РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 758 311** (13) **C9**

(51) МПК
C01B 32/956 (2017.01)
C01B 32/984 (2017.01)

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(52) СПК
C01B 32/956 (2021.08); C01B 32/984 (2021.08)

(21)(22) Заявка: **2021107781, 24.03.2021**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2021

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **24.03.2021**

(45) Опубликовано: **28.10.2021**

(15) Информация о коррекции:
Версия коррекции №1 (W1 C1)

(48) Коррекция опубликована:
08.12.2021 Бюл. № 34

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):
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Титов Дмитрий Дмитриевич (RU),
Ким Константин Александрович (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: **RU 2694340 C1, 11.07.2019. SU 1834839 A3, 15.08.1993. US 8940391 B2, 27.01.2015. RU 2014114789 A, 20.10.2015. DE 102018100681 A1, 18.07.2019.**

(54) Способ получения карбидкремниевого войлока

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения карбидкремниевого войлока, который может быть использован в качестве химически стойких фильтрующих элементов, армирующего компонента для создания композиционных керамических изделий, для производства деталей, работающих в окислительных средах при высоких температурах. Предложен способ получения карбидкремниевого войлока парофазным силицированием углеродного войлока в засыпке кремния с предварительной термообработкой в сушильном шкафу в течение 5 часов при температуре 100°C, вакуумированием (1×10^{-5} мбар) до температуры 1100°C, и последующим силицированием в аргоне при температуре до 1650°C. Технический результат – техническая простота предложенного способа, сравнительно низкая температура синтеза и, соответственно, сравнительно низкая энергоемкость процесса, высокая химическая чистота продукта. 3 ил.

RU 2758311 C9

RU 2758311 C9

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 758 311** (13) **C9**

(51) Int. Cl.
C01B 32/956 (2017.01)
C01B 32/984 (2017.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(52) CPC
C01B 32/956 (2021.08); C01B 32/984 (2021.08)

(21)(22) Application: **2021107781, 24.03.2021**

(24) Effective date for property rights:
24.03.2021

Priority:
(22) Date of filing: **24.03.2021**

(45) Date of publication: **28.10.2021**

(15) Correction information:
Corrected version no1 (W1 C1)

(48) Corrigendum issued on:
08.12.2021 Bull. № 34

Mail address:
119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):
Lysenkov Anton Sergeevich (RU),
Frolova Marianna Gennadevna (RU),
Kargin Yurij Fedorovich (RU),
Titov Dmitrij Dmitrievich (RU),
Kim Konstantin Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

RU 2758311 C9

(54) **METHOD FOR PRODUCING SILICON CARBIDE FELT**

(57) Abstract:

FIELD: silicon carbide felt production.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing silicon carbide felt, which can be used as chemically resistant filter elements, a reinforcing component for creating composite ceramic products, for the production of parts operating in oxidizing environments at high temperatures. A method for producing silicon carbide felt by vapor-phase siliconization of carbon felt in a silicon backfill with preliminary heat treatment in a drying oven for 5 hours at a temperature of 100°C, evacuation (1×10^{-5} mbar) to a temperature of 1100°C, and subsequent siliconization in argon at a temperature up to 1650°C.

EFFECT: technical simplicity of the proposed method, relatively low temperature of synthesis and, accordingly, relatively low energy consumption of the process, high chemical purity of the product.

1 cl, 3 dwg

RU 2758311 C9

Настоящее изобретение относится к получению войлока карбида кремния, который может быть использован для получения керамики, в качестве армирующего компонента, градиентной керамики, для производства деталей, работающих в окислительных средах при высоких температурах, также такой карбид кремния может быть использован в качестве химически стойких фильтрующих элементов.

Известен способ изготовления высокотемпературного фильтрующего материала пропиткой углеродных волокон расплавленным кремнием RU № 2576439, опубл. 10.03.2016, B01D 39/20 «Способ изготовления высокотемпературного фильтрующего материала для агрессивных жидкостей и газов». В соответствии с данным способом проводится перемещение натянутой ленты из углеродной сетчатой ткани в горизонтальной плоскости в среде вакуума с подачей к ее поверхности расплавленного кремния. В результате силицирования углерод исходной сетчатой ткани превращается в карбид кремния с сохранением структуры ткани. Связка продольных нитей основы и поперечных нитей утка обеспечивается при силицировании ткани естественным образом. Функцию связующего выполняет кремний. Пластины силицированного материала нарезают алмазным инструментом и подвергают обработке в смеси плавиковой и азотной кислот с целью удаления избыточного кремния, что необходимо для вскрытия окон в материале, а также для увеличения температурного диапазона его использования. После отмывки и сушки материал может быть использован в качестве фильтрующего как в виде отдельных пластин, так и в виде пакетов из них. Недостатками метода являются технологическая сложность метода и низкая производительность, использование кислот в технологическом процессе, а также неоднородность получаемого продукта.

Известен способ получения волокон SiC методом химического осаждения из газовой фазы на нить-подложку (Galasso F., Basche M., Kuehl D. Preparation, structure and properties of continuous silicon carbide filaments // Appl. Phys. Lett. 1966, 9 (1), 37-39). В соответствии с данным способом в качестве реагентов используют газовые смеси метилхлорсиланов (CH_3SiCl_3, CH_3SiHCl_2, $(CH_3)_2SiCl_2$) с водородом, либо другим газом-носителем, а в качестве подложек - вольфрамовые или углеродные нити диаметром 15-30 мкм. Осаждение проводят при температурах 1200-1400°C. Данный способ позволяет получать непрерывные волокна SiC диаметром 80-140 мкм, которые обладают высокими показателями предела прочности на разрыв и модуля упругости. Недостатком метода является ограничение в применении получаемых волокон из-за их высокой жесткости и большого диаметра.

Известен способ получения протяженных карбидокремниевых волокон путем пиролиза кремнийорганических соединений [A novel method for massive fabrication of β-SiC nanowires. F.Li, E.G. Wen. J Mater Sci (2007) 42: 4125-4130]. При пиролизе при температурах 1500÷1600°C получают протяженные нановолокна карбида кремния диаметром 50÷200 нм. Недостатками данного метода являются высокая температура синтеза, низкий выход продукта и высокая стоимость исходных реагентов.

Известен способ получения карбидкремниевых волокон RU №2427673 C1 «Прядильный раствор для электроформования, способ получения волокон электроформованием и волокна карбида кремния» опубл. 27.08.2011 D01D 1/02, D01D 5/00. Способ включает приготовление раствора поликарбосилана (ПКС) со сшивающим агентом и (по желанию) фотоинициатором, получение волокон ПКС методом электроформования с одновременной сшивкой волокон ПКС за счет облучения светом в видимом или ультрафиолетовом диапазонах и последующую термообработку для конвертации волокон ПКС в волокна карбида кремния. Полимерный войлок подвергали

термической обработке для конвертации волокон поликарбосилана в керамические волокна. Режимы такой термообработки зависели от условий, при которых проводилось облучение образца УФ, в частности от атмосферы. Для войлока, облучение которого проводилось в инертной атмосфере, термообработка проводилась по следующей схеме:

1) нагрев в слабом потоке защитного газа (азот, аргон) до 220°С со скоростью не более 1°С в минуту;

2) выдержка при 220°С в течение 2 ч;

3) нагрев до 600°С со скоростью не более 1°С в минуту;

4) выдержка при 600°С в течение не менее 1 ч;

5) нагрев до 1600°С со скоростью не более 3°С в минуту;

6) выдержка при 1600°С в течение не менее 3 ч;

7) охлаждение до комнатной температуры.

При таких режимах термообработки получали волокна из кристаллического карбида кремния. Содержание аморфной фазы карбида кремния ниже предела регистрации рентгенофазовым методом. Выход карбида кремния составляет 65-80% от массы поликарбосилана в зависимости от типа и концентраций сшивающего агента и фотоинициатора. К недостаткам метода можно отнести трудоемкий процесс сшивки волокон ПКС, длительный режим термообработки и низкий выход продукта.

Наиболее близким является способ получения волокон, описанный в патенте RU №2694340 опубл. 11.07.2019 C01B 32/956, C01B 32/97 «Способ получения текстильных карбидокремниевых материалов». Углеродные волокна или текстильные материалы на их основе, имеющие форму ткани, ленты, нити, нетканого полотна или иные, помещают в реактор периодического действия, внутри которого находится материал, генерирующий при нагревании газ SiO в количестве не менее 1.85 г на 1 г силицируемого углеволоконного материала. В качестве материала, генерирующего газ SiO, используют реакционные смеси, содержащие SiO_2 в комбинации либо с кремнием, либо с углеродом, либо с карбидом кремния. Силицирующую термическую обработку проводят в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов при температуре не ниже 1350°С в течение не менее 120 минут, при этом нагрев выше 1300°С ведут со скоростью не более 6°С/мин. Полученный материал представляет собой карбид кремния со структурой кубической полиморфной модификации (β-SiC). Недостатками данного метода являются сложная конструкция реактора и продольное растрескивание волокон, что будет сказываться на физико-механических свойствах.

Задачей настоящего изобретения является получение карбидкремниевого войлока методом парофазного силицирования углеродного войлока, который может быть использован в качестве химически стойких фильтрующих элементов, армирующего компонента для создания композиционных керамических изделий, для производства деталей, работающих в окислительных средах при высоких температурах.

Технический результат заключается в методе парофазного синтеза войлока карбида кремния, техническую простоту, сравнительно низкую температуру синтеза, а, следовательно, сравнительно низкую энергоемкость и химическую чистоту получаемого продукта.

Технический результат достигается тем, что способ получения карбидкремниевого войлока включает размещение в вакуумной печи периодического действия углеродного текстильного материала, силицирование углеродного материала методом парофазного силицирования с применением температуры свыше 1300°С, отличающийся тем, что для силицирования углеродных волокон в качестве источника газа использовали пары кремния, в качестве силицируемого материала используют углеродный войлок в виде

квадратных образцов, которые вертикально помещают в тигель, выстилаемый углеродной фольгой для предотвращения взаимодействия тигля с жидким кремнием, засыпают порошком кремния, предварительно термообрабатывают в сушильном шкафу в течение 5 часов при температуре 100°С, нагревают в вакуумной печи при вакууме 1×10-5 мбар до температуры 1100°С со скоростью нагревания 5°С/мин, затем камеру вакуумной печи заполняют аргоном до избыточного давления давлении 1,2 атм и продолжают нагревание до 1650°С со скоростью 10°С/мин, с выдержкой при указанной температуре в течение 20 минут, после чего охлаждают, полученные образцы войлока обрабатывают сжатым воздухом для удаления порошка засыпки с поверхности.

Вакуумирование необходимо для удаления из реакционной емкости кислорода и влаги, чтобы не допустить окисления поверхности частиц кремния. В качестве кремния необходимо использовать порошок кремния с содержанием примесей не более 0,01% с размером частиц 0,5-10 мкм, а в качестве углеродного войлока использовать углеродный войлок Карбопон В-22 с содержанием углерода не менее 99,9% и диаметром волокон 7-10 мкм. Перед проведением силицирования графитовый тигель с углеродным войлоком и засыпкой кремния предварительно термообрабатывают в сушильном шкафу при температуре 100°С в течение 5 часов.

Атмосфера аргона необходима для процесса парофазного силицирования. Процесс парофазного силицирования основан на испарении паров кремния и их осаждении на поверхности и в объеме пористого углеродного войлока, сопровождающимся образованием карбида кремния по реакции (1):

$$Si(газ) + C(тв.) = SiC(тв.) \quad (1).$$

В вакууме происходит силицирование путем пропитки расплавом кремния, краевые углы смачивания составляют 120°, в то время как в атмосфере аргона силицирование войлока происходит парофазным методом, краевые углы смачивания составляют 50° соответственно.

Отличие от прототипа состоит в том, что на стадии силицирования используются готовые волокна углерода в виде войлока, процесс термообработки занимает значительно меньше времени, камеру вакуумной печи заполняли аргоном по достижении температуры 1000°С, выдержку при максимальной температуре проводили 20 минут.

Способ осуществляется следующим образом.

На рисунке 1 представлен графитовый тигель, в котором осуществляется синтез карбидкремниевого войлока. В графитовый тигель (1), выстланный внутри углеродной фольгой (2) для предотвращения взаимодействия тигля с жидким кремнием, вертикально устанавливали углеродный войлок в виде квадратных образцов (3). В тигель засыпали порошок кремния (4) так, чтобы он полностью покрывал образцы. Тигель помещали в сушильный шкаф и термообрабатывали в течение 5 часов при температуре 100°С. Затем тигель помещали в вакуумную печь. Получение войлока SiC проводили при следующих параметрах: в вакууме (1×10^{-5} мбар) до температуры 1100°С скорость нагревания составляла 5°С/мин, затем камеру вакуумной печи заполняют аргоном до избыточного давления давлении 1,2 атм и продолжают нагревание до 1650°С со скоростью 10°С/мин, выдержку при указанной температуре проводили в течение 20 минут. Полученные образцы войлока обрабатывают сжатым воздухом для удаления порошка засыпки с поверхности. На рисунке 2 представлена СЭМ полученного карбидкремниевого войлока.

На рис. 3 показана дифрактограмма полученного войлока карбида кремния. Полученный материал представляет собой смесь модификаций карбид кремния β-SiC

и α-SiC в соотношении 42,6:57,4.

Войлок карбида кремния является перспективным для использования в виде армирующего компонента. Его привлекательность обусловлена сочетанием важных эксплуатационных характеристик: высокая температура плавления, химическая стойкость, высокая прочность и модуль упругости. Введение войлока карбида кремния армирует структуру материала, повышая показатель трещиностойкости и значение прочности на изгиб.

Настоящее изобретение относится к технологии получения войлока из карбида кремния.

Карбидкремниевый войлок получают следующим образом: В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок кремния с содержанием примесей не более 0.01% (ООО "Платина"), углеродный войлок Карбопон В-22 с содержанием углерода не менее 99.9%.

Графитовый тигель выстилали углеродной фольгой для предотвращения взаимодействия тигля с жидким кремнием, в тигель вертикально помещали углеродный войлок в виде квадратных образцов. В тигель засыпали порошок кремния так, чтобы он полностью покрывал образцы. Тигель помещали в сушильный шкаф и термообрабатывали в течение 5 часов при температуре 100°С. Затем тигель помещали в вакуумную печь. Получение войлока SiC проводили при следующих параметрах обжига: в вакууме (1×10-5 мбар) до температуры 1100°С скорость нагревания составляла 5°С/мин, затем камеру вакуумной печи заполняют аргоном до избыточного давления давлении 1,2 атм и продолжают нагревание до 1650°С со скоростью 10°С/мин, выдержку при указанной температуре проводили в течение 20 минут. Полученные образцы войлока обрабатывают сжатым воздухом для удаления порошка засыпки с поверхности.

(57) Формула изобретения

Способ получения карбидкремниевого войлока, включающий размещение в вакуумной печи периодического действия углеродного текстильного материала, силицирование углеродного материала методом парофазного силицирования с применением температуры свыше 1300°С, отличающийся тем, что для силицирования углеродного войлока в качестве источника газа использовали пары кремния, в качестве силицируемого материала используют углеродный войлок в виде квадратных образцов, которые вертикально помещают в тигель, выстилаемый углеродной фольгой для предотвращения взаимодействия тигля с жидким кремнием, засыпают порошком кремния, предварительно термообрабатывают в сушильном шкафу в течение 5 часов при температуре 100°С, нагревают в вакуумной печи при вакууме 1×10^{-5} мбар до температуры 1100°С со скоростью нагревания 5°С/мин, затем камеру вакуумной печи заполняют аргоном до избыточного давления 1,2 атм и продолжают нагревание до 1650°С со скоростью 10°С/мин, с выдержкой при указанной температуре в течение 20 минут, после чего охлаждают, полученные образцы войлока обрабатывают сжатым воздухом для удаления порошка засыпки с поверхности.

1

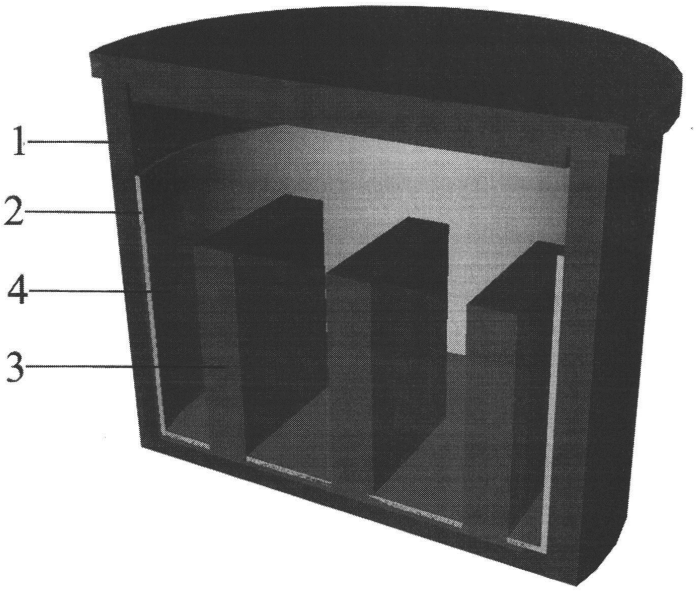

Рис. 1

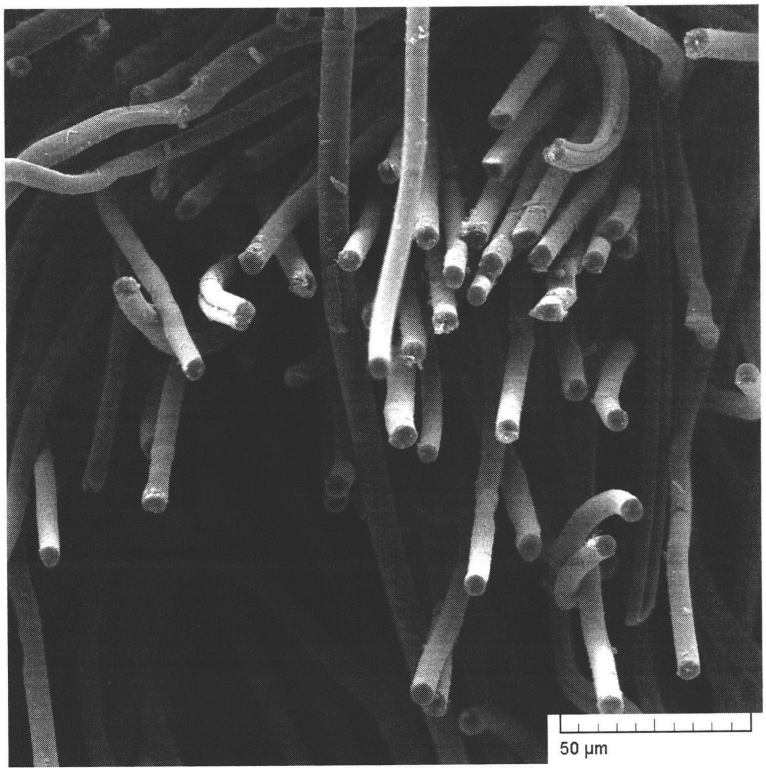

Рис.2

2

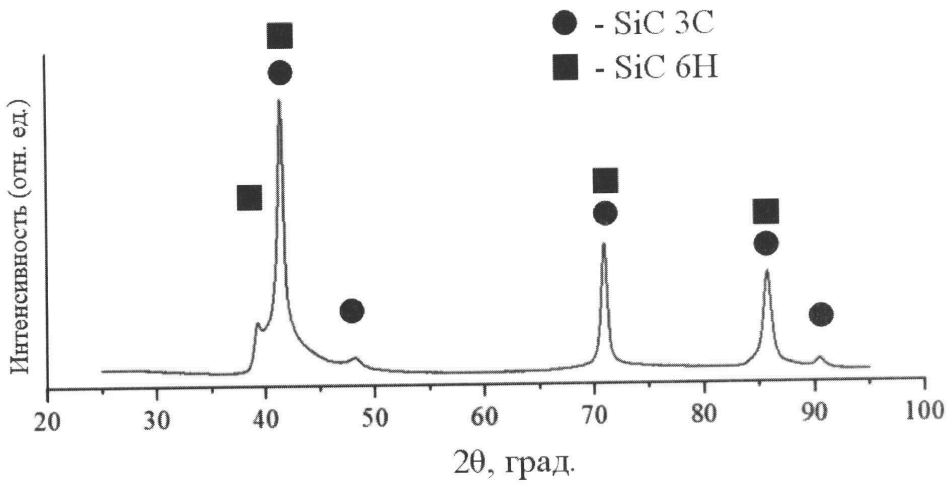
● - SiC 3C
■ - SiC 6H
Интенсивность (отн. ед.)
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ, град.

Рис.3