / Э.М. Надгорный, Ю.А. Осипьян, М.Д. Перкас, В.М. Розенберг // Успехи физических наук. – 1959. – Т. 67. – №. 4. – С. 625-662.
95. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы / Г.В. Бережкова. – М.: Наука, 1969. – 158 с.

96. Li, X. Synthesis of SiC whiskers by VLS and VS process / X. Li, G. Zhang, R. Tronstad, O. Ostrovski // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – №. 5. – P. 5668-5676.
97. Patel, M. X-ray photoelectron spectroscopic studies on silicon carbide from rice husk / M. Patel // *X-Ray Spectrometry*. – 1989. – V. 18. – №. 5. – P. 215-218.
98. Ye, F. Interface structure and mechanical properties of Al₂O₃–20 vol.% SiCw ceramic matrix composite / F. Ye, T.C. Lei, Y. Zhou // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – V. 281. – №. 1-2. – P. 305-309.
99. 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*. – 2011. – №. 1. – С. 123-129.
100. 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.
101. Chen, Z. Pressureless sintering of silicon carbide with additives of samarium oxide and alumina / Z. Chen // *Materials Letters*. – 1993. – V. 17. – P. 27-30.
102. Omori, M. Preparation of pressureless-sintered SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ / M. Omori, H. Takei // *Journal of Materials Science*. – 1988. – V. 23. – P. 3744-3749.
103. 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. – №. 8. – P. 983-994.
104. Liang, H. Low temperature pressureless sintering of α -SiC with Al₂O₃ and CeO₂ as additives / H. Liang, X. Yao, J. Zhang, X. Liu, Z. Huang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V. 34. – №. 3. – P. 831-835.
105. Ortiz, A.L. Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phasesintered SiC / A.L. Ortiz, A.M. Bernabé, O.B. Lopez, A.D. Rodriguez, F. Guiberteau, N.P. Padture // *Journal of European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 3245-3249.

106. Патент 837616, США. Wireless-telegraph system. Заявка: 307,679, 23.04.1906, Опубл.: 04.12.1906 / Н.Н.С. Dunwoody – 4 с.
107. Лосев, О.В. Светящийся карборундовый детектор и детектирование с кристаллами / О.В. Лосев // Телеграфия и Телефония без проводов. – 1927. – Т. 5. – №. 44. – С. 485-494.
108. Радьков, А.В. Карбид кремния–перспективный материал силовой электроники: свойства и характеристики / А.В. Радьков // Молодой ученый. – 2016. – №. 7. – С. 149-152.
109. Madar, R. Materials science: silicon carbide in contention / R. Madar // Nature. – 2004. – V. 430. – №. 7003. – P. 974-975.
110. Бхатнагар А. Лёгкие баллистические материалы. Серия Мир материалов и технологий. Учебное пособие / А. Бхатнагар. – Москва: ЗАО "РИЦ "Техносфера", 2011. – 392 с.
111. Келина, И.Ю. Ударопрочная керамика на основе карбида кремния / И.Ю. Келина, В.В. Ленский, Н.А. Голубева, А.А. Чикина, В.П. Параносенков, Л.А. Посыпкина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – №. 1-2. – С. 17-24.
112. Riccardi, B. Issues and advances in SiCf/SiC composites development for fusion reactors / B. Riccardi, L. Giancarli, A. Hasegaw, Y. Katoh, A. Kohyama, R.H. Jones, L.L. Snead // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V. 329. – P. 56-65.
113. Katoh, Y. Radiation effects in SiC for nuclear structural applications / Y. Katoh, L.L. Snead, I. Szlufarska, W.J. Weber // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2012. – V. 16. – №. 3. – P. 143-152.
114. Kohyama, A. Progress in the development of SiC/SiC composites for Advanced Energy Systems: CREST-ACE program / A. Kohyama, Y. Katoh, T. Hinoki, W. Zhang, M. Kotani // Conference: 2. IEA/JUPITER. – 1997. – Sendai (Japan). – P. 4-11.
115. Афанасьев, А.В. Карбид кремния-наноразмерный алмазоподобный широкозонный полупроводниковый материал и приборы на его основе / А.В. Афанасьев, В.А. Ильин, А.О. Лебедев, В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров // Биотехносфера. – 2011. – №. 1–2. С. 11-19.

116. Li, Z. Preparation and tribological properties of C fibre reinforced C/SiC dual matrix composites fabrication by liquid silicon infiltration / Z. Li, P. Xiao, X. Xiong, B.Y. Huang // *Solid State Sciences*. – 2013. – V. 16. – P. 6-12.
117. Патент 13932454, США. Carbon ceramic friction disks and process for their preparation. Заявка: PCT/EP2011/074332 13932454, 30.12.2011, Опубл.: 31.10.2013 / H.-M. Guether, L. Persi; C. Koch, M. Orlandi, M. Kahler. – 3 с.
118. Fan, S. Progress of ceramic matrix composites brake materials for aircraft application / S. Fan, C. Yang, L. He, Y. Du, W. Krenkel, P. Greil // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2016. – V. 44. – P. 313-325.
119. Li, Z. Preparation and tribological properties of C fibre reinforced C/SiC dual matrix composites fabrication by liquid silicon infiltration / Z. Li, P. Xiao, X. Xiong, B.Y. Huang // *Solid State Sciences*. – 2013. – V. 16. – P. 6-12.
120. SAE Technical Paper 2000-01-2761. Fiber reinforced ceramic composite for brake discsю – 2000. – 5 p.
121. Krenkel, W. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems / W. Krenkel, F. Berndt // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – V. 412. – №. 1-2. – P. 177-181.
122. Gerasimova, E.A. Silicon-carbide refractories for firing porcelain / E.A. Gerasimova, I.Ya. Guzman, G.E. Karas' // *Refractories*. – 1990. – V. 31. – №. 3-4. – P. 208-211.
123. Aspenberg, P. Benign response to particles of diamond and SiC: bone chamber studies of new joint replacement coating materials in rabbits / P. Aspenberg, A. Anttila, Y.T. Konttinen, R. Lappalainen, S.B. Goodman, L. Nordsletten, S. Santavirta // *Biomaterials*. – 1996. – V. 17. – №. 8. – P. 807-812.
124. Santavirta, S. Biocompatibility of silicon carbide in colony formation test in vitro / S. Santavirta, M. Takagi, L. Nordsletten, A. Anttila, R. Lappalainen, Y.T. Konttinen // *Archives of orthopaedic and trauma surgery*. – 1998. – V. 118. – №. 1-2. – P. 89-91.
125. Nordsletten, L. Human monocytes stimulation by particles of hydroxyapatite, silicon carbide, and diamond: in vitro studies of new prosthesis coatings / L.

- Nordsletten, A. Hogasen, Y. Konttinen, S. Santavirta, P. Aspenberg, A. Aasen // *Biomaterials*. – 1996. – V. 17. – P. 1521-1527.
126. Briggs, J. *Engineering ceramics in Europe and the USA* / J. Briggs. – Enceram, Menith Wood. UK: Worcester, 2011. – 331 p.
127. Патент 5569932, США. Porous silicon carbide (SiC) semiconductor device. Заявка: 76,854, 23.01.1995, Оpubл.: 29.10.1996 / J.S. Shor, A.D. Kurtz. – 8 с.
128. Карачинов, В.А. Пирометрические зонды на основе кристаллов карбида кремния / В.А. Карачинов, С.В. Ильин, Д.В. Карачинов // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31. – №. 11. – С. 1-4.
129. Frolova, M.G. Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M.G. Frolova, A.V. Leonov, Ju.F. Kargin, A.S. Lysenkov, D.D. Titov, N.V. Petrakova, A.A. Konovalov, M.A. Sevostyanov, S.N. Perevislov, I.S. Melnikova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – V. 9. – №. 4. – P. 675-678.
130. Gražulis, S. Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures / S. Gražulis, D. Chateigner, R. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 726-729.
131. ГОСТ 7025-91 Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. – М.: Стандартинформ, 1991. – 12 с.
132. Андрианов Н.Т. Практикум по технологии керамики: Учеб. Пособие / Н.Т. Андрианов, А.В. Беяков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, М.А. Мальков, Ю.М. Мосин, Б.С. Скидан. – М.: РИФ Стройматериалы, 2005. – 334 с.
133. Богомаз И.В. Механика: учебное пособие / И.В. Богомаз. – Красноярск: Сибирский федеральный университет (СФУ), 2012. – 346 с.
134. Усеинов, А. Исследование прочности микрообъектов с помощью сканирующего нанотвердомера "НаноСкан" / А. Усеинов, К. Кравчук, И. Маслеников, В. Решетов, М. Фомкина // *Наноиндустрия*. – 2015. – Т. 58. – №. 4. – С. 54-60.

135. Fabrichnaya, O. Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 / O. Fabrichnaya, F. Aldinger // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 2004. – V. 95. – №. 1. – P. 27-39.
136. Istomina E.I. Preparation of a SiC Fiber Textile Material / E.I. Istomina, P.V. Istomin, A.V. Nadutkin, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov // *Inorganic Materials*. – V. 54. – №. 8. – P. 787-793.
137. ГОСТ Р 8.748-2011 Металлы и сплавы. измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний. – М.: Стандартиформ, 2013. – 24 с.
138. ГОСТ Р 57407-2017 Волокна углеродные. Общие технические требования и методы испытаний. – М.: Стандартиформ, 2017. – 12 с.
139. Ihle, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between Al_2O_3 and SiC / J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. – №. 7. – P. 987-995.
140. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий / П.О. Грибовский. – Москва; Ленинград: Госэнергоиздат, 1956. – 176 с.
141. Фролова, М. Г. Особенности формования изделий из карбида кремния методом горячего шликерного литья / Фролова, М. Г., Леонов, А. В., Каргин, Ю. Ф., Лысенков, А. С., Титов, Д. Д., Петракова, Н. В., Перевислов, С.Н., Коновалов, А.А., Севостьянов, М.А., Мельникова, И. С. // *Материаловедение*. – 2017. – №. 12. – С. 32-36.
142. Frolova M. G. Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO vapours / Frolova, M. G., Titov, D. D., Lysenkov, A. S., Kim, K.A., Kargin, Yu. F., Kravchuk, K. S., Istomina, E.I., Istomin, P.V. // *Ceramics International*. – 2020.
143. Фролова М. Г. Керамический композит на основе карбида кремния, армированный волокнами SiC / Фролова, М. Г., Каргин, Ю. Ф., Лысенков, А. С., Перевислов, С. Н., Титов, Д. Д., Ким, К. А., Истомина, Е. И., Алпатов, А. В., Солнцев, К.А. // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т.56. – №9. – С. 1039-1044.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2718682

**Способ изготовления керамики на основе карбида кремния,
армированного волокнами карбида кремния**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии
наук (ИМЕТ РАН) (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2018132426

Приоритет изобретения 12 сентября 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 апреля 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 сентября 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Иелисева



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/565 (2020.02); C04B 35/806 (2020.02); C04B 35/575 (2020.02); C04B 35/62615 (2020.02); C04B 35/62281 (2020.02); C04B 35/63444 (2020.02); C04B 35/645 (2020.02); C04B 2235/3826 (2020.02); C04B 2235/5244 (2020.02); C04B 2235/96 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018132426, 12.09.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.09.2018Дата регистрации:
13.04.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.09.2018

(43) Дата публикации заявки: 12.03.2020 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 13.04.2020 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Титов Дмитрий Дмитриевич (RU),
Ким Константин Александрович (RU),
Перевислов Сергей Николаевич (RU),
Истомина Елена Иннокентьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 103449818 A, 18.12.2013. RU
2402507 C2, 27.10.2010. CN 105967712 A,
28.09.2016. SU 665793 A3, 30.05.1979. US 6217997
B1, 17.04.2001. WO 1995003370 A1, 02.02.1995.
EP 861219 B1, 27.03.2002. WO 2001034535 A1,
17.05.2001.

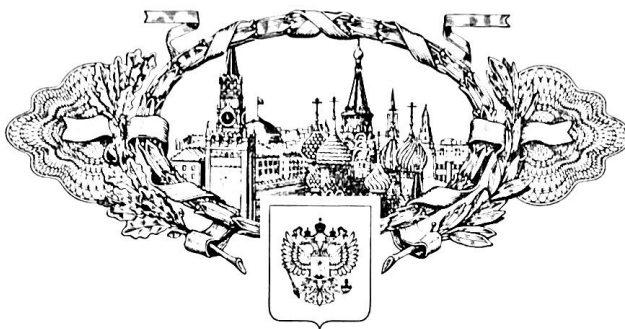
(54) Способ изготовления керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения керамического композита из карбида кремния, упрочненного волокном из карбида кремния, который может быть использован для работы в кислых и агрессивных средах, в условиях высоких температур и длительного механического воздействия. Способ получения керамики включает перемешивание порошка карбида кремния, содержащего спекающую добавку в виде оксидов алюминия и иттрия, с волокнами карбида кремния, полученными методом

силицирования. В высушенную смесь добавляют 3 мас.% 10%-ного раствора поливинилпирролидона, формируют заготовки холодным одноосным двухсторонним прессованием с последующим спеканием методом горячего прессования при температуре 1850°C с максимальным удельным давлением 30 МПа. Способ позволяет получать плотноспеченные керамические материалы, обладающие прочностью до 524 МПа, с трещиностойкостью $K_{IC}=6,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. 2 пр., 1 табл., 2 ил.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2744543

Способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)*

Авторы: *Фролова Марианна Геннадьевна (RU), Лысенков Антон Сергеевич (RU), Каргин Юрий Федорович (RU), Ким Константин Александрович (RU), Титов Дмитрий Дмитриевич (RU), Истомина Елена Иннокентьевна (RU), Загоржевский Владимир Вячеславович (RU)*

Заявка № 2020130338

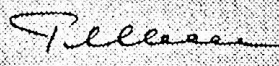
Приоритет изобретения 15 сентября 2020 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 марта 2021 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 15 сентября 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*


Г.П. Исыев