

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук

На правах рукописи

ШИКУНОВ СЕРГЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Курлов Владимир Николаевич

Черноголовка, 2020

Оглавление

Введение	5
Актуальность темы	5
Цели работы	7
Научная новизна исследования	8
Практическая значимость	8
Достоверность полученных результатов	10
Апробация работы	10
Положения, выносимые на защиту	11
Публикации	11
Личный вклад автора	12
Структура и объем работы	12
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Карбидокремниевые материалы конструкционного назначения	13
1.1.1. Реакционносвязанный карбид кремния	14
1.1.2. Рекристаллизованный карбид кремния.....	16
1.1.3. Горячепрессованный карбид кремния	18
1.1.4. Силицированный графит	20
1.2. Изготовление деталей сложной геометрической формы из высокотемпературных керамик	24
1.2.1. Неразъемное соединение деталей	24
1.2.2. Порошковое литье заготовок, экструзия.....	27
1.2.3. Обработка пористой углеродной заготовки с последующим силицированием	29
1.3. Покрытия из карбида кремния	30
Выводы и постановка задачи	33

Глава 2. Разработка метода получения SiC керамик с регулируемым составом и свойствами путем силицирования пористых углеродных материалов...	35
2.1. Разработка методики получения пористых углеродных материалов (ПУМ)	35
2.2. Получение SiC керамик различного фазового состава путем силицирования пористых углеродных материалов.....	43
2.3. Влияние добавления углеродных нанотрубок в ПУМ на свойства разрабатываемых SiC керамик	47
2.4. Разработка расчётного метода прогнозирования фазового состава материалов, получаемых силицированием ПУМ.....	53
2.5. Изучение прочности разработанных материалов	63
2.6. Получение неразъемных соединений деталей из материалов, полученных по разработанной методике.....	71
Выводы к Главе 2.....	74
Глава 3. Способ получения изделий из модифицированного рекристаллизованного карбида кремния.....	76
3.1. Разработка способа получения рекристаллизованного карбида кремния с повышенными механическими характеристиками	77
3.2. Изучение механических характеристик и электропроводности разработанного материала.....	79
3.2.1. Механические свойства.....	79
3.2.2. Электрические свойства.....	82
3.3. Получение изделий из модифицированного рекристаллизованного карбида кремния.....	85
Выводы к Главе 3	90
Глава 4. Высокотемпературный способ нанесения SiC покрытий на различные материалы	91
4.1. Разработка методики нанесения защитных карбидокремниевых покрытий	91
4.2. Нанесение защитных карбидокремниевых покрытий на высокотемпературные материалы	93
4.2.1. Нанесение SiC покрытий на изделия из углерод-углеродных композитов, графитов	94

4.2.2. Нанесение SiC покрытий на SiC-C-Si материалы и силицированные графиты	98
4.2.3. Нанесение SiC покрытий на изделия из SiC-Si материалов.....	102
Выводы к Главе 4	106
Основные результаты и выводы	107
Список публикаций	110
Список литературы	113
Приложения	128

Введение

Кремний является вторым по распространённости в земной коре химическим элементом после кислорода (около 30 вес.%). Материалы, содержащие кремний (глина, песок, различные минералы), активно использовались на всём протяжении истории человеческой цивилизации.

Углерод является одним из ключевых элементов, благодаря которому на Земле зародилась жизнь. Он известен человечеству с древнейших времен, прежде всего, как уголь и алмаз.

Карбид кремния (химическая формула – SiC) является продуктом реакции углерода и кремния. В природе встречается в виде чрезвычайно редкого минерала - муассанита. По этой причине практически весь используемый в настоящее время карбид кремния имеет искусственное происхождение.

Наряду с монокристаллическим карбидом кремния широкое применение получили керамические материалы на основе SiC. Они обладают высокой механической прочностью и износостойкостью при высоких температурах, низким коэффициентом термического расширения, высоким сопротивлением окислению при температурах до 1500°C, химической инертностью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой твердостью и теплопроводностью [1]. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств SiC керамика широко востребована в машиностроении, атомной энергетике, в структурах жилищно-коммунального хозяйства, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности [2].

Актуальность темы

Потребность в карбидокремниевых материалах с высокими эксплуатационными характеристиками и необходимость повышения технологичности изготовления сложных и крупногабаритных изделий требуют новых подходов к получению SiC керамик.

Существуют различные способы получения керамических материалов на основе SiC:

- спекание порошка SiC при высоких ($>2100^{\circ}\text{C}$) температурах при отсутствии связок, активирующих добавок и давления;
- горячее прессование;
- получение реакционносвязанного карбида кремния (RBSiC).

Однако каждый из этих способов имеет ряд ограничений - сложность технологического процесса, энергоемкость, высокая стоимость, большая трудоемкость или невозможность получения деталей сложных форм и, главное, заготовки до пропитки расплавом кремния (силицирования) содержат в себе абразивные компоненты (порошок первичного SiC) и не обладают достаточной механической прочностью, чтобы их можно было предварительно обработать на токарных, фрезерных и т.п. станках для получения форм, близких к геометрии готовых изделий.

В основном эти материалы представляют собой гетерогенные композиции, в которых отдельные зерна SiC цементированы связками, отличающимися по своему составу и физико-химическим свойствам [4,6]. Поэтому свойства материала зависят от содержания фазовых составляющих, их размеров, характера распределения и природы межфазного взаимодействия.

Отдельно можно выделить пропитку расплавом кремния пористого графита, в результате которой получают материалы, называемые силицированными графитами (СГ). В настоящее время СГ в РФ производятся по разработанным в СССР более 50 лет назад технологиям и они обладают нестабильными характеристиками из-за прекращения выпуска сырьевых компонентов, необходимых для их производства, а также износа и устаревания оборудования.

Разработка способа получения керамического материала с высокими эксплуатационными характеристиками, с однородным пространственным SiC каркасом, без добавления в качестве наполнителя порошков SiC, без дополнительных активирующих добавок и связок, является актуальной задачей.

Для расширения областей применения таких керамических материалов важно снизить трудоемкость и стоимость изготовления крупногабаритных изделий и деталей сложной геометрической формы.

Цели работы

Целью работы является разработка методики получения керамических материалов на основе SiC с прогнозируемым составом и свойствами, из которых технологично изготавливать детали сложной геометрической формы и крупногабаритные изделия. Физико-механические характеристики получаемых материалов должны варьироваться от показателей мягких силицированных графитов (типа СГ-М) до показателей реакционно-связанных SiC керамик.

Также целью работы является разработка методики нанесения высокотемпературных газоплотных защитных SiC покрытий для повышения термоокислительной стойкости кремний и углерод содержащих материалов.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- исследование влияния фракционного состава и типа углеродных компонентов, количества связующего, давления прессования на получение пористых углеродных материалов (ПУМ), пригодных для силицирования и синтеза SiC керамик с прогнозируемым составом;
- разработка расчётного метода прогнозирования фазового состава материалов, получаемых силицированием ПУМ;
- разработка способа модификации рекристаллизованной карбидокремниевой керамики (RSiC) для повышения её физико-механических характеристик, исследование влияния модификации на электропроводность материала;
- разработка способа получения газоплотных покрытий из карбида кремния для повышения термоокислительной стойкости керамических материалов, содержащих остаточные углерод и кремний, а также углерод-углеродных

композиционных материалов (УУКМ), конструкционных графитов, тугоплавких металлов;

- исследование характеристик материалов, покрытий и изделий, полученных с применением разработанных методик.

Научная новизна исследования

- впервые предложен способ получения карбидокремниевых керамик с возможностью изменения в широких пределах фазового состава материалов: от мягких силицированных графитов с содержанием SiC ~25 вес.% до высокоплотных карбидокремниевых керамик с содержанием SiC ~90 вес.%;
- разработаны методики получения карбидокремниевых изделий сложных форм;
- разработана методика неразрушающего определения фазового состава SiC-C-Si керамик и способ расчета требуемого количества кремния для полноценной пропитки пористого углеродного материала;
- разработан способ модификации рекристаллизованной карбидокремниевой керамики, повышающий физико-механические характеристики материала, исследовано влияние модификации на электропроводность, изготовлены крупногабаритные детали из модифицированного RSiC;
- впервые разработан высокотемпературный способ нанесения карбидокремниевых покрытий на УУКМ, керамический SiC-C-Si материал, содержащий остаточные углерод и кремний, конструкционный графит, молибден.

Практическая значимость

Предложенные подходы открывают новые области применения карбидокремниевой керамики в промышленности в качестве недорогих и технологичных высокотемпературных конструкционных материалов, а также

повышают эффективность работы изделий из SiC керамик в традиционных для них областях за счет возможности оптимизации свойств материала под конкретное применение. С использованием разработанных методик были достигнуты следующие результаты:

1. Керамика на основе карбида кремния с нанесенным газоплотным SiC покрытием показала работоспособность при повышенных рабочих температурах по сравнению с промышленными жаропрочными никелевыми сплавами. Применение SiC керамики в качестве материала вставок и корпуса измерителя температуры газового потока позволило увеличить диапазон измеряемых температур до 1500°C при суммарной «горячей» наработке более 7 часов и упростить конструкцию измерительной оснастки. (ПАО «НПО «Сатурн», г. Рыбинск, Ярославской обл.)

2. Нагревательные элементы на основе модифицированного рекристаллизованного карбида кремния с защитным покрытием и оптимизированным электросопротивлением способны длительное время работать в условиях агрессивных сред при температурах до 1650°C и выдерживать многократное термоциклирование со скоростью нагрева и охлаждения до 1000°C в минуту, что открывает перспективы их использования для ряда специальных применений. Испытания показали, что изделия обладают высокой прочностью, термоокислительной и термоударной стойкостью в сравнении с силитовыми нагревательными элементами. (АО «Подольскогнеупор», г. Подольск, Московской обл.)

3. Образец УУКМ стрержневого типа с защитным SiC покрытием успешно выдержал испытания на высокочастотном индукционном плазмотроне при температуре газового потока 1700°C, давлении в барокамере – 100 ГПа и скоростном напоре 4-6 гПа в течение 10 минут; потеря массы составила менее 0,1%. Покрытие, нанесенное на мелкоструктурный УУКМ, обладает хорошими защитными свойствами до температур 1700-1750°C. (ОАО «Композит», г. Королёв, Московской обл.)

4. Для ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» были изготовлены два комплекта сегментов фронтальной плиты камеры сгорания малоразмерного газотурбинного двигателя из материала SiC-C-Si/50-40-10 с защитным SiC покрытием. Оба варианта сегментов фронтальной плиты показали высокую химическую стойкость. Устойчивость к термоударным нагрузкам показал сегмент «Вариант 2». Испытания проводились при рабочей температуре сегментов около 1300°C.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, достаточным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных данных с результатами других авторов.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на Втором международном технологическом форуме "Инновации. Технологии. Производство." (г. Рыбинск, март 2015 года); XIII Всероссийской с международным участием Школе-семинаре по структурной макрокинетике имени академика А.Г. Мержанова (ноябрь 2015г., г. Черноголовка); VI международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (ноябрь 2015г., г. Москва); Международном научном форуме «Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы» (октябрь 2015 г. Санкт-Петербург); LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (май 2016 года, Севастополь, Россия); Научно-технической конференции «Композитные материалы специального назначения» (г. Кубинка, сентябрь 2016 года); ТЕХНОФОРУМ-2016 (г. Москва, октябрь 2016 года), XXIII Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященных 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР А.В. Степанова (апрель 2018 г., Санкт-Петербург), Двенадцатом ежегодном заседании Научного

Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практическом семинаре «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», (октябрь 2019 г., г. Черноголовка), VI Международном технологическом форуме «Инновации. Технологии. Производство» (апрель 2019 г., г. Рыбинск), Международном форуме «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии» (ноябрь 2019 г., г. Москва).

Положения, выносимые на защиту

1. Технологическая схема и режимы получения карбидокремниевых керамик с возможностью изменять в широких пределах фазовый состав материалов: от мягких силицированных графитов с содержанием SiC порядка 25 вес.% до высокоплотных карбидокремниевых керамик с содержанием SiC до 90 вес.%.
2. Расчетная методика прогнозирования фазового состава материалов, получаемых силицированием ПУМ, и способ расчета требуемой массы кремния, необходимой для полноценной пропитки пористого углеродного материала.
3. Способ объемного уплотнения рекристаллизованной SiC керамики за счет введения в ее пористый карбидокремниевый каркас углеродосодержащего компонента и последующего реакционного спекания для получения крупногабаритных карбидокремниевых изделий.
4. Способ нанесения газоплотных SiC покрытий на изделия из УУКМ, SiC-C-Si материалов, графита, металлов.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, включая 4 работы в журналах ВАК и 4 патента РФ.

Личный вклад автора

Основные результаты, представленные в данной работе, получены лично автором. Автор принимал участие в разработке представленных подходов, технологической оснастки и нестандартного оборудования для изготовления опытных образцов. При непосредственном участии соискателя проводилось исследование полученных образцов, обсуждение полученных результатов, подготовка патентов и публикаций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка литературы. Содержание диссертации изложено на 130 страницах, иллюстрировано 65 рисунками и 13 таблицами. Список цитируемой литературы включает 119 источников. Приводится 2 приложения общим объемом 3 страницы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Карбидокремниевые материалы конструкционного назначения

Конструкционные керамические материалы на основе SiC, рассматриваемые в данном обзоре, отличаются многообразием структур и свойств [1, 2, 3, 4]. Они востребованы в машиностроении, приборостроении, жилищно-коммунальном хозяйстве, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Среди областей применения можно выделить следующие: пары трения торцевых уплотнений, радиальные подшипники скольжения, работающие в жестких условиях абразивных и химически активных сред, различная высокотемпературная оснастка, нагревательные элементы, фильтры, распылительные сопла, термодарные чехлы, фрагменты брони, детали газотурбинных двигателей и двигателей внутреннего сгорания, высоконагруженные тормозные механизмы [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11].

Основными видами (по технологии получения) объемных SiC материалов, разработанных и применяемых в качестве конструкционных, являются:

- реакционносвязанный карбид кремния [12],
- рекристаллизованный карбид кремния [13, 14, 15],
- горячепрессованный карбид кремния [16],
- силицированный графит [3, 17].

Характеристики керамических SiC материалов определяются структурой и свойствами исходной основы, «зеленой» заготовки (матрицы), применяемой для их получения. В данном разделе будут рассмотрены основные способы получения конструкционных керамических материалов на основе SiC, их достоинства и недостатки.

1.1.1. Реакционносвязанный карбид кремния

Реакционносвязанный карбид кремния был разработан и получил широкое распространение как за рубежом, так и в нашей стране в 70-х годах XX века [18]. Детали из реакционносвязанного карбида кремния применяют в парах трения осевых и радиальных подшипников скольжения погружных центробежных, роторно-вихревых насосов, в торцевых уплотнениях магистральных нефтеперекачивающих насосов, запорной арматуре, соплах, форсунках, фильерах [19]. Из этого материала изготавливают трубы для теплообменников энергоустановок [20] и различную высокотемпературную оснастку, используют для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей [6]. Также в последние десятилетия пластины из реакционносвязанного SiC применяют в качестве элементов лёгкой и прочной бронекерамики [21, 22, 23].

Метод получения реакционносвязанного карбида кремния основан на механизме взаимодействия расплава кремния с углеродом (процесс силицирования), находящемся в заранее сформованной заготовке определенной геометрии, состава (углерод, первичный карбид кремния (SiC[′]) и органическая связка) и пористости [1, 5, 11, 24]. Из трех компонентов, входящих в состав исходной шихты, после тщательного смешивания методом прессования формируется заготовка, которая пиролизуется при температуре 900 - 1000°C в защитной атмосфере и затем подвергается силицированию. Силицирование углеродной составляющей материала парами кремния или непосредственное взаимодействие углерода с расплавом кремния, диффузионный перенос растворенного углерода через жидкий кремний и кристаллизация из расплава вторичного карбида кремния (SiC^{''}) являются основными механизмами, которые влияют на формирование структуры и свойств материала [1, 25]. В различных технологических вариантах реакционное спекание реализуется при температурах 1600-2100°C.

Процесс реакционного спекания практически не затрагивает SiC'. Формирование контактов, заполнение пор и образование непрерывного поликристаллического SiC каркаса определяется в данном случае химическими реакциями, направленными на образование SiC''. От качества структуры материала (равномерность распределения фаз, наличие или отсутствие единого карбидного каркаса, объемная доля кремния, толщина его прослоек, наличие или отсутствие дефектов структуры) зависят важнейшие эксплуатационные характеристики изделий из реакционносвязанного SiC: механическая прочность, химическая стойкость, трещиностойкость, устойчивость к истирающим воздействиям. На Рис. 1 приведены микроструктуры реакционносвязанного карбида кремния с одинаковым содержанием остаточного кремния, но полученные с использованием разных фракций порошка первичного SiC.

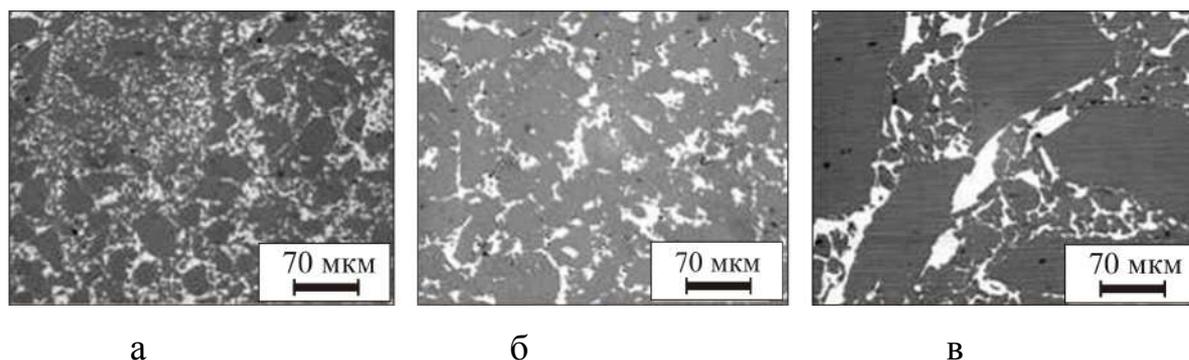


Рис. 1 Связность SiC каркаса в реакционно связанной карбидокремниевой керамике (серый – карбид кремния, светло-серый – кремний) при одинаковой доле остаточного кремния: а) $V_{vSi} = 0,14$; $H_{SiC} = 15,1$ мкм; б) $V_{vSi} = 0,14$; $H_{SiC} = 23,0$ мкм; в) $V_{vSi} = 0,14$; $H_{SiC} = 34,2$ [26]

В Таблице 1 приведены основные физико-механические свойства реакционносвязанного SiC отечественного и зарубежного производства.

Благодаря хорошо отработанной технологии получения и доступности сырьевых компонентов реакционносвязанный SiC продолжает привлекать внимание машиностроителей, особенно широко его применяют для различных триботехнических целей и изготовления высокотемпературной оснастки, используемой в условиях агрессивных сред, высоких температур и абразивного износа.

Таблица 1. Основные физико-механические характеристики реакционносвязанного SiC

Наименование показателей	Отечественный RBSiC			Зарубежный RBSiC		
	«ТОККУУМ» , Silcar	ВИРИАЛ РКК ТУ 1915-010- 2304285- 2003	АО «Подольско гнеупор», RBSiC	Schunk CarSIK-NT (SiSiC)	«POCO Basic SUPERSiC- SiC»	«Saint Gobain Hexoloy SA»
Плотность, г/см ³	3,02-3,14	3,05-3,11	3,05	3,09	3,01	3,10
Предел прочности при изгибе, МПа	220	330-450	350-450	280	192	550
Предел прочности при сжатии, МПа	-	-	>2500	3000	-	3900
КТР, 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹ (20-1000°С)	3,6 – 4,2	3,0 – 4,0	4,3	3,9	2,4	4,02
Содержание SiC, %	88 - 92	82-88	-	88	-	-
Содержание Si, %	2	12-18	-	12	-	-
Открытая пористость, %	0	-	0	0	1	0

По результатам анализа литературных данных можно сделать вывод, что реакционносвязанный карбид кремния обладает высокими физико-механическими характеристиками, стойкостью к агрессивным средам при высоких температурах, но из-за технологических особенностей производства изготовление из RBSiC деталей сложной геометрической формы сопряжено с большим трудозатратами, т.к. получение «зеленых» заготовок сложной формы ограничено возможностями технологии прессования, а механическая обработка просилицированной керамической заготовки требует дорогостоящей и времязатратной обработки алмазным инструментом, что накладывает серьезные ограничения на получение деталей сложной формы.

1.1.2. Рекристаллизованный карбид кремния

Рекристаллизованный карбид кремния получают спеканием порошков SiC различных фракций, как правило без дополнительных связок и активирующих

добавок в вакууме при температуре $>2200^{\circ}\text{C}$ [27, 28]. Частицы SiC сублимируются и реконденсируются в точках контакта, что приводит к их связыванию в пространственный SiC каркас и получению материала с содержанием SiC до 99%, открытой пористостью 20-30%, плотностью 2,4 – 2,5 г/см³. Благодаря однофазности RSiC обладает высокой тепло- и электропроводностью, химической и термо- стойкостью, низким коэффициентом термического расширения (КТР). Однако из-за высокой открытой пористости и слабой связанности зерен материал обладает низкими механическими характеристиками [1].

Рекристаллизованный карбид кремния применяется для изготовления элементов футеровки, лещадок, подставок и другой высокотемпературной печной оснастки. Благодаря высокой открытой пористости (Рис. 2) RSiC применяется для изготовления фильтров стойких к агрессивным средам и абразивному износу [29], сажевых фильтров для дизельных двигателей [30, 31].

С применением спекающих агентов возможно увеличение плотности RSiC [32, 33]. Введение в состав шихты углеродных порошков и кремния позволяет осуществить предварительное связывание частиц с образованием дополнительных связей.

Наиболее широкое применение рекристаллизованный SiC получил при изготовлении карбидокремниевых электрических нагревательных элементов (ККЭН) [34, 35]. Одним из важных преимуществ технологии производства ККЭН является возможность изготовления крупногабаритных деталей из RSiC. При помощи экструзии или мундштучного прессования получают заготовки нагревателей цилиндрической или трубчатой формы длиной до 4 метров и диаметром до 250 мм.

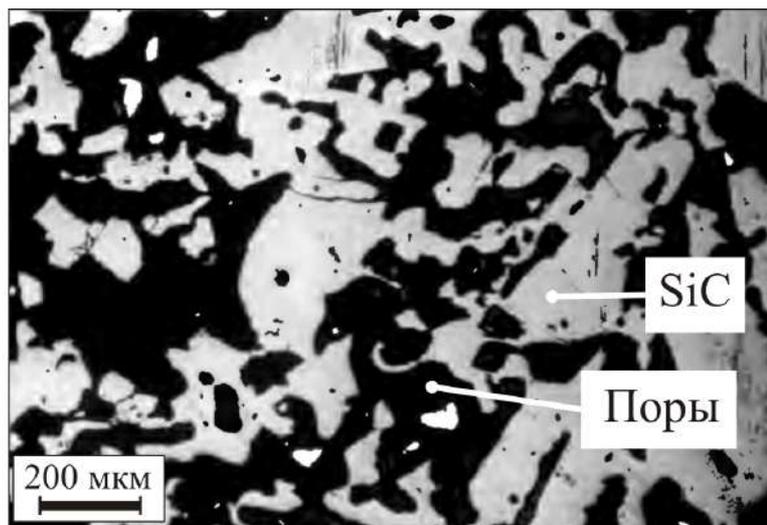


Рис. 2 Микроструктура рекристаллизованной SiC керамики [36]

Отечественные нагревательные элементы из рекристаллизованного SiC уже в течение нескольких десятилетий выпускаются в промышленных масштабах без существенных модификаций. Это в первую очередь связано с огромным парком печей, созданных под применение таких нагревателей, а любая модификация материала, из которого их производят, влечёт за собой модернизацию печного оборудования и источников питания из-за изменения удельного электросопротивления материала [1, 37]. Этот фактор тормозит внедрение материалов с улучшенными свойствами для электронагревателей из SiC.

1.1.3. Горячепрессованный карбид кремния

Горячепрессованный SiC по своим физико-механическим и термоокислительным характеристикам является наиболее совершенным SiC керамическим материалом [16, 38], Рис. 3. Но особенности его получения (температуры до 2200°C, высокие давления, большие времена синтеза) и жёсткие ограничения на получение деталей сложных форм привели к тому, что этот материал не получил широкого распространения при конструировании деталей машин и механизмов. В основном он применяется в ответственных узлах и оборудовании для научных исследований.

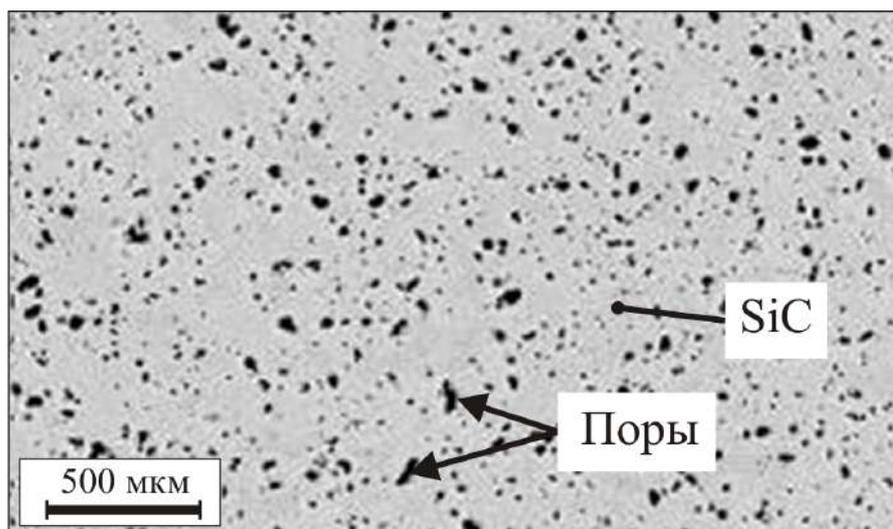


Рис. 3 Микроструктура горячепрессованной SiC керамики Hexoloy (Saint Gobain) [39]

Горячепрессованные материалы получают приложением высокого давления в процессе спекания, что значительно ускоряет и делает более эффективным уплотнение материала. Совмещение процессов прессования и спекания позволяет наиболее полно реализовать пластичность материала. Приложение давления при спекании увеличивает общую поверхность контакта между зернами за счет перемещения частиц друг относительно друга; снижается температура рекристаллизации; вызывается деформация кристаллической решетки прессуемого вещества, что приводит к ускорению процесса рекристаллизации.

Было установлено, что невозможно получить чистый SiC при давлении 600 кг/см² и температуре до 2350°C с плотностью более 2,7 г/см³, т.е. с пористостью менее 16% [40]. Однако применение аппаратуры, позволяющей получать сверхвысокие давления с одновременным нагревом материала, дало возможность достичь более высокой плотности поликристаллического карбида кремния. При давлении 70000 кгс/см² и температуре 1450°C получены образцы с пористостью 3%, а при том же давлении и температуре 1800°C - менее 1%.

Введение в небольших количествах добавок, создающих жидкую фазу, смачивающих SiC и растворяющихся в нем, значительно интенсифицирует процесс горячего прессования.

1.1.4. Силицированный графит

В отличие от подавляющего большинства способов получения керамики на основе SiC силицированные графиты (СГ) получают пропиткой расплавом кремния пористых углеродных материалов, не содержащих первичного карбида кремния [1, 3, 17, 41]. В результате образуется структура, содержащая помимо продукта реакции (SiC), фазы остаточного углерода и кремния, соотношение которых определяет характеристики материала и, соответственно, марку силицированного графита (ГАКК, СГ-М, СГ-Т, СГ-П). Карбид кремния придает силицированному графиту механическую прочность и эрозионно-химическую стойкость, а графит - термопрочность и антифрикционные свойства.

СГ используется для изготовления пар трения торцевых уплотнений, подшипников скольжения, работающих при сухом трении или с минимальной смазкой и охлаждением [42]. Из СГ также производят различную высокотемпературную оснастку для работы в окислительной среде - тигли, изложницы, лещадки, чехлы термопар и т.п. Этот материал был разработан и получил широкое распространение в СССР в 60-х годах XX века, его разработка была связана с проектом создания ядерных реакторов. До настоящего времени силицированные графиты применяются в торцевых уплотнениях насосов, обслуживающих ядерные реакторы, в том числе, на морских судах и подводных лодках. Также эти материалы широко распространены в парах трения насосов, обслуживающих народное хозяйство: структурах ЖКХ, пищевой промышленности и нефтехимии. За рубежом подобные материалы не получили широкого распространения.

Технологическая схема получения силицированного графита показана на Рис. 4. Процесс включает в себя изготовление углеродной заготовки путем смешивания углеродсодержащих компонентов, формовку, полимеризацию при температуре 100-150°C в воздушной атмосфере, пиролиз в защитной атмосфере при температуре 800-1000°C; механическую обработку углеродной заготовки и пропитку расплавом кремния при температуре 1410-1500°C в вакууме.

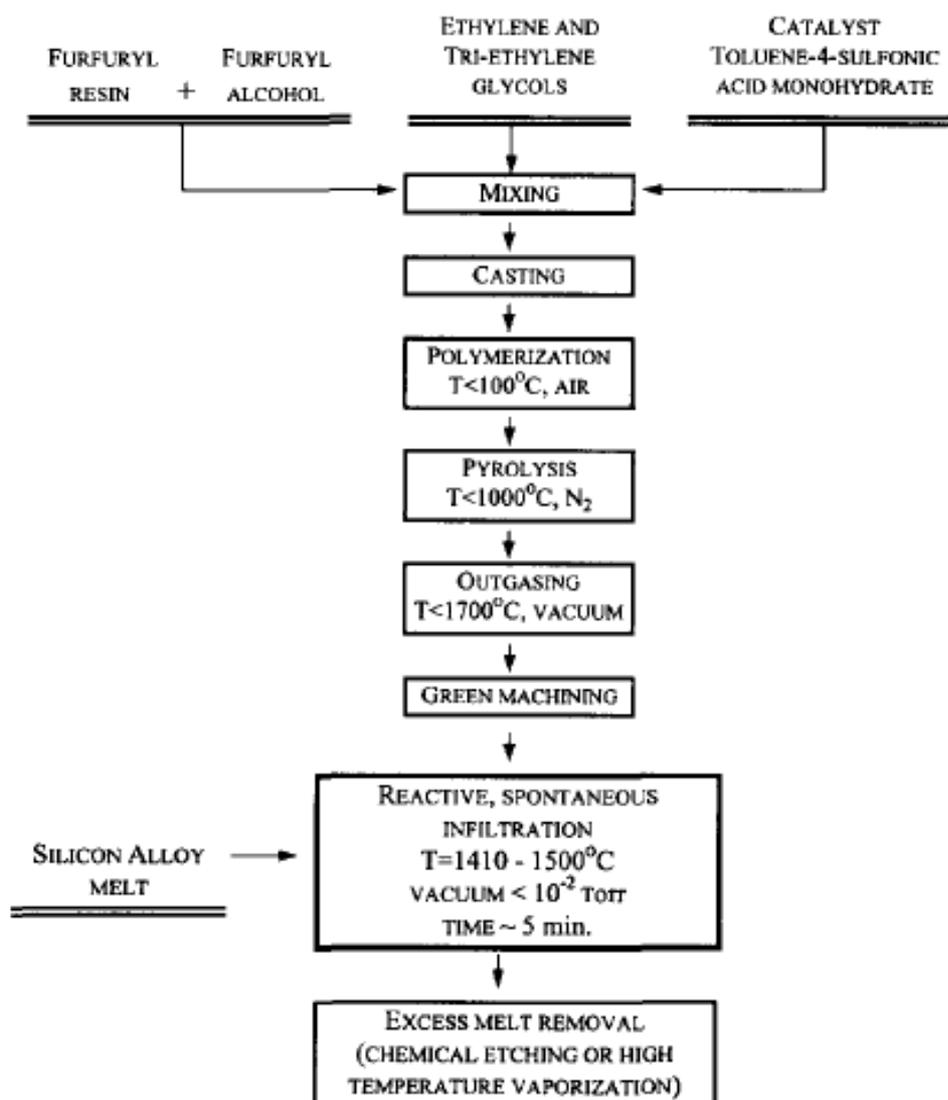


Рис. 4 Этапы изготовления SiC керамики путем силицирования углеродной заготовки [43]

Свойства СГ, определяемые микроструктурой и распределением фаз, в большей степени зависят от характера пористой структуры, размера пор, распределения их по объему углеродного материала, подвергаемого пропитке жидким кремнием [3]. Физико-механические свойства силицированных графитов определяются фазовым составом и особенностями микроструктуры. Наиболее высокими прочностными характеристиками обладают высокоплотные (с большим содержанием SiC) материалы с мелкодисперсной структурой. Пористые и многокомпонентные материалы имеют более низкие характеристики за счет наличия в них пор, остаточного кремния и углерода. Изменяя фракционный

состав и пористость углеродной основы, можно влиять на механические свойства получаемых материалов [44].

Основные характеристики силицированных графитов с плотностью 2,2 - 2,7 г/см³ приведены в Таблице 2 [45]. С увеличением содержания карбида кремния в SiC-C-Si керамике возрастает плотность, теплопроводность, прочность на изгиб и сжатие, а КТР уменьшается.

Таблица 2. Физико-механические свойства основных марок силицированных графитов

Показатель	Материал			
	СГ-Т	СГ-П	СГ-М	ГАКК55/40
Плотность, г/см ³	2,5 - 2,7	2,4 - 2,6	2,25 - 2,4	2,2 - 2,4
Предел прочности, МПа				
- при сжатии	300-320	420-450	130-160	120-180
- при растяжении	40-50	60	30-40	23-50
- при изгибе	90-110	100-120	70-90	45-70
Ударная вязкость, 10 ³ ·Нм/м ²	2,8	4	2,8	3,5
Модуль упругости, ГПа	95	127	97	-
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	100-120	120-140	140-200	120
КТР (20-1000°С), 10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,6	4,2	4,6	3,9

Силицированные графиты обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью, прежде всего к щелочам и минеральным кислотам различных концентраций. Информация о химической стойкости силицированного графита СГ-П приведена в Таблица 3 [46].

СГ обладают высокими антифрикционными свойствами, что обусловлено наличием в материале графита, равномерно распределенного по всему объему изделия, при этом карбидокремниевая фаза обеспечивает высокую износостойкость. Например, при работе в агрессивных средах, не содержащих механических примесей, в паре с углепластиковыми, керамическими и закаленными

сталими интенсивность изнашивания составляет всего 10^{-12} - 10^{-14} , что обеспечивает срок службы этих материалов до 10000 – 15000 часов.

Таблица 3. Стойкость силицированного графита СГ-П в агрессивных средах

Реагент	Концентрация %	Температура среды, °С	Продолжительность испытаний, сутки	Потеря массы, %
Соляная кислота	34	кипение	60	0,02
Уксусная кислота	98	кипение	60	0,01
Фосфорная кислота	85	кипение	60	0,1
Серная кислота	94	288	60	0,5
Азотная кислота	70	121	60	0,14
Азотная кислота	80	110	60	0,5
Муравьиная кислота	100	101	60	0,01
Едкий натр	20	кипение	10	10
Плавиковая кислота	42	20	30	1,5

На Рис. 5 приведена фотография микроструктуры силицированного графита марки СГ-П-0,5.

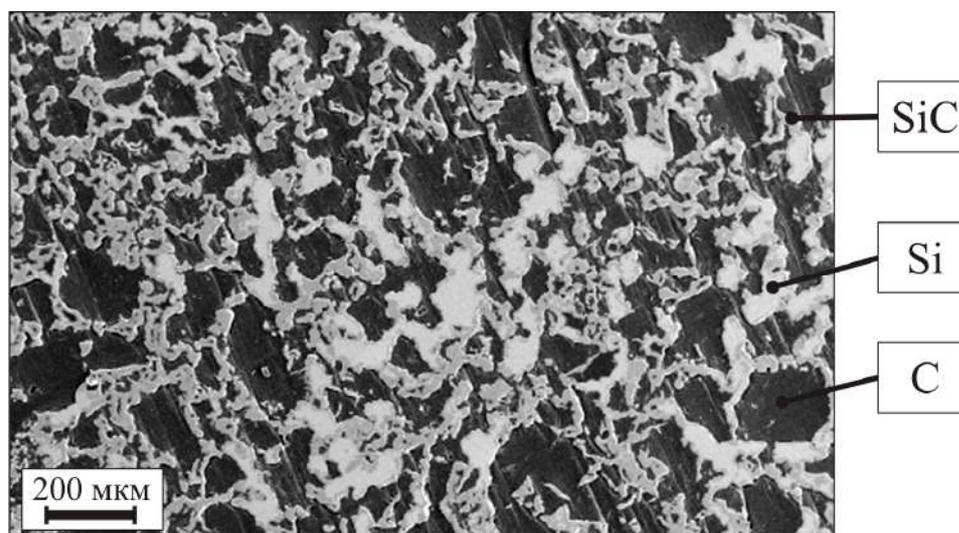


Рис. 5 Микроструктура силицированного графита СГ-П-0,5: темно-серый – графит, серый - карбид кремния, светло-серый – кремний

В 60-е годы XX века в СССР было разработано несколько марок пористых графитов для силицирования – ПРОГ-2400, ПГ-50, 2П-1000, АРВ-1, ВРС-25 [1, 3]. При изготовлении этих материалов в качестве наполнителя использовали специальный нефтяной пиролизный кокс марки КНПС, а в качестве связующего - каменноугольный пек. Отформованные из этой смеси заготовки подвергали коксующему отжигу и графитации.

К недостаткам технологии производства этих материалов можно отнести большую энергозатратность и высокую канцерогенность каменноугольного пека. Прекращение в начале 90-х годов XX века производства кокса марки КНПС [47, 48] заставило искать альтернативные сырьевые компоненты и новые технологические подходы для производства силицированных графитов и их аналогов.

1.2. Изготовление деталей сложной геометрической формы из высокотемпературных керамик

Наряду с технологическими сложностями получения высокоплотных керамических материалов на основе SiC (спекание порошка SiC при высоких (>2100°C) температурах при наличии и отсутствии связок и активирующих добавок, горячее прессование и т.д.), одной из сложнейших задач является механическая обработка материалов и изготовление деталей сложных форм из-за высокой твердости и хрупкости карбидокремниевой керамики. Все широко распространенные методики получения готовых изделий из SiC требуют последующей дорогостоящей механической обработки с использованием алмазного инструмента. Этот фактор ограничивает более широкое применение деталей из керамических материалов на основе SiC в машино- и приборостроении. С другой стороны, конструктивные особенности изделий (теплообменники, фильтры, корпусные детали, статорные элементы газотурбинных двигателей) могут быть таковы, что детали не могут быть изготовлены каким-то другим способом придания формы и эта форма может быть получена только соединением отдельных деталей в изделие.

1.2.1. Неразъемное соединение деталей

Известны следующие способы соединения керамических материалов, в том числе, применяющиеся при соединении деталей из карбидокремниевой керамики [49]:

- диффузионная сварка;

- соединение с использованием прекерамического полимера;
- пайка;
- реакционное связывание.

Диффузионная сварка (когезионное соединение) позволяет получить соединения без переходных слоев, Рис. 6 а. Однако, чтобы достигнуть надежного соединения, требуется высокая пористость соединяемых заготовок, которая приводит к повышенной (порядка 25% в направлении приложения давления) пластической деформации соединяемых деталей [50]. Сам процесс является горячим изостатическим прессованием или вакуумным спеканием. Для более плотных исходных заготовок из SiC керамики используется соединение предварительно отполированных деталей из SiC, которое выдерживает до 138 МПа на разрыв при температуре 1530°C. Для соединения керамических элементов из плотной неоксидной керамики диффузионная сварка протекает при температуре близкой к 2000°C малодеформирующим образом с пластической деформацией в направлении приложения силы менее 1-5%. Получается бесшовный монолит, размеры которого соответствуют размерам готовой детали, что позволяет отказаться от последующей механической обработки.

Также элементы конструкции из SiC керамики могут соединяться с использованием прекерамического полимера в качестве соединительного материала, соединяемые детали обрабатываются в протоке аргона при температуре 800 - 1200°C без приложения давления, Рис. 6б [51, 52].

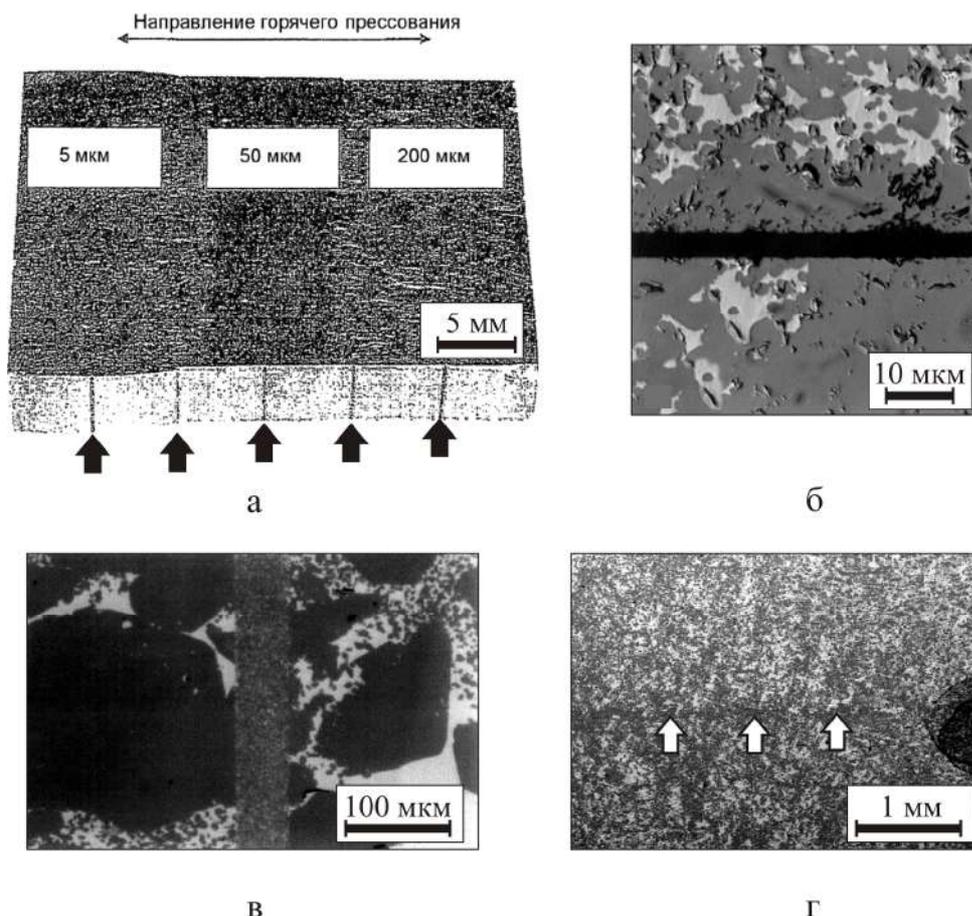


Рис. 6 Результат соединения карбидокремниевых керамик различными способами: а) бесшовная диффузионная сварка [50]; б) склеивание с применением прекерамического полимера [52]; в) реакционное связывание RBSiC [53]; г) реакционное связывание силицированного графита [54]. Стрелками показаны места соединений

Для соединения SiC керамических элементов пропиткой расплавом кремния требуются температуры более 1400°C [53]. Однако соединительная прослойка, состоящая в основном из кремния, является слабым местом таких изделий: температурные, коррозионные и циклические механические нагрузки приводят к постепенному разрушению и понижению прочности соединения.

Для силицированных графитов производят соединение графитовых элементов в изделие сложной формы с применением промежуточного слоя с графитовым наполнителем. При пропитке деталей расплавом кремния графитовый наполнитель частично преобразуется в SiC, встроенный в структуру материала соединяемых деталей [54].

Также детали из SiC керамики соединяют с применением силикатных клеев, такие соединения могут использоваться при температурах до 1000°C [55].

Применение пайки, соединения с использованием прекерамического полимера, а также реакционного связывания обосновано в тех случаях, когда нежелательны пластические деформации соединяемых деталей. При реакционном связывании детали подвергаются разогреву до температуры плавления кремния, а при использовании пайки припой должен иметь сочетаемый с SiC КТР, стойкость к окислению и тугоплавкость в случае использования деталей при высоких рабочих температурах. Применение того или иного метода соединения обуславливается требованиями к прочности соединения и условиям его эксплуатации.

1.2.2. Порошковое литье заготовок, экструзия

Заготовки для последующего реакционного или рекристаллизационного спекания могут формоваться с применением мундштучного прессования или экструзии, таким способом получают изделия протяженной формы длиной более 1 метра [56].

Изделие может быть отлито в форму с последующим спеканием по так называемой PIM-технологии (Powder Injection Molding) [57], когда порошковая основа перемешивается с полимерным связующим (гомогенизация смеси) и с помощью экструдера получается гранулированный материал («фидсток»). Производство изделия включает этап плавления фидстока, впрыск под давлением с заполнением пресс-формы, снятие зеленой детали после отверждения; второй этап включает неполное удаление связующего тем или иным способом (термический, химическое растворение, разрушение в парах кислот); третий этап заключается в спекании частиц с устранением пор (усадочное спекание).

Несмотря на то, что такая технология (по оценке разработчиков) «снимает все ограничения по сложности форм изготавливаемых изделий», и, казалось бы, отменяет учет возможностей традиционных технологических процессов при

проектировании деталей, существуют сложности, которые препятствуют ее широкому распространению. Для получения качественного изделия необходимо оптимизировать одновременно несколько важных факторов. Литью самому по себе свойственно образование как поверхностных, так и объемных дефектов и при литье «зеленых» заготовок для керамических изделий эти проблемы усугубляются. В зависимости от скорости охлаждения и количества остаточного связующего на этапе его удаления и последующего охлаждения, даже относительно малые остаточные напряжения, возникающие в процессе литья, могут приводить к образованию дефектов (трещин, раковин, вздутий и др.) с последующим деформированием заготовки из-за ее относительной мягкости. Причем это может происходить даже в случае относительно бездефектного литья. Последующее спекание осуществляется с усадками, что в свою очередь приводит к возникновению новых внутренних напряжений, особенно в случае деталей сложной геометрии.

Для предотвращения образования дефектов совершенствуются составы порошков, в том числе применяются смеси, в состав которых вводятся углеродные нанотрубки (УНТ) [58], оптимизируются составы связующих веществ и режимы прессования [59,60].

Заготовки могут быть подвергнуты механической обработке для придания формы конечного изделия до пиролиза связующего, при этом минимальный формируемый размер на порядок выше размера частиц в структуре заготовки [61]. Ряд работ посвящен получению миниатюрных изделий из SiC, получаемых по РИМ-технологии с дополнительным формообразованием с применением электроэрозионной обработки, ультразвука, электрохимического плавления, литографии [62, 63].

1.2.3. Обработка пористой углеродной заготовки с последующим силицированием

Силицированные графиты – материалы, получаемые пропиткой расплавом кремния пористой углеродной заготовки. Они представляют собой взаимопроникающие карбидокремниевый и углеродный каркасы, поры получаемого материала заполнены непрореагировавшим кремнием. Преимущество СГ перед другими карбидокремниевыми керамиками заключается в возможности легкой механической обработки пористой углеродной заготовки для придания ей нужной формы и последующего силицирования для получения SiC керамики. В силу того, что силицированные графиты содержат существенную долю остаточного углерода и кремния, материалы обладают плотностью 2,2 - 2,7 г/см³. При этом за счёт пространственного SiC каркаса они обладают меньшей хрупкостью при сохранении жесткости. Одним из наукоемких применений силицированных графитов является их использование в качестве материала несущей основы крупногабаритных зеркал космических телескопов [64,65].

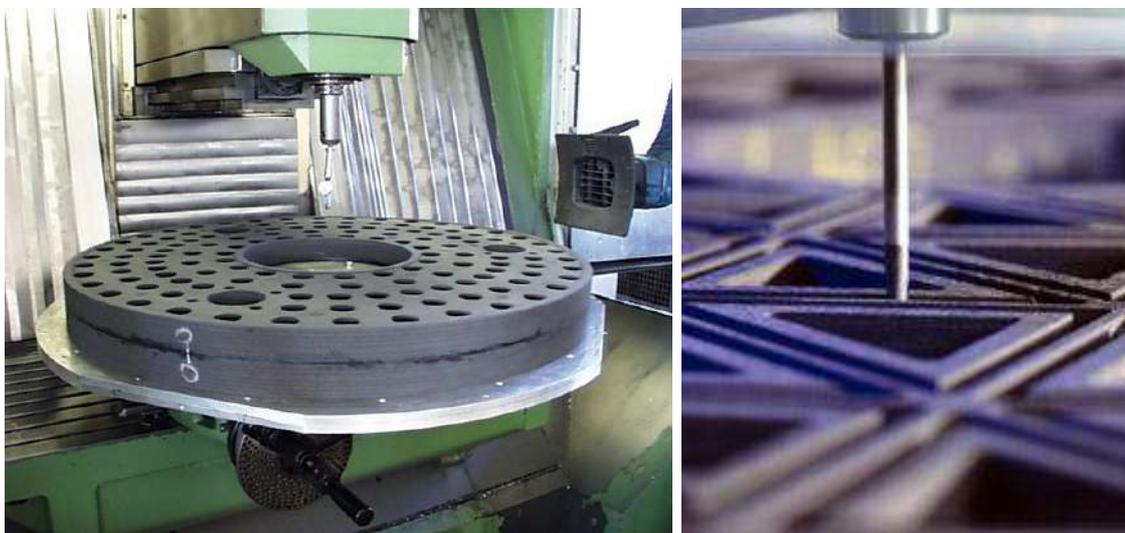


Рис. 7 Механическая обработка углеродной заготовки режущим инструментом (основа зеркала диаметром 1 м) [64]

С применением этой технологии достигнуты впечатляющие результаты в области изготовления облегченных тонкостенных конструкций сложной геометрии. Графитовая заготовка подвергается механической обработке режущим

инструментом с получением секторов, соединяемых в изделие, которое потом силицируется в сборе, Рис. 7. Частично форма изделию может быть придана при прессовании заготовки для формирования мелкой структуры, Рис. 8.

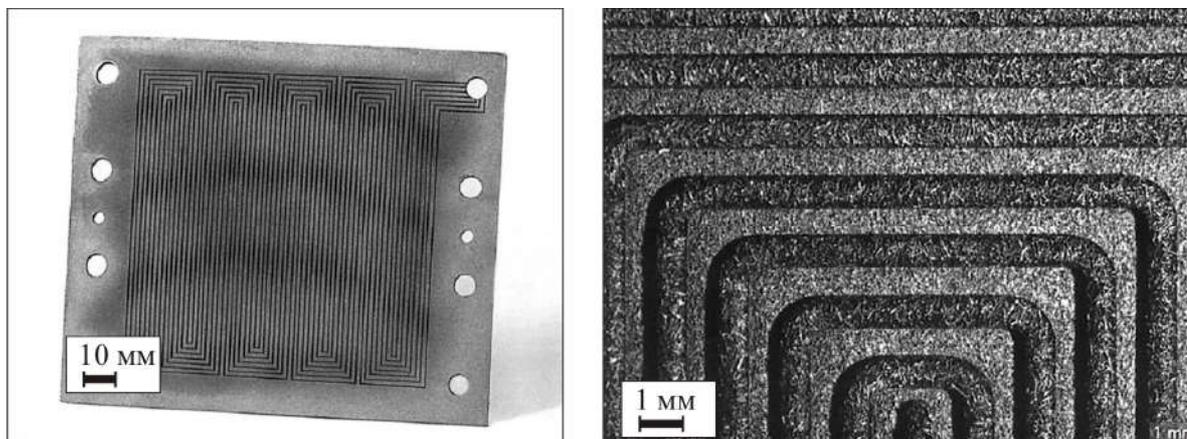


Рис. 8 Углеродные заготовки с системой желобков, полученной прессованием в фигурную пресс-форму [66]

1.3. Покрытия из карбида кремния

Графит, УУКМ и композиционные материалы на основе карбида кремния, содержащие в себе углерод, широко используются при конструировании различных приборов, машин и механизмов, в частности они применяются при создании авиационной и ракетной техники. Но области применения этих материалов ограничиваются температурой порядка 450-500°С, т.к. при её превышении углерод окисляется содержащемся в воздухе кислородом. Высокоплотные керамики, такие как реакционносвязанный карбид кремния, имеют ограниченные области применения из-за термического окисления или деградации при работе в щелочной среде, это связано с наличием в составе керамики остаточного кремния.

Поэтому актуальной задачей является разработка высокотемпературных защитных покрытий на углерод- и кремний- содержащие материалы [67]. Так называемые «функциональные покрытия» могут применяться для следующих целей:

- изоляция материала детали от контакта с окислительной атмосферой для предотвращения коррозии;

- повышение износостойкости поверхности изделия;
- повышение прочностных характеристик изделия;
- инженерия поверхности и др.

Карбид кремния является одним из часто используемых материалов для защитных покрытий благодаря устойчивости к температурным перепадам, высокому сопротивлению коррозии и хорошей износостойкости, в том числе при высоких температурах в окислительной среде [68, 69, 70].

Пленки и покрытия из SiC на высокотемпературных материалах получают различными методами: химическим осаждением из газовой фазы с использованием различных прекурсоров - метод CVD [71,72,73,74], а также его разновидности: MOCVD - с использованием металлоорганических соединений [75] и RCVD – реакционное осаждение из газовой фазы [76]. SiC покрытия также наносят высокоскоростным плазменным [77,78,79], термическим [80] и магнетронным напылением [81,82]. Применяются химическая модификация поверхности [83]; золь-гель технологии [84], электролитическое и электрофоретическое осаждение из растворов [85,86], плазмохимическое осаждение из газовой фазы [87,88,89], реактивное диффузионное покрытие [90].

Наиболее распространенным способом нанесения защитных SiC покрытий на углеродсодержащие материалы, вследствие своей универсальности и технологической отработанности, является метод CVD. Этот способ позволяет получать газоплотные, однородные покрытия (в том числе на крупногабаритные детали) с прецизионным контролем толщины и с хорошей морфологией поверхности, что обеспечивает хорошие защитные свойства покрытий. В качестве недостатков этого метода можно выделить высокую стоимость реагентов, низкую скорость нанесения и сложности с адгезией при нанесении на некоторые материалы из-за невозможности формирования буферных слоев.

Существуют также и другие методы нанесения SiC покрытий. Так, для защиты углеродных волокон и нанотрубок от окисления, а также формирования буферного слоя покрытие может наноситься таким образом, чтобы не ухудшалась

поверхность углеродного материала, т.е. с исключением участия в реакции углерода. Например, используется пропитка волокон смесями реагентов, содержащих углерод и кремний, подвергнутых гидролизу, с последующей термической обработкой - поэтапным повышением температуры до 1400°C [91]. Углеродные порошки также могут покрываться слоем SiC для последующего спекания с получением композиционного материала [92].

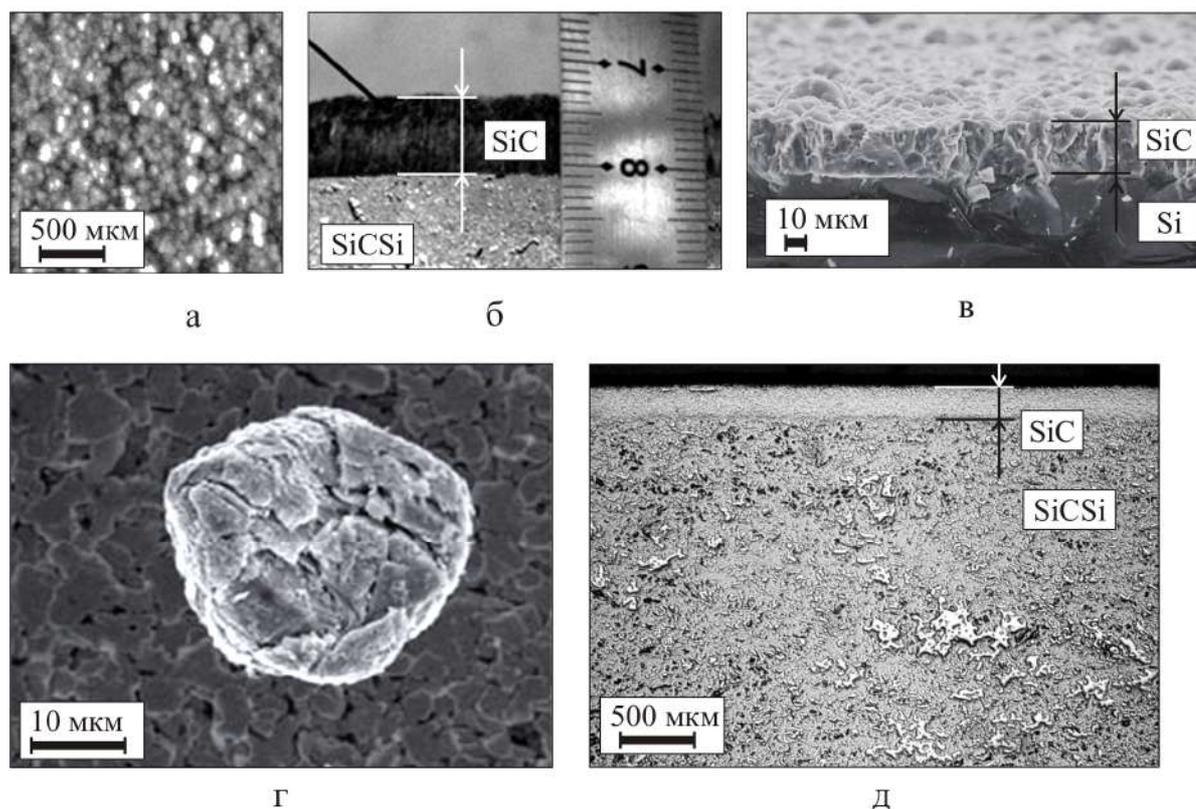


Рис. 9 SiC покрытия, полученные различными способами: а) магнетронным распылением [81] б) по НТРVT технологии (время нанесения 4 часа) [89], в) CVD метод [93]; г) углеродная частица с SiC покрытием [92]; д) SiC покрытие полученное при силицировании углеродной матрицы с нанесенным компаундом [65]

Напротив, участие кремния в образовании покрытия на SiC керамике с высоким содержанием остаточного кремния способно давать сплошные SiC покрытия при подаче только углеродсодержащего компонента. В работе [94] показана защита таким способом не только кремний содержащего материала, но и получение герметичных (газонепроницаемых) соединений керамических изделий.

Для нанесения покрытия также используются пасты или жидкие растворы, состоящие из более мелкой фракции углеродного наполнителя, чем

силицированные графиты, на которые наносится покрытие. Таким способом формируют после силицирования внешний более плотный слой на поверхности изделия [65]. Благодаря высокому содержанию SiC и реакционному связыванию с защищаемым материалом, такое покрытие обладает хорошей адгезией и износостойкостью.

Выводы и постановка задачи

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время актуальным направлением в области конструкционных керамик на основе карбида кремния является повышение физико-механических характеристик этих материалов, получаемых по традиционным технологиям. Совершенствуются как материалы (получают новые структуры, модифицируются методы получения), так и разрабатываются подходы, позволяющие изготавливать детали сложной геометрической формы. Последнее включает неразъемные соединения деталей, шликерное литье, обработку перед силицированием углеродных заготовок, нанесение защитных покрытий. Используя вышеперечисленные подходы, из карбида кремния получают изделия с заданными эксплуатационными характеристиками различных размеров и форм – от миниатюрных, чьи размеры не превышают нескольких миллиметров, до метровых и более.

Несмотря на то, что множество исследований посвящено разработке и характеристике новых карбидокремниевых структур, большая их часть не может быть применена для изготовления крупногабаритных деталей и изделий сложной формы. В тех случаях, когда материалы являются коммерческими, исходные компоненты и особенности технологических процессов не раскрываются или защищаются патентами.

Ещё одним перспективным способом получения карбидокремниевых изделий, развитие которого должно идти в сторону получения крупногабаритных конструктивных изделий, является модификация процесса получения рекристаллизованных карбидокремниевых керамик с возможностью применения

экструзии и мундштучного прессования для получения изделий больших размеров.

Актуальной задачей является разработка собственных подходов к изготовлению изделий из карбида кремния с повышенными физико-механическими свойствами и расширенными возможностями формообразования. В связи с этим в диссертационной работе решаются следующие задачи:

- исследование влияния фракционного состава и типа углеродных компонентов, количества связующего, давления прессования на получение пористых углеродных материалов (ПУМ), пригодных для силицирования и синтеза SiC керамик с прогнозируемым составом;
- разработка расчётного метода прогнозирования фазового состава материалов, получаемых силицированием ПУМ;
- разработка способа модификации рекристаллизованной карбидокремниевой керамики (RSiC) для повышения её физико-механических характеристик, исследование влияния модификации на электропроводность материала;
- разработка способа получения газоплотных покрытий из карбида кремния для повышения термоокислительной стойкости керамических материалов, содержащих остаточные углерод и кремний, а также углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), конструкционных графитов, тугоплавких металлов;
- исследование характеристик материалов, покрытий и изделий, полученных с применением разработанных методик.

Глава 2. Разработка метода получения SiC керамик с регулируемым составом и свойствами путем силицирования пористых углеродных материалов

Данная Глава посвящена описанию ряда новых подходов к получению материалов на основе SiC керамики и деталей из них, благодаря которым удалось преодолеть проблемы, связанные с получением изделий сложной геометрической формы, а свойства получаемых материалов можно контролируемым образом изменять в широких пределах [95, 96, 97].

2.1. Разработка методики получения пористых углеродных материалов (ПУМ)

Силицирование пористых углеродных материалов сопровождается сложными физико-химическими процессами, такими как растекание кремния по поверхности пористой углеродной заготовки с одновременной капиллярной пропиткой, науглероживание расплава кремния и реакция карбидообразования на межфазной границе [98,99]. основополагающим фактором успешного получения SiC керамики пропиткой пористых углеродных материалов является характер взаимодействия углеродного наполнителя ПУМ с расплавом кремния.

Основное влияние на скорость роста слоя SiC и его конечную толщину оказывает выбор марки графита для изготовления из него порошков углеродного наполнителя. На Рис. 10 а схематично показано взаимодействие частицы графита размером 300 мкм с расплавом кремния, а на Рис. 10 б - взаимодействие с расплавом кремния частицы графита размером 50 мкм.

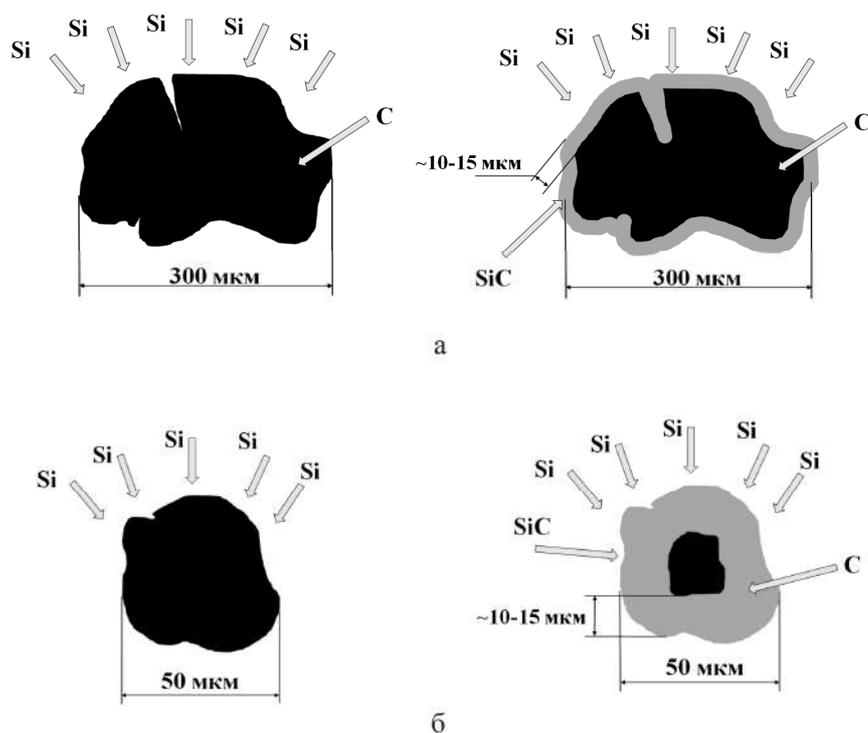


Рис. 10 Схематичное изображение взаимодействия частиц графита размером 300 мкм (а) и 50 мкм (б) с расплавом кремния

Таким образом, изменяя размер частиц углеродного наполнителя можно влиять на степень перехода углерода в SiC при контакте с расплавом кремния. На Рис. 11 приведена схема, демонстрирующая влияние размера частиц углеродного наполнителя на фазовый состав материала после силицирования.

Требования к углеродному наполнителю достаточно полно сформулированы в литературе [6, 17, 100]. В данной работе выбор наполнителя для получения ПУМ проводился на основе материалов, прошедших графитацию и доступных как в виде товарного графита, так и в виде отходов его механической обработки. В результате были проведены эксперименты с тремя типами графитов: ГМЗ и ЭГ-83 отечественного производства и 6506 (Mersen, Франция).

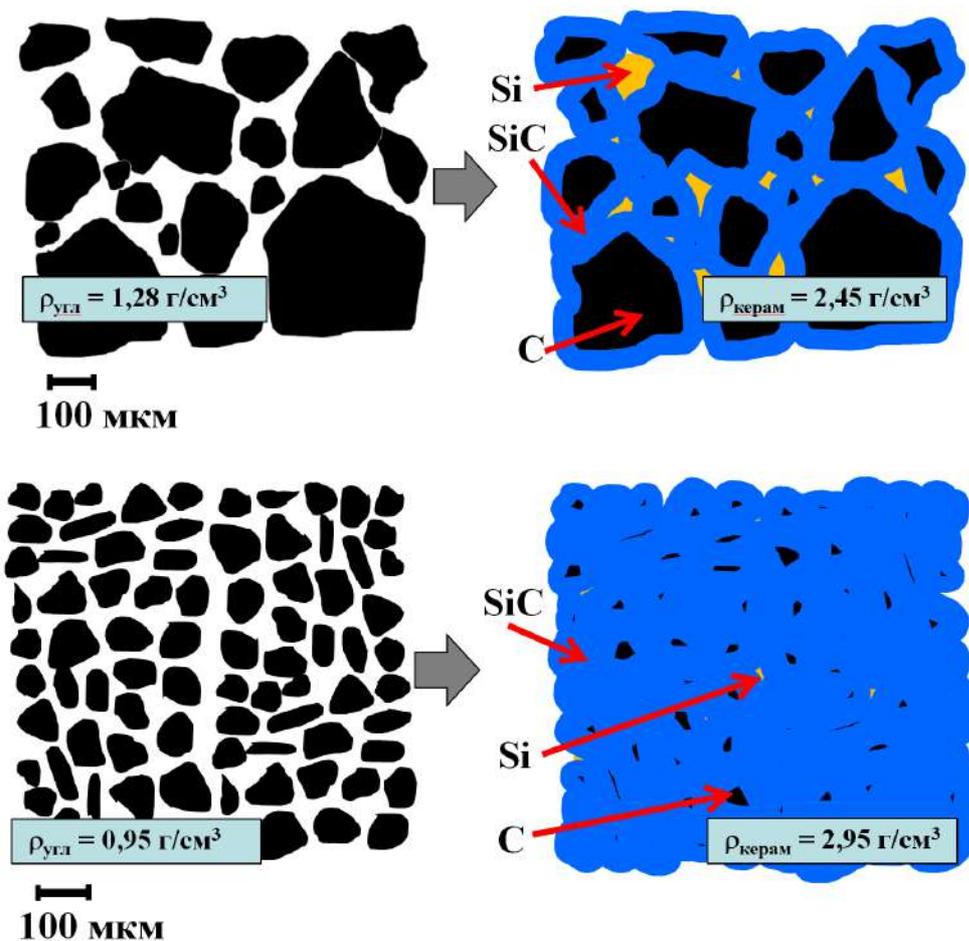


Рис. 11 Схема получения SiC керамики с различной структурой и соотношением SiC–C–Si в зависимости от фракции используемых порошков углеродного наполнителя: слева до силицирования, справа после силицирования

Углеродные порошки наполнителя получали переработкой графита на щековой дробилке ЩД-6М с последующим помолом на молотковой дробилке МД2х2. Путем просева на ситовом анализаторе А30 полученные порошки разделялись на фракции: 63/100 мкм, 100/315 мкм и 315/500 мкм.

Для подготовки шихты использовалась композиция из порошков «100/315», «315/500» и органического связующего.

Перемешивание углеродного наполнителя со связующим производилось в смесителе типа «пьяная бочка». Для получения образцов пористого углеродного материала, полученная масса прессовалась в упор в форме дисков диаметром 60 мм и высотой 30 мм, полимеризовалась при температуре 180°C, а после охлаждения и распрессовки подвергалась пиролизу в защитной атмосфере при

температуре 900°C. Блок-схема процесса получения углеродных заготовок показана на Рис. 12.

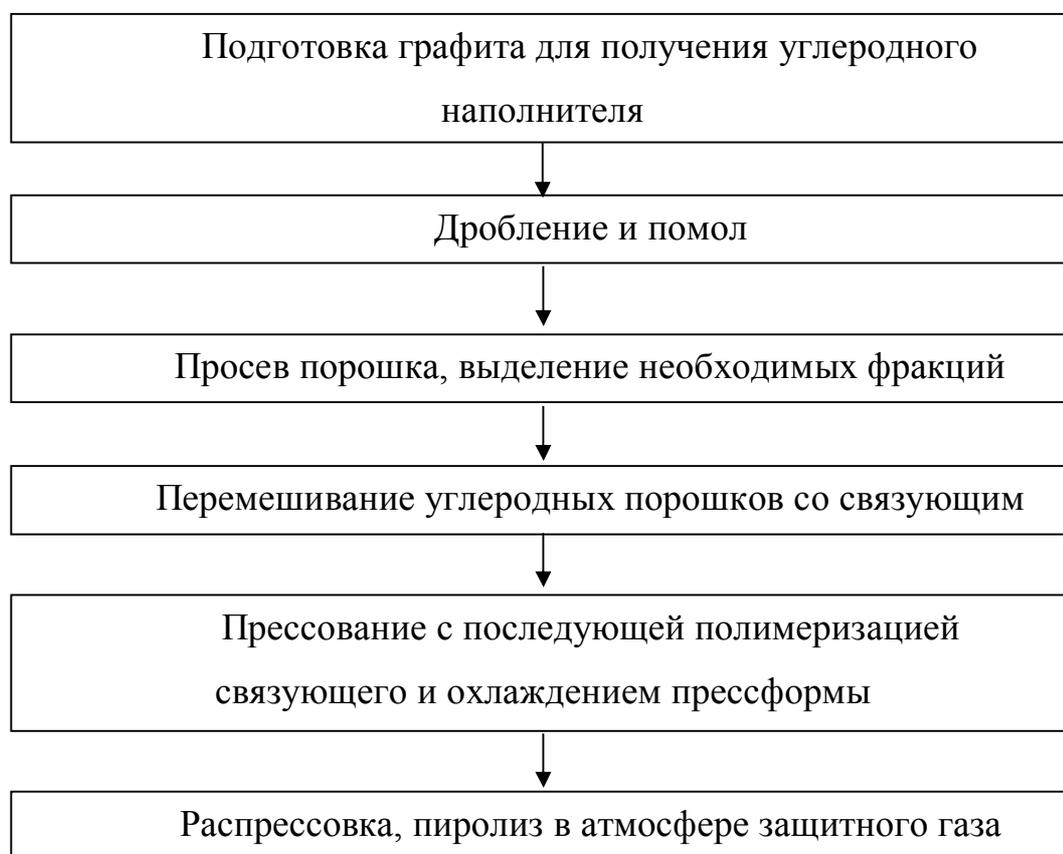


Рис. 12 Блок схема получения пористых углеродных заготовок

Полученные образцы ПУМ силицировались дождеванием (кремний располагался над образцами ПУМ) в высокотемпературной вакуумной печи при температуре 1550-1600°C [5]. Микроструктуры пористых углеродных образцов представлены на Рис. 13, их внешний вид после силицирования представлен на Рис. 14.

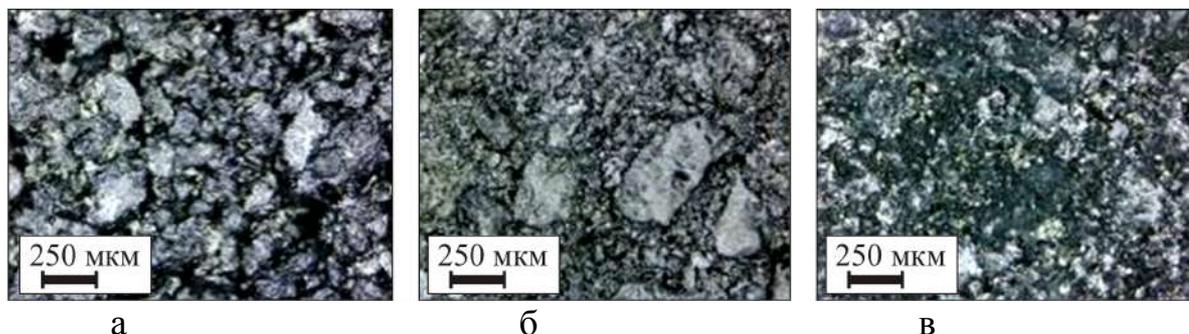


Рис. 13 Микроструктура пористых углеродных материалов, полученных на основе различных сырьевых компонентов: а) ГМЗ, б) 6506, в) ЭГ-83

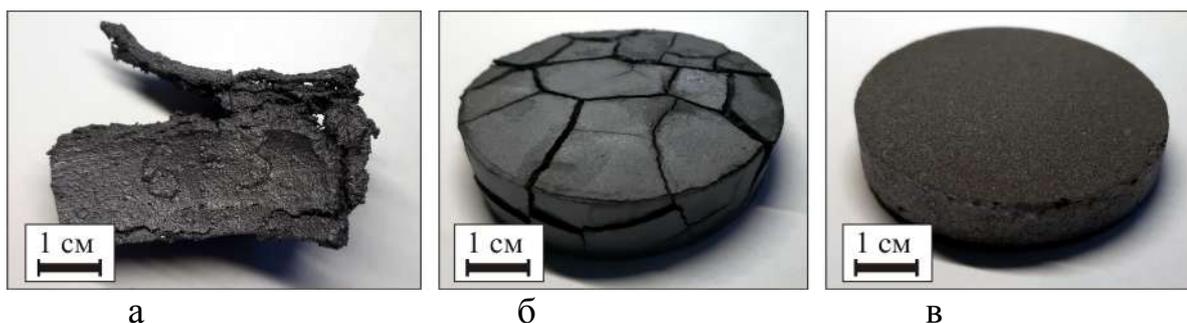


Рис. 14 Внешний вид заготовок после силицирования, ПУМ получены из различных сырьевых компонентов: а) ГМЗ, б) 6506, в) ЭГ-83

При силицировании образцы, полученные на основе графитов ГМЗ и 6506 (Mersen, Франция), разрушились.

По результатам исследования микроструктуры материала, полученного с использованием в качестве наполнителя порошков графита марки ГМЗ, можно сделать вывод, что реакционная способность этой марки графита при контакте с расплавом кремния довольно низкая, Рис. 15. Толщина слоя SiC на поверхности зерен наполнителя не превышает 5-10 мкм, при этом сохраняется открытая пористость материала, а поры заполняются расплавом кремния (Рис. 16), который, увеличиваясь в объёме при кристаллизации, создает в материале напряжения [101], приводящие к его разрушению (Рис. 14 а).

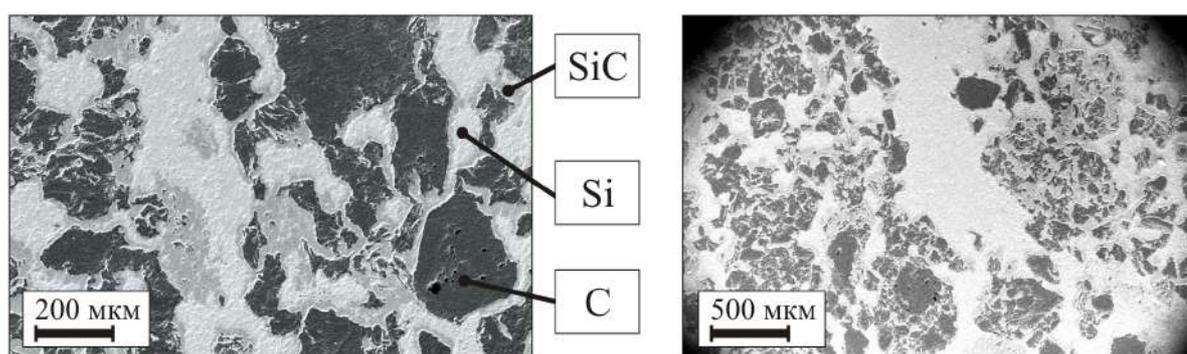


Рис. 15 Микроструктура керамического C-SiC-Si материала, полученного силицированием ПУМ на основе ГМЗ

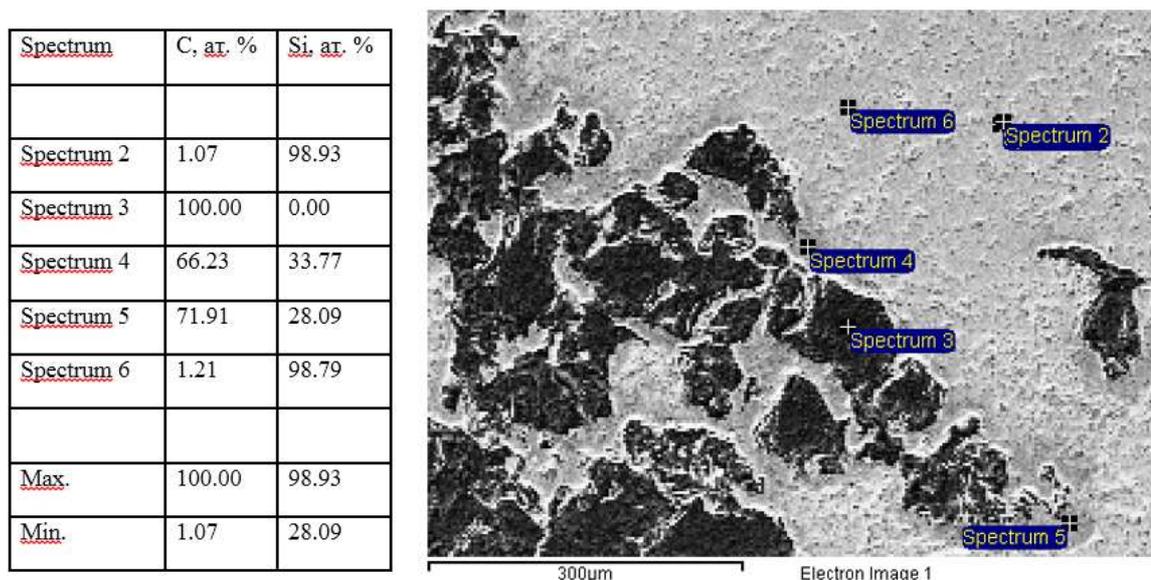


Рис. 16 Элементный анализ керамического SiC-C-Si материала, полученного силицированием ПУМ на основе ГМЗ

Графит марки 6506 обладает высокой реакционной способностью и при контакте с расплавом кремния в большой степени преобразуется в SiC, при этом происходит перекрытие транспортных пор, поступление расплава кремния в объём материала прекращается и в результате получается материал с высоким содержанием SiC и закрытой пористостью, Рис. 17. Большой объём образовавшегося в процессе силицирования карбида кремния вызывает напряжения в материале [1], которые также приводят к его растрескиванию, Рис. 14 в.

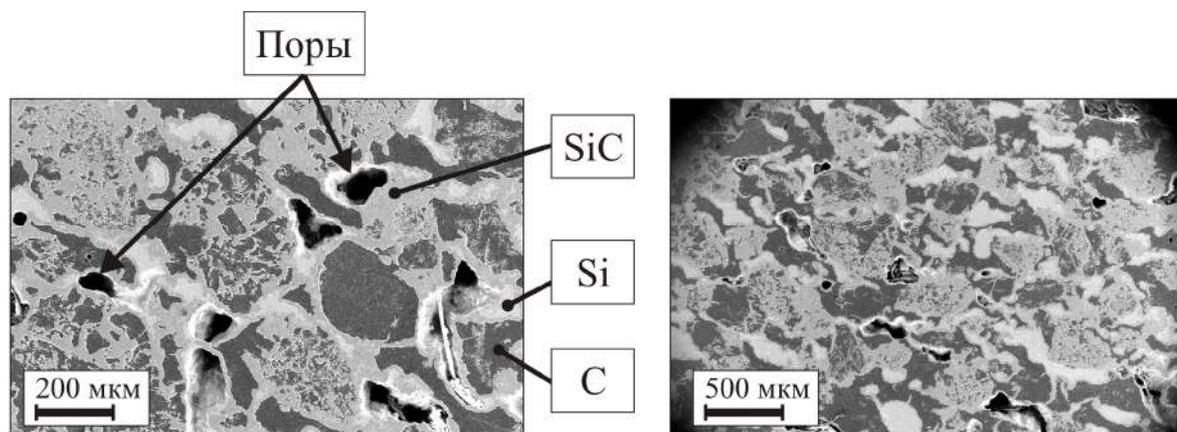


Рис. 17 Микроструктура керамического C-SiC-Si материала, полученного силицированием ПУМ на основе 6506

При взаимодействии с расплавом кремния ПУМ, полученного с использованием графита марки ЭГ-83, происходит полноценная пропитка материала расплавом кремния, Рис. 18.

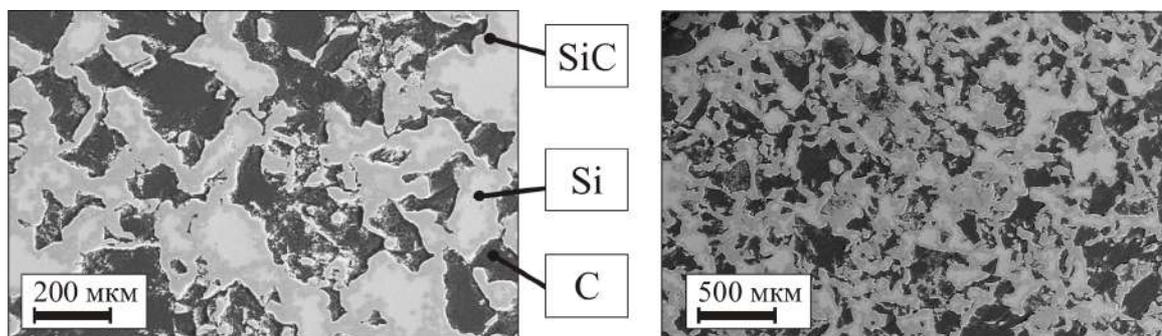


Рис. 18 Микроструктура керамического C-SiC-Si материала, полученного силицированием ПУМ на основе ЭГ-83

Открытой пористости ПУМ достаточно как для компенсации объема образовавшегося SiC, так и для доставки расплава кремния в объем материала.

На основании результатов экспериментов в качестве сырья для получения углеродного наполнителя был выбран графит марки ЭГ-83 в виде отходов производства щеток электрических машин. Эта марка графита обладает малым разбросом по плотности, низким содержанием включений и взаимодействует требуемым для наших целей образом с расплавом кремния. ЭГ-83 производится в достаточных количествах несколькими российскими предприятиями из доступных сырьевых компонентов, также доступны отходы его производства, пригодные для переработки и изготовления ПУМ.

При перемешивании органическое связующее обволакивает частицы графита, а при прессовании частицы уплотняются и между ними возникают многочисленные контакты. Частицы прочно соединяются между собой при полимеризации связующего, который затем при отжиге в защитной атмосфере переходит в углерод с коксовым остатком ~40 вес.% с сохранением прочной связанности частиц наполнителя и открытой пористостью, достаточной для доставки расплава кремния в объем углеграфитовой заготовки.

Получаемые пористые углеграфитовые материалы с использованием ЭГ-83 обладают:

- прочностью достаточной для их механической обработки;
- заданной расчетной плотностью и открытой пористостью;
- отсутствием неоднородностей и грубых дефектов;
- равномерностью характеристик по объему.

С использованием выбранных сырьевых компонентов по предложенной методике получены образцы углеграфитовых материалов различной плотности - от $0,9 \text{ г/см}^3$ до $1,46 \text{ г/см}^3$, Рис. 19.

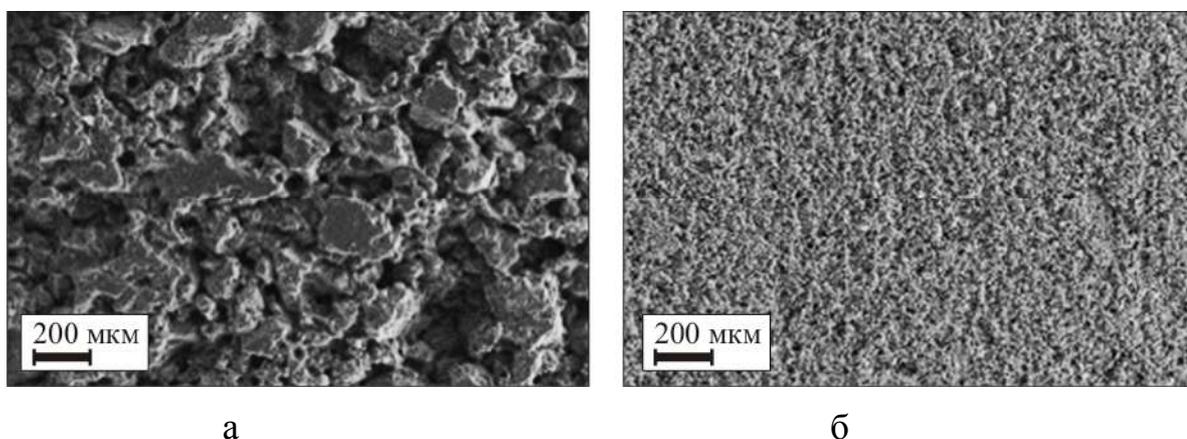


Рис. 19 Микроструктура углеродных заготовок плотностью: а) $1,24 \text{ г/см}^3$, б) $0,93 \text{ г/см}^3$ [102]

Все получаемые таким способом углеродные заготовки обладают достаточной прочностью для их механической обработки на сверлильном, токарном, фрезерном, ЧПУ станках обычными твердосплавными инструментами, при использовании режимов обработки, применяемых к обычным конструкционным графитам [96]. На Рис. 20 приведены углеродные заготовки после механической обработки.

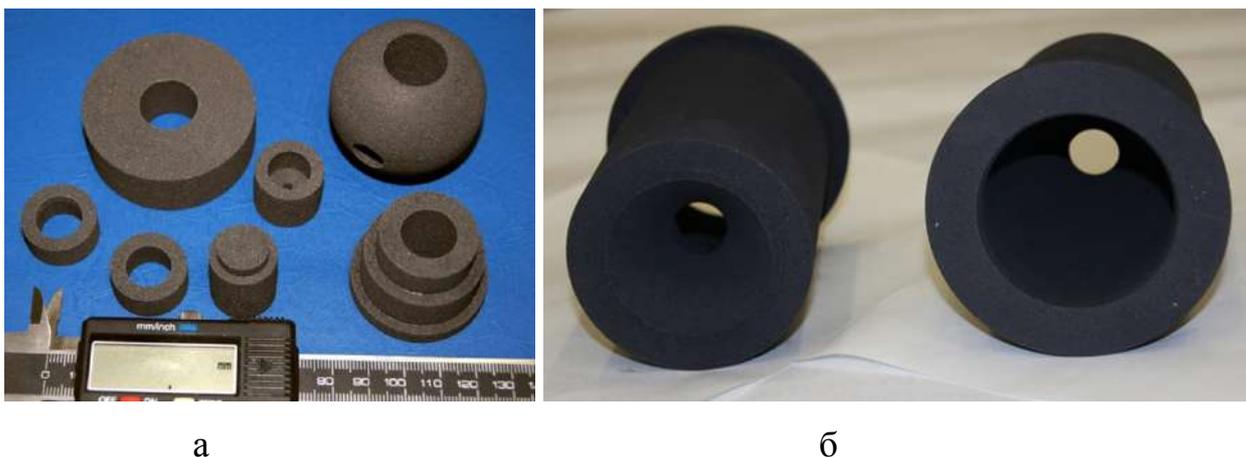


Рис. 20 Углеродные заготовки после механической обработки: а) плотностью 1,24 г/см³; б) плотностью 0,93 г/см³

2.2. Получение SiC керамик различного фазового состава путем силицирования пористых углеродных материалов

Варьируя соотношение порошков графита различных фракций, количество связующего и давление прессования, можно изменять плотность и пористость углеродной заготовки и, тем самым, влиять на фазовый состав материала после силицирования. После взаимодействия с расплавом кремния углеродных заготовок плотностью от 0,9 до 1,46 г/см³ были получены керамические материалы на основе SiC плотностью от 2,32 г/см³ (для наиболее плотной углеграфитовой заготовки) до 3,10 г/см³ (для заготовки плотностью 0,9 г/см³) [95]. В общем случае материал представляет собой связный карбидокремниевый каркас, содержащий остаточные углерод и кремний, Рис. 21.

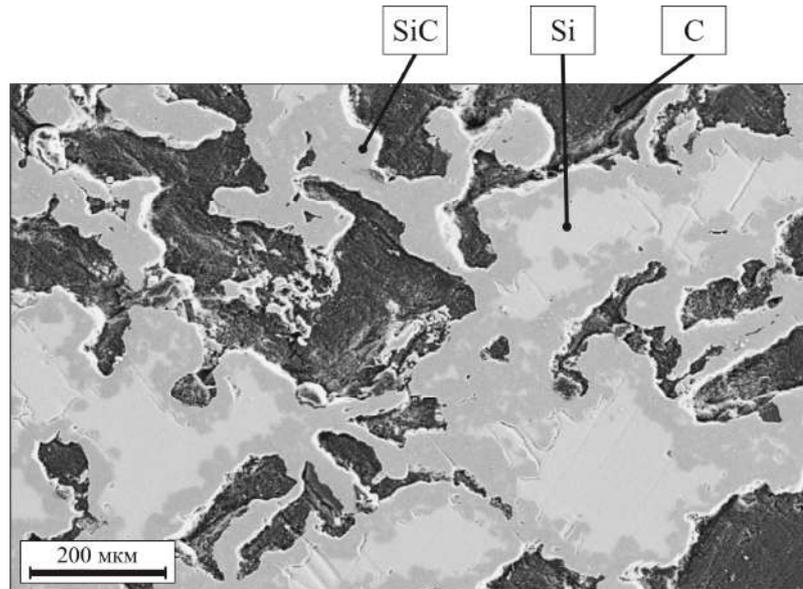


Рис. 21 Микроструктура карбидокремниевого материала с большим содержанием углерода и кремния SiC – C – Si (50 – 40 – 10) (типичная для силицированных графитов) [102]

На Рис. 22 продемонстрировано изменение микроструктуры и фазового состава получаемых силицированием ПУМ материалов в зависимости от плотности углеродной заготовки.

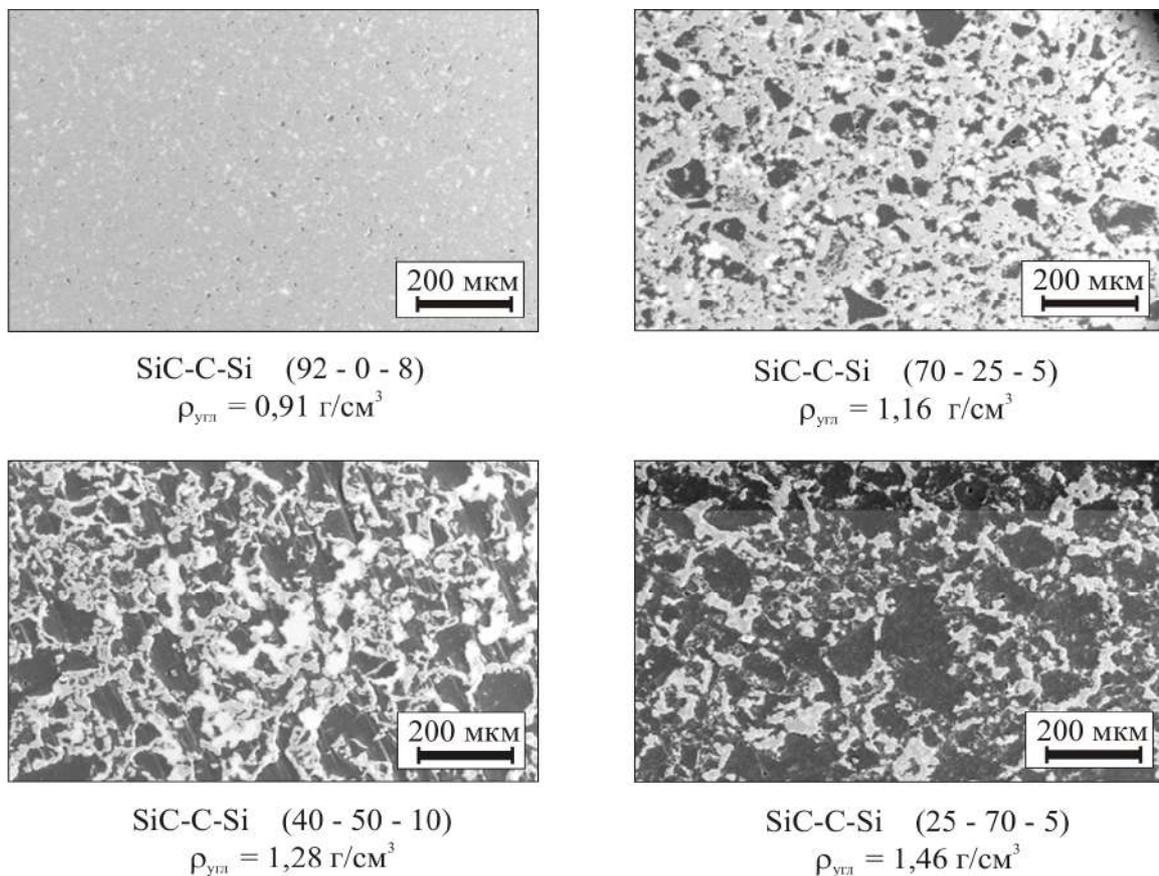


Рис. 22. Изменение фазового состава материалов в зависимости от плотности углеродных заготовок

В Таблице 4 представлены основные физико-механические параметры полученных керамик.

Важно отметить, что изменения размеров деталей после силицирования составляют менее одного процента, т.е. геометрическая форма деталей практически не изменяется. Таким образом, механическая обработка пористой углеродной заготовки с ее последующим силицированием позволяет получать детали из SiC керамики сложной геометрической формы, требующие в некоторых случаях только финишную доводку и нанесение защитного покрытия для получения готовых деталей [103].

Таблица 4. Физико-механические параметры полученных материалов

	Состав композиции			
	1	2	3	4
Углеродный наполнитель 100-63 мкм, вес. %	-	-	30	40
Углеродный наполнитель 63-50 мкм, вес. %	-	25	30	20
Углеродный наполнитель <50 мкм, вес. %	80	55	20	20
Связующее вес. %	20	20	20	20
Давление прессования, кг/см ²	100	200	200	350
	Физико-механические свойства силицированных изделий			
Объемная усадка после отжига, %	-6,2	-6,9	-5,9	-6,6
Объемная усадка после силицирования, %	0,42	0,45	0,35	0,35
$\rho_{\text{угл.}}$, г/см ³	0,91	1,16	1,28	1,46
$\rho_{\text{SiC.}}$, г/см ³	3,10	2,75	2,45	2,32
Фазовый состав керамики SiC – C – Si	92 – 0 – 8	70 – 25 – 5	40 – 50 – 10	25 – 70 – 5
Предел прочности при сжатии, МПа	1530	950	295	135
Предел прочности при изгибе, МПа	365	175	135	64

На Рис. 23 приведены фотографии, демонстрирующие этапы изготовления детали сложной геометрической формы - гребенки термопар для измерения поля температур газового потока [104]: а) углеродная заготовка после механической обработки; б) керамическая заготовка после силицирования; в) керамическая деталь после финишной обработки; г) деталь с нанесенным защитным SiC покрытием. Следует отметить, что изготовить деталь подобной геометрии из карбидокремниевой керамики другим способом затратно и трудно выполнимо технологически.

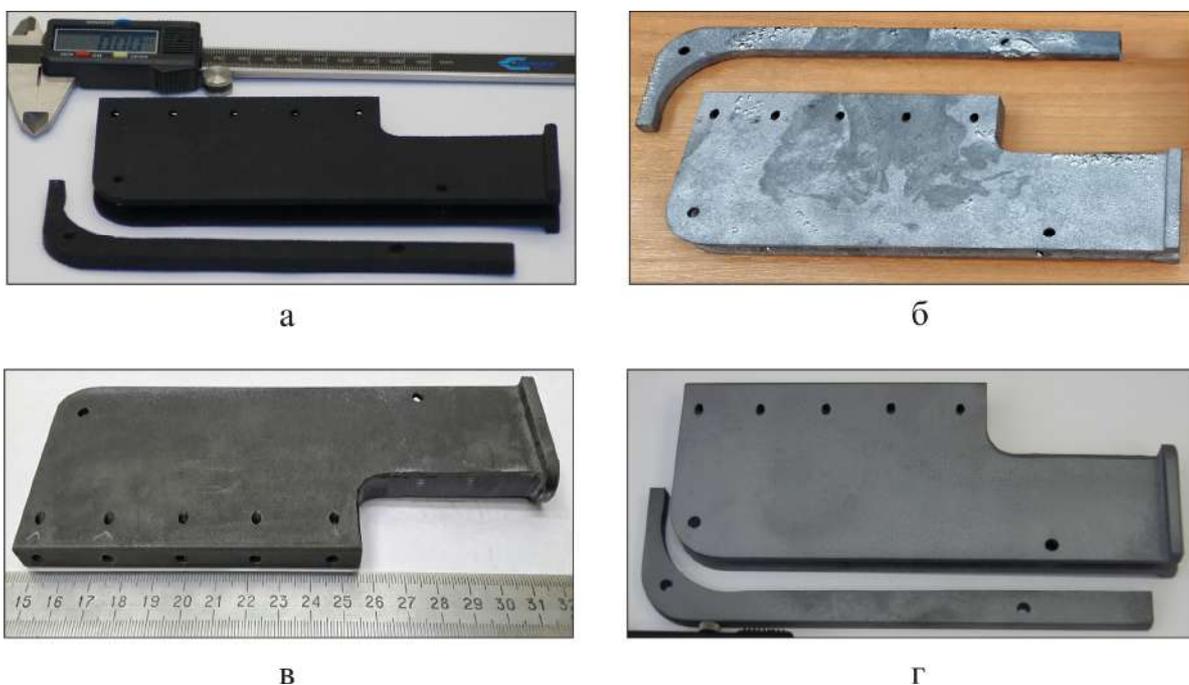


Рис. 23 Этапы изготовления корпуса гребенки термопар для измерения температуры газового потока в газотурбинном двигателе (обозначения показаны в тексте)

2.3. Влияние добавления углеродных нанотрубок в ПУМ на свойства разрабатываемых SiC керамик

Углеродные нанотрубки могут быть применены в качестве дополнительного структурирующего компонента при получении карбидокремниевых материалов силицированием углеродных заготовок, не содержащих первичный карбид кремния [105]. Высокая реакционная

способность углеродных нанотрубок при контакте с расплавом кремния позволяет интенсифицировать процесс силицирования и, таким образом, влиять на структуру и свойства материала.

Особенностью способа, описанного в п.2.2 данной работы, при изготовлении SiC-C-Si керамики повышенной плотности (от 2,75 г/см³ и выше) является необходимость использования в композиции существенной доли порошков мелкой фракции. При этом из-за уменьшения размера транспортных пор и снижения открытой пористости заготовок усложняется их полноценная и однородная пропитка расплавом кремния, что накладывает ограничения на размеры деталей, которые могут быть получены с использованием этой композиции. Кроме того, порошки малых фракций (менее 63 мкм) могут комковаться в агломераты с органическим связующим при их смешении, что может приводить к образованию грубых дефектов в заготовке, неравномерной пропитке кремнием, остаточным напряжениям и, как следствие, повышению процента брака на выходе готовых изделий.

Рассматриваемая технология получения высокоплотных силицированных графитов может быть усовершенствована в сторону увеличения глубины силицирования углеродных заготовок, увеличения размеров изделий из силицированных графитов, в том числе возможности получения изделий сложных форм, повышении плотности карбидокремниевых материалов (силицированных графитов), увеличения содержания в них карбидокремниевой фазы за счет введения в состав композиции углеродных нанотрубок в количестве от 1 до 10 вес.% [106].

Процесс изготовления пористой углеграфитовой заготовки практически не отличается от описанного в п.2.1, за исключением того, что на определенном этапе в композицию вводят углеродные нанотрубки. Нужно отметить, что композиция не содержит порошков графита малых фракций (менее 63 мкм), снижающих эффективность процесса силицирования массивных заготовок. При этом использование в

композиции наполнителя с размерами частиц от 63 до 100 мкм (до 40% от общего содержания порошков графита) позволяет повысить плотность получаемой карбидокремниевой керамики при сохранении высокой эффективности силицирования.

Введение нанотрубок в состав композиции углеродной заготовки производится непосредственно в ходе смешивания порошков углерода с органическим связующим, при этом нанотрубки вместе со связующим обволакивают частицы углерода. Отсутствие абразивности у углеродных порошков исключает намалывание нанотрубок в процессе перемешивания.

Прессование заготовок и их последующий пиролиз позволяют получить микроструктуру углеродной заготовки с системой непрерывных наноструктурированных связей между частицами углерода, покрытых коксовым остатком связующего, углеродными нанотрубками и системой открытых пор. При этом объемные усадки пиролизованных углеродных заготовок уменьшаются пропорционально увеличению количества нанотрубок, Таблица 5.

В процессе силицирования углеродные нанотрубки в объеме заготовки преимущественно первыми вступают в реакцию с кремнием с образованием карбида кремния. При реакции на границе расплава кремния и углерода поверхностный слой SiC формируется очень быстро (менее 1 минуты) и в дальнейшем растет до максимальной толщины (~ 10-15 мкм) в течение нескольких минут, после чего рост слоя SiC практически приостанавливается и дальнейшее продолжение процесса силицирования нецелесообразно [107]. Таким образом, все введенные в композицию нанотрубки при контакте с расплавом кремния полностью преобразуются в SiC, обеспечивая дополнительное упрочнение SiC каркаса, а также повышение плотности карбидокремниевое материала в сравнении с композицией аналогичного состава, но без введения углеродных нанотрубок.

Также введение в композицию углеродных нанотрубок позволяет увеличить глубину силицирования и получать более однородные в объёме крупногабаритные заготовки за счет увеличения открытой пористости и улучшения сети транспортных пор, по которым кремний поступает в объём углеродной заготовки. Важно, что добавление нанотрубок в состав шихты не требует увеличения количества операций при изготовлении углеродной заготовки и производится при смешивании порошков до введения или одновременно с введением органического связующего. Для формирования пористых углеродных заготовок использовались многослойные углеродные нанотрубки с внешним диаметром 20-100 нм, длиной 5-50 мкм, насыпной плотностью 0,3 г/см³, полученные методом каталитического пиролиза, Рис. 24.

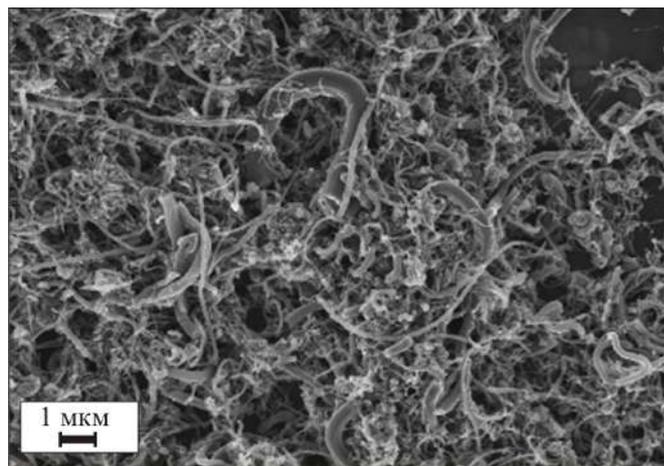


Рис. 24 Углеродные нанотрубки, использовавшиеся в качестве наполнителя для ПУМ

Давление прессования в указанных пределах позволяет получать заготовки, пригодные для механической обработки. Приложение большего давления при прессовании не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению достижимой плотности заготовки. Применение меньшего давления может привести к недостаточной прочности углеродной заготовки и ее разрушению при распрессовке.

Пропитку всех полученных углеродных заготовок расплавом кремния производили в высокотемпературной вакуумной печи при

температуре 1650°C в течение 20 минут. В результате получены материалы на основе карбидокремниевой керамики плотностью от 2,72 г/см³ (для углеродной заготовки плотностью 1,1 г/см³) до 2,84 г/см³ (для углеродной заготовки плотностью 1,08 г/см³). При повышении массовой доли нанотрубок в композиции углеродных заготовок после их силицирования наблюдалось пропорциональное увеличение доли SiC в получаемой керамике (Рис. 25) и, соответственно, ее плотности, Таблица 5.

Зависимости плотности материалов, полученных при различных давлениях прессования от концентрации УНТ показаны на Рис. 26 и Рис. 27. Повышение плотности материалов, полученных с добавлением УНТ происходит за счет снижения количества углерода, непрореагировавшего с расплавом кремния. При этом расширяются возможности изготовления толстостенных деталей с однородной структурой.

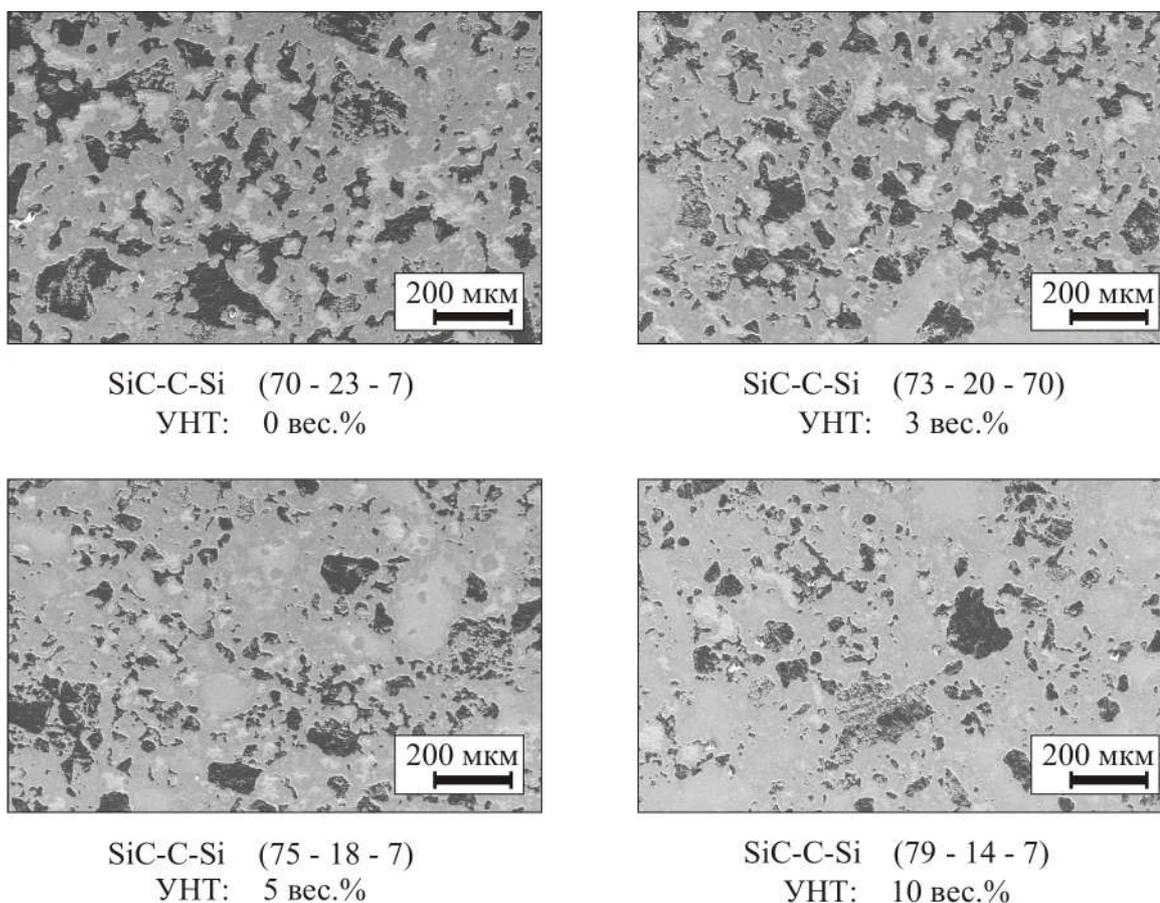


Рис. 25 Изменение фазового состава карбидокремниевых материалов после пропитки расплавом кремния в зависимости от массовой доли УНТ

Таблица 5. Параметры образцов SiC керамики, полученных с применением УНТ

Параметр	Смесь углеродного наполнителя 63/100 и 100/315 с органическим связующим			
	0	3	5	10
Количество УНТ, вес.%	0	3	5	10
$\rho_{\text{угл.}}$, г/см ³	1,17	1,10	1,02	1,08
$\rho_{\text{SiC.}}$, г/см ³	2,72	2,78	2,82	2,84
Усадка объемная после пиролиза, %	7,6	7,2	6,8	6,3
Фазовый состав керамики SiC – C – Si, вес.%	70 – 23 – 7	73 – 20 – 7	75 – 18 – 7	79 – 14 – 7

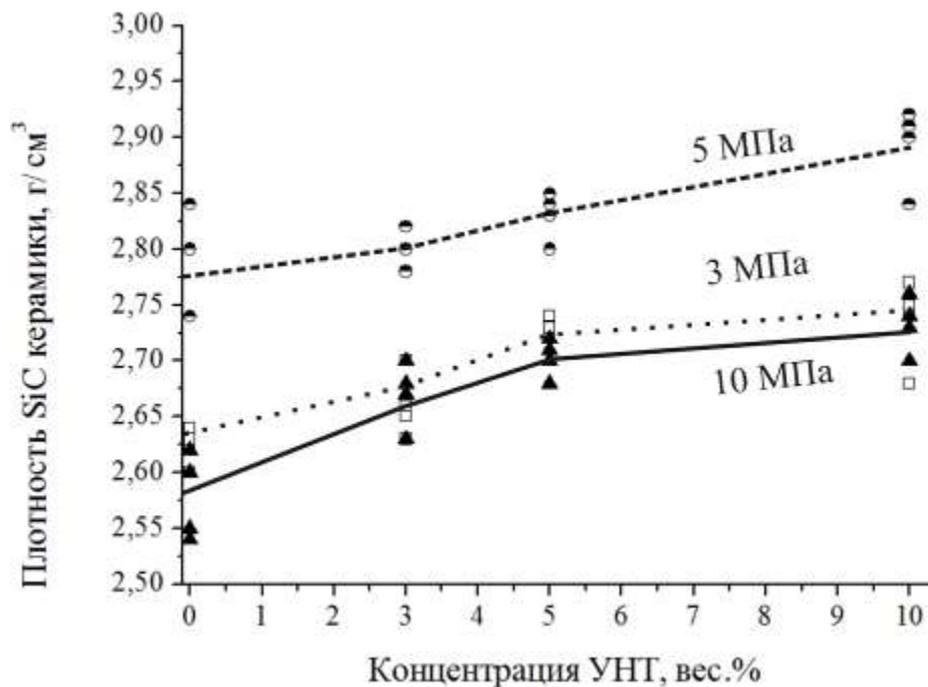


Рис. 26 Зависимости плотности материалов, полученных при различных давлениях прессования от концентрации УНТ для композиции, состоящей из углеродного наполнителя 100/315 мкм

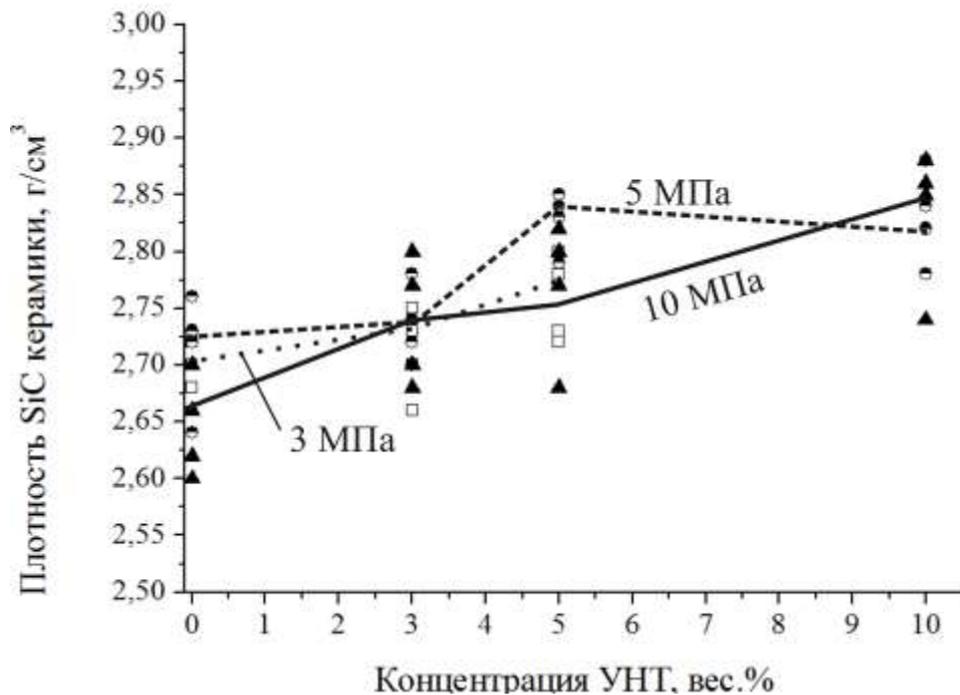


Рис. 27 Зависимости плотности материалов, полученных при различных давлениях прессования от концентрации УНТ для композиции, состоящей из углеродного наполнителя 63/100 мкм и 100/315 мкм

2.4. Разработка расчётного метода прогнозирования фазового состава материалов, получаемых силицированием ПУМ

В ходе выполнения данной работы для сужения области поиска оптимальных составов композиций углеграфитовых заготовок, снижения количества экспериментов по силицированию и определению фазового состава получаемых материалов, был разработан расчётный метод прогнозирования фазового состава материалов, получаемых силицированием ПУМ [108].

Материал после силицирования обладает достаточно простой для анализа структурой, состоящей из трех фаз: карбида кремния, кремния и углерода. При этом характеристики этих фаз (в частности, плотность) практически не зависят от особенностей проведения процесса силицирования из-за их низкой взаимной растворимости [109].

В связи с этим для расчета можно принять, что:

1) углерод и кремний не растворяются в карбиде кремния и друг в друге;

2) пористость материала после силицирования равна нулю.

Такие допущения позволяют значительно упростить расчет процессов массопереноса элементов во время силицирования и свести его к взаимодействию расплава кремния с углеродом заготовки с образованием карбида кремния при соответствующем этой реакции изменением массы и плотности образца.

При силицировании углеродной заготовки плотностью ρ_C^0 и объемом V_0 ее исходная масса m_C^0 равна:

$$m_C^0 = \rho_C^0 \cdot V_0. \quad (1)$$

Масса оставшегося после силицирования непрореагировавшего углерода m_C^k рассчитывается по формуле:

$$m_C^k = R_C \cdot m_C^0, \quad (2)$$

где R_C – доля непрореагировавшего углерода.

Масса карбида кремния, образовавшегося в процессе силицирования, определяется по формуле:

$$m_{SiC} = m_C^0 \cdot (1 - R_C) \cdot l, \quad (3)$$

где $l = M_{SiC} / A_C$ – отношение молекулярной массы карбида кремния к атомной массе углерода.

Объем образца V_k после силицирования с учетом его возможного изменения равен:

$$V_k = \beta \cdot V_0 = V_C + V_{SiC} + V_{Si}, \quad (4)$$

где $\beta = V_k / V_0$ – объемный коэффициент усадки; V_C , V_{SiC} , V_{Si} – объемы, занимаемые углеродом, карбидом кремния и кремнием, соответственно.

В процессе силицирования часть кремния расходуется на реакцию образования карбида кремния. Масса этого кремния $m_{Si}^{C \rightarrow SiC}$ определяется по формуле:

$$m_{Si}^{C \rightarrow SiC} = m_{SiC} + m_C^k - m_C^0 = m_C^0 \cdot (l - R_C \cdot l + R_C - 1). \quad (5)$$

Кроме того, часть кремния остается в просилицированном образце в свободном виде, заполняя незанятое карбидом кремния и углеродом пространство. Масса остаточного кремния m_{Si} составляет:

$$m_{Si} = V_{Si} \cdot \rho_{Si} = V_k \cdot \rho_{Si} - \rho_{Si} \cdot \left[\frac{R_C \cdot m_C^0}{\rho_C} + \frac{m_C^0 \cdot (1 - R_C) \cdot l}{\rho_{SiC}} \right], \quad (6)$$

где ρ_{Si} , ρ_C , ρ_{SiC} – плотность фаз кремния, углерода и карбида кремния в SiC-Si-C керамике.

Зная объем образца и массу каждой из находящихся в нем фаз (выражения (1), (4), (5) и (6)), можно определить плотность SiC-Si-C образца:

$$\begin{aligned} \rho_{SiC-Si-C} &= \frac{m_{Si} + m_{Si}^{C \rightarrow SiC} + m_C^0}{V_k} = \\ &= \rho_{Si} - \frac{\rho_C^0}{\beta} \cdot \left[R_C \cdot \left(\frac{\rho_{Si}}{\rho_C} - \frac{l \cdot \rho_{Si}}{\rho_{SiC}} + l - 1 \right) - l + \frac{l \cdot \rho_{Si}}{\rho_{SiC}} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Подставляя константы, получаем:

$$\rho_{SiC-Si-C} = \rho_{Si} + \frac{\rho_C^0}{\beta} \cdot \left[0.915 - R_C \cdot \left(\frac{\rho_{Si}}{\rho_C} - 0.085 \right) \right]. \quad (8)$$

Расчет плотности двухфазных материалов и определение коэффициента силицирования

Анализ формулы (8) показывает, что однозначно предсказать плотность материала после силицирования на основании исходной плотности заготовки нельзя, т.к. остается неизвестной доля непрореагировавшего (остаточного) углерода R_C . Рассмотрим два частных случая, а именно, низкоплотные и высокоплотные углеродные материалы, в результате силицирования которых получается либо SiC-Si, либо SiC-C, материал, соответственно.

При силицировании углеродных материалов низкой плотности получается SiC-Si материал с нулевым содержанием остаточного

углерода ($R_C = 0$), плотность которого (ρ_{SiC-Si}^{Calc}) с учетом формулы (8) составляет:

$$\rho_{SiC-Si}^{Calc} = \rho_{Si} + 0.915 \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta}. \quad (9)$$

При силицировании углеродных материалов с высокой плотностью, в предельном случае, когда кремний полностью расходуется на образование карбида кремния, т.е. m_{Si} в формуле (7) равна нулю, получается SiC-C материал с плотностью:

$$\rho_{SiC-C}^{Calc} = \frac{m_{Si}^{C \rightarrow SiC} + m_C^0}{V_k} = \frac{\rho_C^0}{\beta} \cdot (l - R_C^{Min} \cdot l + R_C^{Min}), \quad (10)$$

где R_C^{Min} – минимальная доля непрореагировавшего углерода, который заведомо останется в материале. Ее можно рассчитать с учетом нулевого содержания остаточного кремния из условия равенства объема образца сумме объемов образовавшегося карбида кремния и остаточного углерода ($V_k = \beta \cdot V_0 = V_C + V_{SiC}$):

$$R_C^{Min} = \frac{\rho_C \cdot (\beta \cdot \rho_{SiC} - l \cdot \rho_C^0)}{\rho_C^0 \cdot (\rho_{SiC} - l \cdot \rho_C)}. \quad (11)$$

На Рис. 28 показаны результаты расчета плотности материала после силицирования в зависимости от плотности исходной углеродной заготовки ρ_C^0 . При $\rho_C^0 = 0,962$ г/см³ теоретически можно достигнуть максимальной плотности керамики 3,21 г/см³, когда при силицировании углеродный материал в результате реакции полностью переходит в карбид кремния. При уменьшении или увеличении плотности ПУМ в структуре материала будут заведомо присутствовать остаточный кремний и углерод, соответственно.

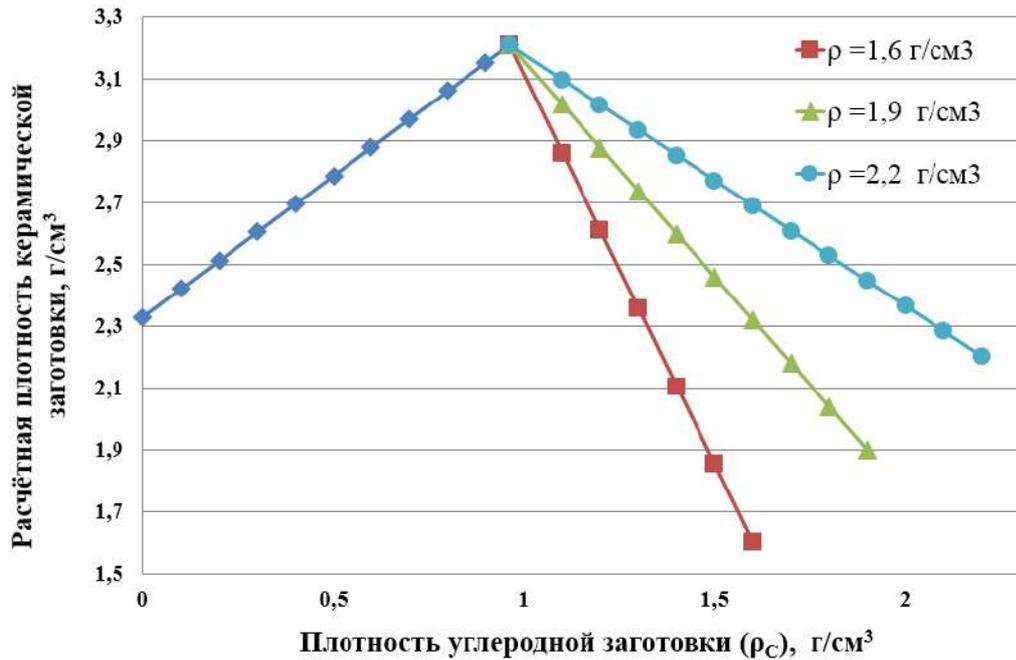


Рис. 28 Результаты расчета плотности материала после силицирования в зависимости от плотности исходной углеродной заготовки

Расчетная плотность позволяет также оценить важный технологический параметр – коэффициент силицирования K , который представляет собой отношение массы кремния необходимой для полноценного прохождения реакции и получения беспористого керамического материала к исходной массе заготовки. С учетом формулы (7):

$$K = \frac{m_{Si} + m_{Si}^{C \rightarrow SiC}}{m_C^0} = \frac{\rho_{SiC-Si-C} \cdot V_k - m_C^0}{m_C^0} = \frac{\beta \cdot \rho_{SiC-Si-C}}{\rho_C^0} - 1. \quad (12)$$

Подставляя в (12) выражения (9) и (10), получаем коэффициент K в виде:

$$K = \beta \cdot \frac{\rho_{Si}}{\rho_C^0} - 0,085 \approx \beta \cdot \frac{\rho_{Si}}{\rho_C^0} \quad (13)$$

и
$$K = l - R_C^{Min} \cdot l + R_C^{Min} - 1 = 2,338 \cdot (1 - R_C^{Min}) \quad (14)$$

при силицировании ПУМ низкой и высокой плотности, соответственно.

При разработке новых материалов для силицирования коэффициент K позволяет рассчитать массу кремния, необходимую для получения беспористой керамики, Рис. 29.

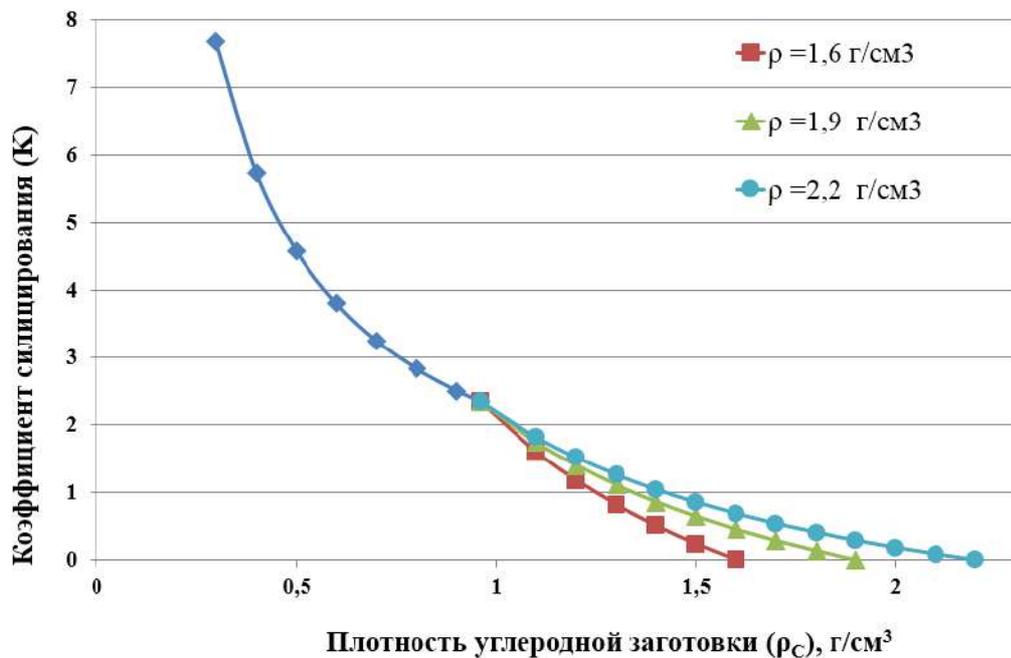


Рис. 29 Зависимость коэффициента силицирования K пористых углеродных материалов от их исходной плотности

Расчет объемной доли компонентов в трехфазном SiC-C-Si материале

Образующийся в результате реакции карбид кремния занимает меньший объем, чем израсходованные на его образование кремний и углерод. Таким образом, плотность керамических материалов, полученных на основе низкоплотных и высокоплотных ПУМ, при наличии в них остаточного углерода или кремния, соответственно, будет ниже расчетных значений. По величине отклонения можно рассчитать долю непрореагировавшего углерода и определить фазовый состав материала. Для этого запишем выражения для объемных долей фаз углерода X_V^C , карбида кремния X_V^{SiC} и кремния X_V^C в зависимости от содержания непрореагировавшего углерода:

$$X_V^C = \frac{V_C}{V_k} = \frac{\rho_C^0}{\beta} \cdot \frac{1}{\rho_C} \cdot R_C, \quad (15)$$

$$X_V^{SiC} = \frac{V_{SiC}}{V_k} = \frac{\rho_C^0}{\beta} \cdot \frac{l}{\rho_{SiC}} \cdot (1 - R_C) = 1.04 \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta} - 1.04 \cdot R_C \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta}, \quad (16)$$

$$X_V^{Si} = 1 - X_V^C - X_V^{SiC} = 1 - 1.04 \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta} + (1.04 - \frac{1}{\rho_C}) \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta} \cdot R_C. \quad (17)$$

Для определения содержания каждого из компонентов требуется рассчитать значение коэффициента силицирования R_C , который можно выразить из уравнения (8) как функцию от экспериментальной плотности керамического материала ($\rho_{SiC-Si-C}^{Exp}$). Для упрощения расчета удобнее провести замену переменной и выражать R_C через величину отклонения плотности от расчетной $\Delta\rho = \rho_{SiC-Si}^{Calc} - \rho_{SiC-Si-C}^{Exp}$:

$$R_C = \frac{\beta \cdot \rho_C}{(\rho_{Si} - 0.085 \cdot \rho_C) \cdot \rho_C^0} \cdot \Delta\rho. \quad (18)$$

Подставляя (18) в формулы (15), (16) и (17) можно вычислить объемные доли фаз углерода X_V^C , карбида кремния X_V^{SiC} и кремния X_V^{Si} :

$$X_V^C = \frac{1}{(\rho_{Si} - 0.085 \cdot \rho_C)} \cdot \Delta\rho, \quad (19)$$

$$X_V^{SiC} = 1.04 \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta} - 1.04 \cdot \frac{\rho_C}{(\rho_{Si} - 0.085 \cdot \rho_C)} \cdot \Delta\rho, \quad (20)$$

$$X_V^{Si} = 1 - 1.04 \cdot \frac{\rho_C^0}{\beta} + \frac{1.04 \cdot \rho_C - 1}{(\rho_{Si} - 0.085 \cdot \rho_C)} \cdot \Delta\rho. \quad (21)$$

В полученных выражениях присутствуют четыре неизвестные переменные: β , ρ_C , $\rho_{SiC-Si-C}^{Exp}$, ρ_C^0 . Наибольшую сложность представляет собой определение величины плотности углерода ρ_C , что будет рассмотрено ниже. Однако в тех случаях, когда она известна, данный метод определения фазового состава фактически сводится к измерению объема и массы образцов до и после силицирования, что значительно проще в сравнении с использованием электронной микроскопии или химических методов определения содержания фаз.

Для сравнения результатов расчета фазового состава с экспериментальными данными были подготовлены и просилицированы пористые углеродные заготовки, изготовленные смешением и компактированием с органической связкой углеродных порошков различного фракционного состава с их последующим пиролизом. Для определения плотности образцы взвешивали и измеряли их размеры. Погрешность определения плотности не превышала 1 %.

После силицирования проводилась оценка усадок, полученных образцов SiC-C-Si материалов и измерение их плотности, после чего по формулам (19), (20) и (21) рассчитывалась объемная доля фаз.

Для определения плотности углерода в образцах был проведен отжиг образца № 4 на воздухе при температуре 800°C в течение 18 часов. Затем образец был размолот и повторно отожжен. В результате была определена массовая доля углерода и по формуле (22) рассчитана его удельная плотность – 1,98 г/см³. Это значение далее использовали и при расчетах для образцов №№ 1-3.

Дополнительно было проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными, полученными путем непосредственного измерения площади фаз на фотографиях микроструктуры, Рис. 30. Для каждого образца было сделано пять снимков микроструктуры. Доверительный интервал рассчитывался с надежностью 0,95. Оценка содержания карбида кремния и кремния в образце № 1 не проводилась в связи с мелкозернистой структурой материала и большой площадью границы между фазами на фотографии, что затрудняло их разделение.

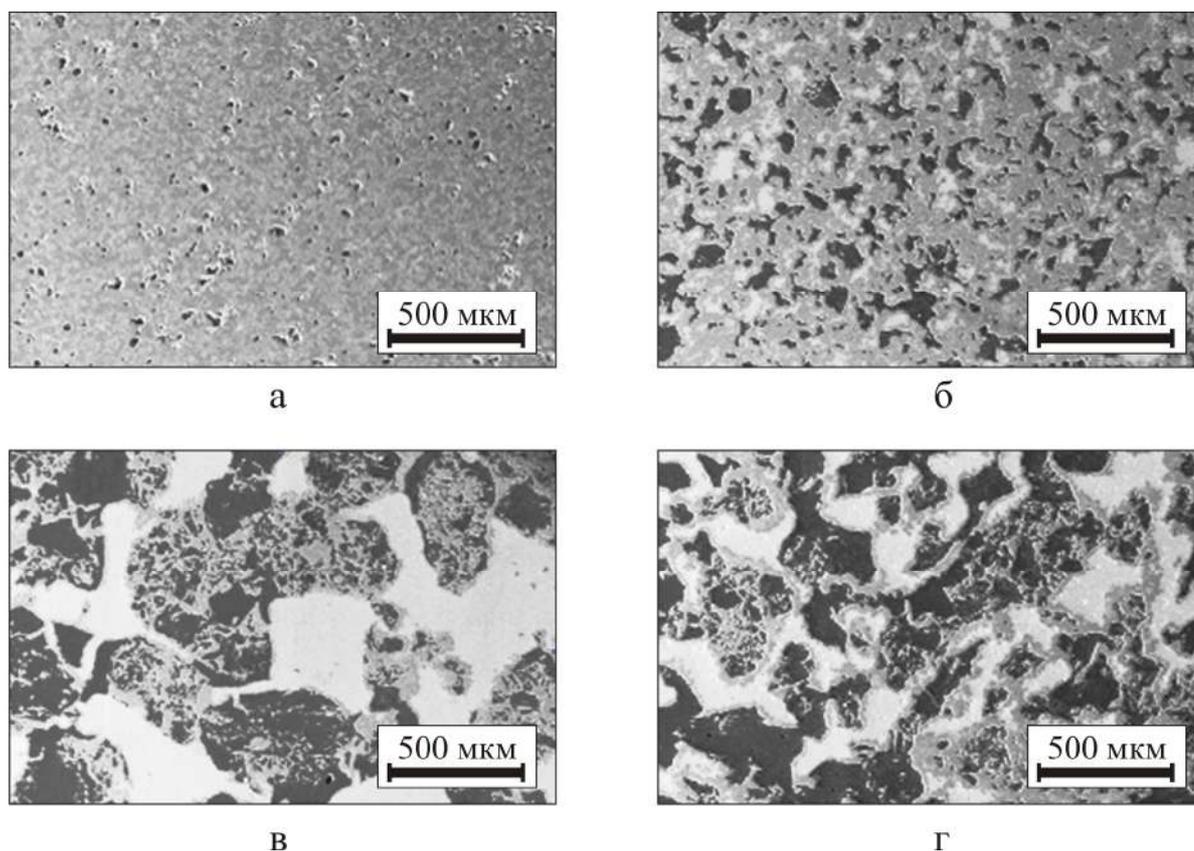


Рис. 30 Микроструктура керамических материалов после силицирования ПУМ на основе порошков графита различной фракции: а) – № 1 (фракция – 45); б) – № 2 (фракция – 100/+45), в) – № 3 (фракция – 800/+315); г) – № 4 (фракция – 315/+63)

Плотность материалов до и после силицирования, а также их расчетный и экспериментальный фазовый состав представлены в Таблице 6.

Экспериментальное определение объемных долей фаз показало хорошее соответствие с расчетными результатами, которые во всех случаях попадали в доверительный интервал [104].

Достаточно большое (~ 4 %) отклонение расчетного содержания кремния от среднего измеренного состава № 3 и № 4, вероятно, связано с использованием крупной фракции порошков графита для их получения. Это вносит большую погрешность при измерении площади фаз на фотографиях различных участков шлифа, о чем также свидетельствует большая величина доверительного интервала.

Таблица 6. Расчет фазового состава керамических SiC-C-Si материалов, полученных силицированием различных ПУМ.

№ образца	Плотность ПУМ, г/см ³	Объемный коэф-т усадки	Плотность SiC-C-Si материала, г/см ³	Содержание фаз, % об.					
				Расчетное			Экспериментальное		
				C	SiC	Si	C	SiC	Si
№ 1 (фракция – 45)	0.891	1.0045	2.983	5.9	76.6	17.5	4.4±2.6	-	-
№ 2 (фракция – 100/+45)	1.030	1.0027	2.747	23.2	56.7	20.1	22.0±1.7	56.6±3.7	21.4±2.2
№ 3 (фракция – 800/+315)	1.147	1.0041	2.440	41.6	29.3	29.2	43.9±3.2	30.8±3.0	25.3±5.8
№ 4 (фракция – 315/+63)	1.201	1.0034	2.465	42.9	32.7	24.4	41.3±2.5	30.4±4.9	28.3±6.2

Полученные экспериментальные и расчетные результаты позволили выделить ряд особенностей процесса силицирования различных типов ПУМ. На структуру материала оказывают значительное влияние такие факторы как размер фракции, объемная доля связующего, давление прессования заготовки. Характерные размеры зерен графита и пор варьируются в достаточно широких пределах, что влияет на степень протекания реакции образования карбида кремния. Высокое содержание углерода в образцах № 3 и № 4 обусловлено увеличением размера зерен графита в исходной заготовке. Кроме того, с ростом плотности ПУМ и размера использованной фракции углеродного наполнителя объемная доля углерода увеличивалась с одновременным снижением доли карбида кремния. Это можно объяснить уменьшением площади внутренней поверхности пористых углеродных материалов, на которой при силицировании образуется карбид кремния. Также использование крупной фракции графита приводит к увеличению среднего размера пор, что объясняет повышение доли остаточного кремния в материале.

2.5. Изучение прочности разработанных материалов

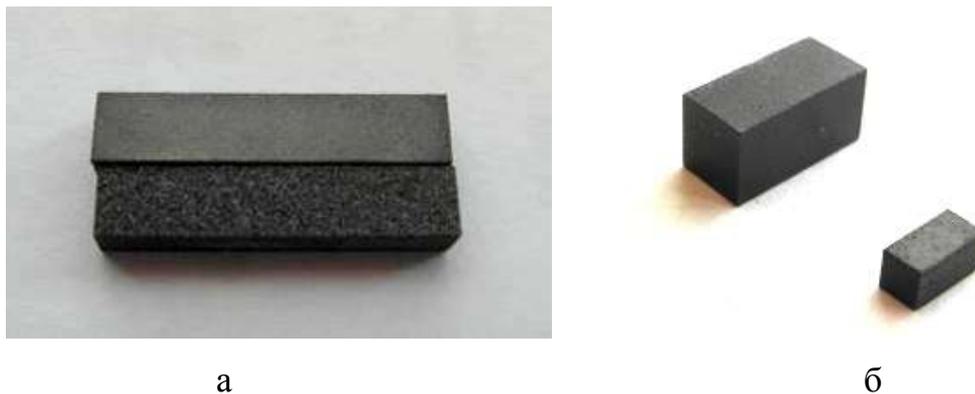
Проведены исследования прочностных характеристик (предел прочности на сжатие и предел прочности при 3-х точечном изгибе) образцов SiC-C-Si материалов различного фазового состава: 1) SiC-C-Si/50-40-10; 2) SiC-C-Si/80-10-10; 3) SiC-C-Si/90-0-10. Из всех исследуемых материалов было подготовлено по 5 образцов для каждого вида испытаний.

Эксперименты проводились при температуре 20°C и 1000°C на установке Instron, которая была оборудована съемной трубчатой печью для высокотемпературных испытаний, Рис. 31.



Рис. 31 Установка Instron для механических испытаний при температуре 1000°C. Справа показана трубчатая печь для нагрева образцов

Из пористого углеродного материала вырезали заготовки образцов требуемой формы и размера с припуском 1-2 мм. Затем образцы силицировали и проводили финишную доводку до требуемых размеров шлифованием. Для проведения испытаний при температуре 1000°C на материал с высоким содержанием углерода было нанесено защитное SiC покрытие. На Рис. 32 показаны образцы для испытаний на изгиб и сжатие.



а

б

Рис. 32 Образцы для проведения испытаний: а) на изгиб при 1000°C с SiC покрытием (вверху), на изгиб при 20°C (внизу); б) на сжатие при 20°C (вверху) и при 1000°C (внизу)

При проведении измерений прочности на сжатие и изгиб образцы нагружали с постоянной скоростью 100 мкм/мин до их полного разрушения. Для вычисления прочности использовали стандартные формулы:

$\sigma_{сж} = P/S$, где P – значение нагрузки, при которой произошло разрушение, S – площадь поперечного сечения образца;

$\sigma_{изг.} = 3Pl/2bh^2$, где l – расстояние между опорами, b – ширина образца, h – толщина образца.

Схема оснастки для проведения испытаний прочности на сжатие при 20°C и 1000°C показана на Рис. 33. Для испытаний при 1000°C дополнительно использовали сапировые вставки, что было обусловлено снижением твердости верхнего и нижнего пуансонов при повышении температуры, вследствие чего исследуемый образец вдавливался в материал пуансона. Использование вставок из сапфира решило эту проблему.



Рис. 33 Схема оснастки для испытаний на сжатие образцов керамики SiC-C-Si при температуре 20°C (слева) и 1000°C (справа)

Схема испытаний на 3-х точечный изгиб показана на Рис. 34. Во всех экспериментах расстояние между нижними опорами составляло 17 мм.

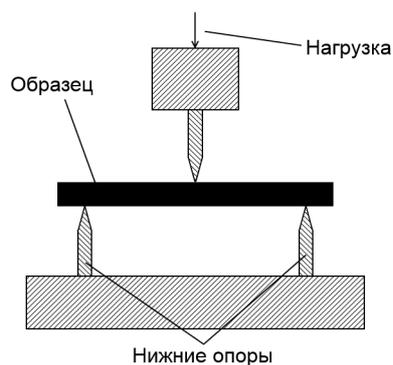


Рис. 34 Схема испытания образцов керамики SiC-Si-C на 3-х точечный изгиб

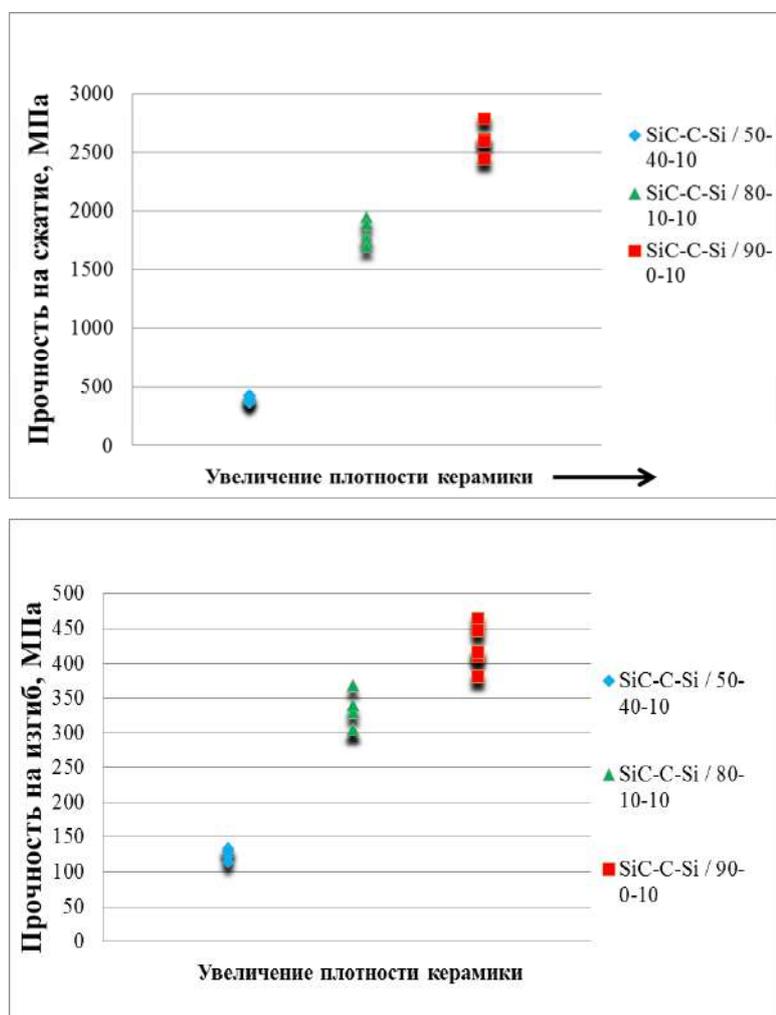


Рис. 35 Изменение прочности на изгиб (вверху) и сжатие (внизу) при увеличении содержания SiC в SiC-C-Si керамике

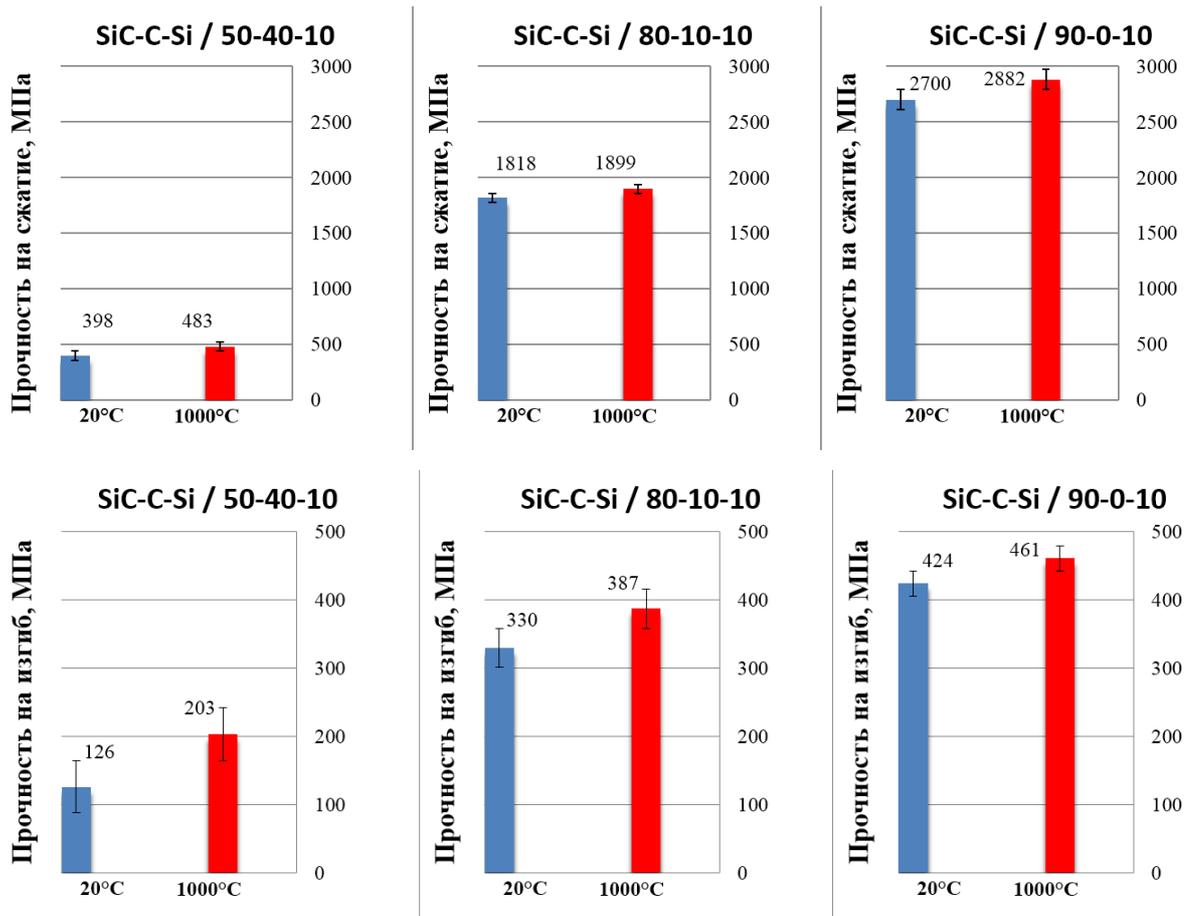


Рис. 36 Прочность на сжатие (вверху) и изгиб (внизу) для SiC-Si-C керамик различного фазового состава при 20°C и 1000°C

Сравнение механических характеристик разработанных материалов с аналогами

В Таблице 7 приведено сравнение некоторых характеристик выпускаемых промышленно керамик RBSiC с материалом SiC-C-Si / 90-0-10, полученным по разработанной методике.

Таблица 7. Сравнение физико-механических характеристик материала SiC-C-Si/90-0-10 с выпускаемыми RBSiC керамиками

Наименование показателей	Отечественный RBSiC			Зарубежный RBSiC		ИФТТ РАН SiC-C-Si / 90-0-10
	«ТОККУУМ», Silcar	ВИРИАЛ РКК ТУ 1915-010-2304285-2003	АО «Подольск огнеупор», RBSiC	Schunk CarSIK-NT	«Saint Gobain Hexoloy SA»	
Плотность, г/см ³	3,02-3,14	3,05-3,11	3,05	3,09	3,10	3,10
Предел прочности при изгибе, МПа	220	330-450	350-450	280	550	424
Предел прочности при сжатии, МПа	-	-	>2500	3000	3900	2700
Содержание SiC, %	88-92	82-88	-	88	-	90
Содержание Si, %	2	12-18	-	12	-	10
Открытая пористость, %	0	-	0	0	0	0

В Таблице 8 приведено сравнение некоторых характеристик, промышленно выпускаемых силицированных графитов марки СГ-П с материалом SiC-C-Si/50-40-10, полученным по разработанной методике.

Испытания прочности на изгиб и сжатие при температурах 20°C и 1000°C показали, что полученный SiC-C-Si/90-0-10 материал по своим характеристикам близок к реакционносвязанным SiC керамикам, а материал с соотношением фаз SiC-C-Si/50-40-10 соответствует характеристикам силицированного графита СГ-П 0,5 по ТУ 100-84-0001 ТУ27.

Таблица 8. Сравнение физико-механических характеристик материала SiC-C-Si / 50-40-10 с промышленно выпускаемыми силицированными графитами марки СГ-П

Наименование показателей	Материал			ИФТТ РАН
	СГ-П 0,5 ТУ 100-84-0001 ТУ27	СГ-П, НИИ Графит	СГ-П, УралМеталл Графит	SiC-C-Si / 50-40-10
Плотность, г/см ³	не менее 2,5	2,4 - 2,6	2,4-2,5	2,4-2,6
Предел прочности при сжатии, МПа	235-430	420-450	420-450	398
Предел прочности при изгибе, МПа	80-120	100-120	100-120	126
Содержание SiC, %	не менее 45	45	50-55	50
Содержание С, %	остальное	35	35-45	40
Содержание Si, %	не более 20	20	5-10	10

На Рис. 35 приведены результаты испытаний на определение предела прочности на изгиб и сжатие для материалов различного фазового состава. На Рис. 36 приведены гистограммы, демонстрирующие зависимость механических характеристик материалов от температуры. Для материалов с содержанием SiC 50 вес.% защитное покрытие не только защищает углерод от выгорания при 1000°C, но и обеспечивает дополнительно увеличение прочности как при изгибе, так и при сжатии [110].

Термоударная прочность с нагревом до 1000°C с последующим быстрым охлаждением

На термоударную прочность (способность выдерживать без разрушения резкие смены температуры) керамического изделия сильно влияет с одной стороны его макро- и микроструктура, с другой - размер и форма изделия. Образцы разрушаются в том случае, если возникающие при термическом

напряжении силы растяжения, сжатия или сдвига превосходят пределы допустимой прочности материала этого изделия. В общем виде, если не учитывать размерные и структурные особенности керамического материала, термоударная прочность возрастает с увеличением механической прочности и теплопроводности и снижается с увеличением коэффициента линейного расширения и модуля упругости.

Испытания керамических материалов на основе SiC на термоударную прочность проводили путем быстрого охлаждения в воде образцов, нагретых до температуры 1000°C, Рис. 37. Термоциклирование (20 циклов или до разрушения образца, если число теплосмен не достигало 20) проводилось на 3-х образцах каждого материала: высокоплотная керамика SiC-C-Si/90-0-10, аналог силицированного графита SiC-C-Si/50-40-10 без покрытия и с защитным SiC покрытием. Для проведения испытаний из исследуемых материалов были подготовлены шлифованные образцы размером 10*10*20 мм³. Основным критерием, по которому оценивалась термоударная прочность, являлось частичное или полное разрушение образца на определенном этапе термоциклирования. Более детальное изучение (например, исследование потери механической прочности образца в процентах к первоначальной после определенного числа теплосмен) не проводилось.

Сочетание карбидокремниевого каркаса с наличием в нем кремния и углерода обеспечивает максимальную устойчивость к перемещению дислокаций, чтобы вызываемое дислокациями разрушение происходило только при наивысшей возможной температуре. Оптимальное распределение механических усилий в SiC-C-Si керамике приводит к увеличению ударной вязкости и повышению стойкости керамики к термоудару за счет релаксации упругой энергии. Высокая ударная вязкость обеспечивает необходимую работоспособность керамических изделий в

жестких условиях эксплуатации при неизбежной деградации прочности за счет оптимизации процесса остановки и разгрузки возникающих трещин.

В целом все образцы из керамики с покрытием и без него после 10 циклов сохранили целостность и на них не было заметно трещин. На части образцов из высокоплотной керамики SiC-C-Si / 90-0-10 появились трещины после 15-20 циклов. Образцы из SiC-C-Si / 50-40-10 керамики без покрытия сильно деградировали после 5-10 циклов из-за выгорания углерода из поверхностного слоя образцов. Образцы из этой же керамики с покрытием выдержали 25 циклов без каких-либо изменений.

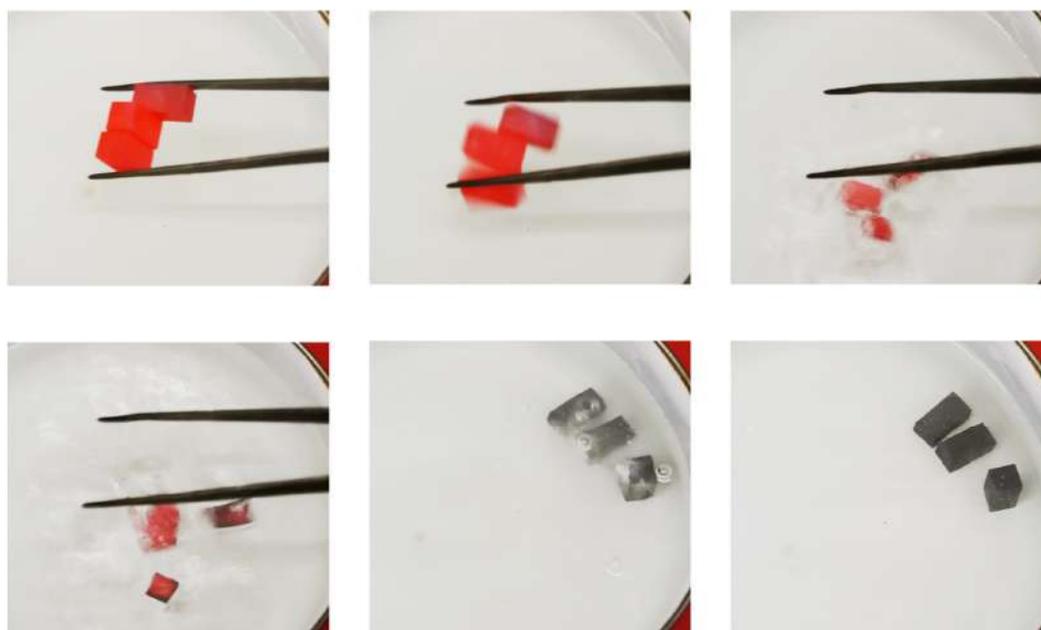


Рис. 37 Последовательность фотографий эксперимента (20-й термоцикл) на термоударную прочность для трех образцов материала SiC-C-Si / 50-40-10 с SiC покрытием. Нагрев образцов до температуры 1000°C - охлаждение в холодной воде. Временной интервал между первой и последней фотографиями – 7 секунд.

2.6. Получение неразъемных соединений деталей из материалов, полученных по разработанной методике

В связи с тем, что современные карбидокремниевые материалы рассматриваются как перспективные для решения сложных инженерных задач, все чаще будут появляться конструкторские решения, требующие изготовления деталей сложной и очень сложной формы. Очевидно, что с

точки зрения как стоимости, так и технологичности их производства, во многих случаях гораздо выгоднее получать сложные формы путем соединения простых геометрических форм.

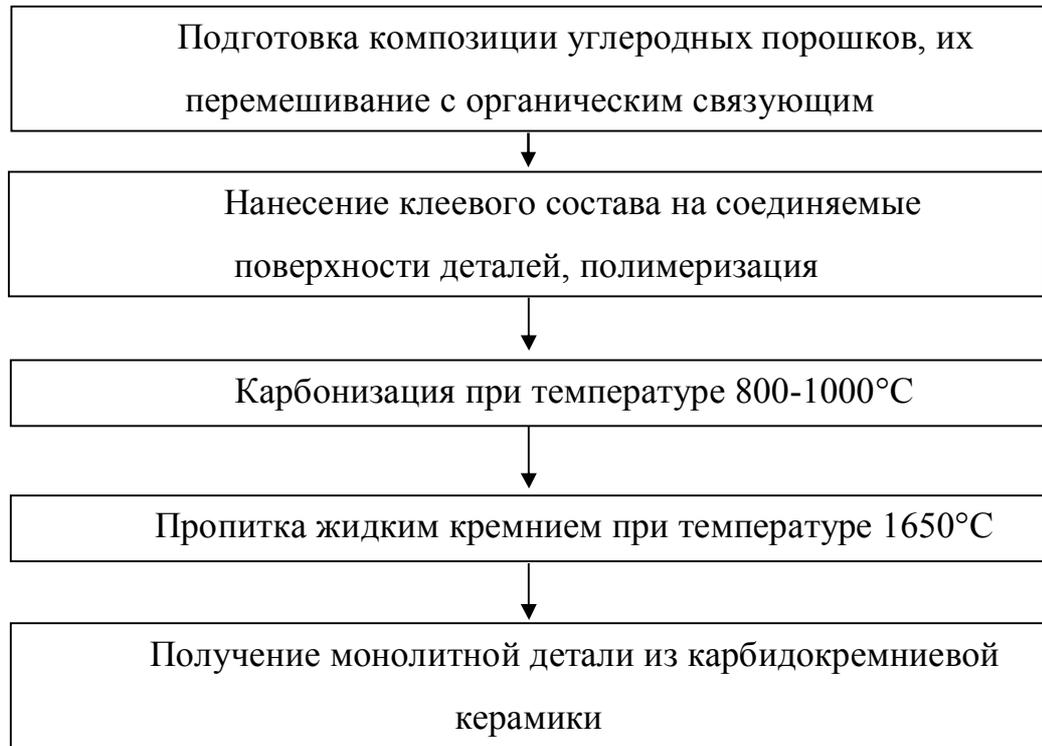


Рис. 38 Блок схема получения неразъемных соединений керамик SiC-Si-C

Соединение изделий из карбидокремниевых керамик, получаемых пропиткой кремнием пористых углеродных заготовок, производится путем склеивания элементов из ПУМ при помощи специального углеродсодержащего клеящего состава с последующим силицированием. Соединяемые детали после силицирования реакционно связываются в единое изделие, при этом материал шва, по своей структуре и фазовому составу, соответствует материалу соединяемых частей [111]. Такой способ соединения деталей из SiC керамики представляет большие вариативные возможности для формирования изделий сложных форм.

Схема технологического процесса получения неразъемных соединений деталей из SiC керамики представлена на Рис. 38. Примеры получения соединений и деталей представлены на Рис. 39, Рис. 40, Рис. 41.



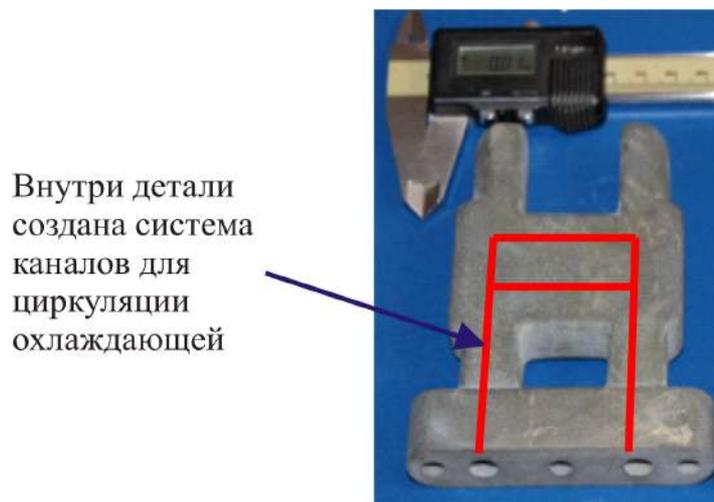
а

б

Рис. 39 Неразъемное соединение в защитном чехле термопары: а) склеенные детали до силицирования, б) вид соединения после силицирования



Рис. 40 Слева направо: склеенные детали, готовое изделие из SiC-C-Si материала



Внутри детали
создана система
каналов для
циркуляции
охлаждающей

Рис. 41 Деталь с замкнутой системой каналов (слева), изготовленная из SiC-Si-C керамики с применением способа получения неразъемных соединений

Для повышения термоокислительной стойкости получаемых деталей на них может быть нанесено защитное SiC покрытие по методике, описанной в Главе 4.

Выводы к Главе 2

Предложен способ получения карбидокремниевых изделий из монолитной SiC керамики, заключающийся в силицировании углеродных заготовок на основе новых сырьевых компонентов, микроструктура и фазовый состав керамики могут варьироваться в широких пределах. Изменение фракционного состава графитового наполнителя, количества связующего и давления прессования позволяют получать пористые углеграфитовые заготовки, которым может быть придана сложная геометрическая форма доступными для обработки конструкционного графита способами. Размеры деталей после силицирования практически не изменяются, что позволяет исключить или минимизировать финишную механическую обработку керамического материала алмазным инструментом и открывает перспективы применения карбида кремния для изготовления деталей в тех областях, где до этого применение SiC было невозможно или экономически нецелесообразно из-за высокой стоимости механической обработки деталей.

Преимуществами разработанной методики являются:

- возможность механической обработки ПУМ до её пропитки расплавом кремния, благодаря отсутствию в её составе абразивного порошка карбида кремния (первичного SiC);
- возможность в широких пределах изменять фазовый состав и структуру керамики позволяет оптимизировать свойства материала применительно к требованиям, предъявляемым условиями эксплуатации конкретного изделия;

- технологичность изготовления деталей сложной формы из SiC керамики как за счёт возможностей формообразования ПУМ с последующим силицированием, так и использования предложенного способа получения неразъемного соединения деталей;

- возможность получать материалы с различным фазовым составом, используя один и тот же парк оборудования;

- отсутствие в составе исходных компонентов абразивных материалов позволяет вводить на этапе смешения дополнительные компоненты для улучшения свойств материала.

Глава 3. Способ получения изделий из модифицированного рекристаллизованного карбида кремния

Рекристаллизованный карбид кремний широко используется для изготовления нагревательных элементов. Преимуществами технологии является доступность сырьевых компонентов и возможность получения крупногабаритных карбидокремниевых изделий, как правило цилиндрической или трубчатой формы. Недостатком является низкая прочность получаемого материала из-за высокой открытой пористости (20-30%) и малой связанности зерен карбида кремния в объеме получающейся рекристаллизованной карбидокремниевой керамики. Низкие значения механической прочности не позволяют использовать эту относительно недорогую керамику в тех областях, где традиционно применяются конструкционные материалы на основе карбида кремния, полученные другими методами. По этим причинам, несмотря на возможность использования данного способа для получения массивных и длинномерных изделий, область применения получаемых деталей ограничена в основном нагревательными элементами, эксплуатация которых допустима при длительных циклах нагрева и охлаждения, ограничении рабочих температур и выбора агрессивных сред.

Целью данной части работы являлась разработка способа получения крупногабаритных изделий из карбидокремниевой керамики конструкционного назначения, в котором свойства материала соответствовали бы SiC керамикам с более высокими физико-механическими характеристиками по сравнению с рекристаллизованным

карбидом кремния, а удельная стоимость материала в изделии была относительно невысокой.

3.1 Разработка способа получения рекристаллизованного карбида кремния с повышенными механическими характеристиками

В качестве основы для разработки методики, способной решить поставленную задачу, была взята технология производства карбидокремниевых электронагревателей (ККЭН), типичная микроструктура материала которых приведена на Рис. 42. ККЭН представляют собой изделия, содержащие преимущественно карбид кремния, а также легирующие добавки в небольших количествах.

Объемное уплотнение пористого карбидокремниевого каркаса, полученного по традиционной технологии, проводится за счет заполнения межзеренного пространства расплавом кремния и/или механизма реакционного спекания в процессе силицирования заготовки при предварительном введении в каркас углеродсодержащего компонента [112,113]. Введение углеродных компонентов в карбидокремниевый каркас с последующим силицированием обеспечивает образование дополнительных связей между частицами карбида кремния, Рис. 43, что приводит к увеличению механической прочности получаемого материала (Таблица 9, Таблица 10). При этом можно контролировать количество чистого или легированного специальными примесями остаточного кремния в объеме каркаса для того, чтобы обеспечивать необходимую связь между крупными карбидокремниевыми зёрнами и в случае необходимости контролируемым образом управлять электросопротивлением. В результате получается материал, структура и механические характеристики которого близки к структуре и свойствам конструкционных карбидокремниевых керамик.

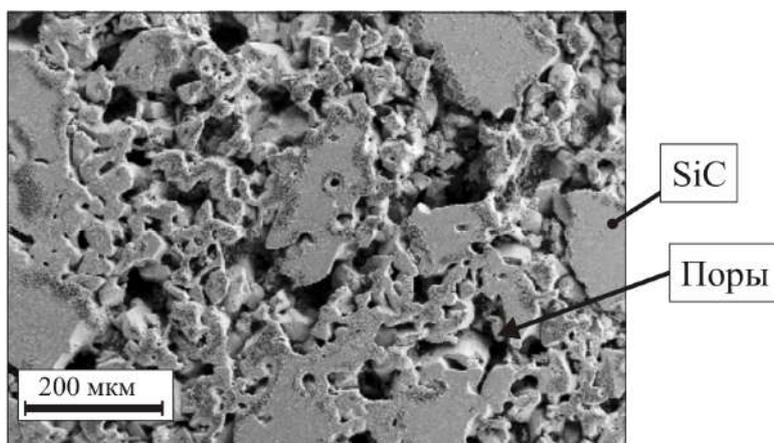


Рис. 42 Микроструктура материала, применяемого для изготовления ККЭН – рекристаллизованного карбида кремния

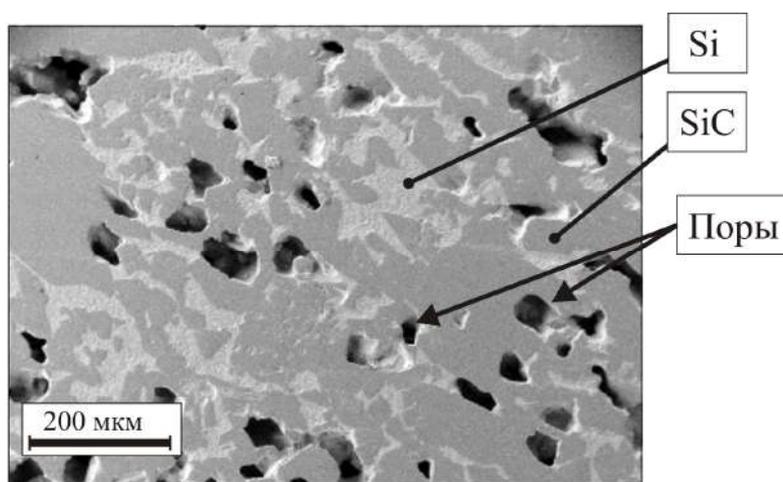


Рис. 43 Микроструктура материала ККЭН после модификации

Сочетание специальных добавок с силицированием карбидокремниевого каркаса обеспечивает максимальную устойчивость к перемещению дислокаций, чтобы вызываемое дислокациями разрушение происходило только при наивысшей возможной температуре. Оптимальное распределение механических усилий в карбидокремневой керамике, армированной различными компонентами, приводит к увеличению ударной вязкости и повышению стойкости керамики к термоудару. Высокая ударная вязкость обеспечивает необходимую работоспособность керамических изделий в жестких условиях эксплуатации при неизбежной деградации

прочности за счет оптимизации процесса остановки и разгрузки возникающих трещин. Введение дополнительных компонентов позволяет при высоких эксплуатационных температурах существенно повышать трещиностойкость керамического материала, допустимая величина которой определяется конкретным применением [114].

3.2. Изучение механических характеристик и электропроводности разработанного материала

3.2.1. Механические свойства

Для полученных образцов модифицированной рекристаллизованной керамики были исследованы прочностные характеристики и проведено их сравнение с характеристиками рекристаллизованного и реакционносвязанного карбида кремния.

Для подготовки образцов использовался рекристаллизованный карбид кремния, применяемый для изготовления рабочих частей ККЭН производства АО «Подольскогнеупор». Модифицированный карбид кремния (mRSiC) получен по методике, описанной в п.3.1. настоящей работы. Для сравнения использовался материал аналогичный по характеристикам RBSiC, изготовленный способом, описанным в Главе 2.

Исследования прочностных характеристик образцов проводилось на испытательной машине INSTRON. Определение предела прочности при сжатии осуществлялось при скорости нагружения 100 мкм/мин при температуре 20°C. Для проведения испытаний каждого типа материала было подготовлено по 5 образцов. Результаты испытаний представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Предел прочности на сжатие карбидокремниевых керамик при 20°C

Материал	Предел прочности на сжатие, МПа					
	образец № 1	образец № 2	образец № 3	образец № 4	образец № 5	Среднее значение
RSiC	44	26	59	49	31	42±10
mRSiC	574	470	394	397	490	464±58
SiC-C-Si/50-40-10	365	394	417	425	391	398±19
SiC-C-Si/90-0-10	3063	2450	2605	2593	2788	2700±185

Наиболее низкую прочность при сжатии показала рекристаллизованная SiC керамика, что объясняется большой пористостью материала, крупным размером и слабой связанностью зерен. Модификация, при которой керамика упрочняется за счёт образования реакционных связей, приблизительно в 10 раз увеличивает ее прочность на сжатие, что превышает показатели материала SiC-C-Si/50-40-10 (аналога силицированного графита марки СГ-П0,5). Закономерно, что наиболее высокие значения прочности на сжатие показал материал SiC-C-Si/90-0-10, который обладает изотропной беспористой структурой с высоким содержанием карбида кремния ~ 90 %.

Измерения предела прочности на изгиб проводились методом 3-точечного изгиба. Было подготовлено по 10 образцов для каждого типа материала, испытания проводились при 20°C и 1000°C. При каждой температуре проводили по 5 измерений. Результаты измерений представлены в Таблице 10.

График зависимости предела прочности на изгиб от температуры представлен на Рис. 44.

Таблица 10. Результаты измерения предела прочности на изгиб

Материал	Температура, °С	Результаты измерений прочности на изгиб по образцам, МПа					Среднее значение прочности, МПа
		№1	№2	№3	№4	№5	
RSiC	20	25	24	6	36	31	24±9
	1000	56	36	34	53	49	46±8
mRSiC	20	153	137	122	149	180	148±17
	1000	202	175	184	155	172	178±13
SiC-C-Si/ 90-0-10	20	410	417	464	382	447	424±25
	1000	452	446	484	412	510	461±29

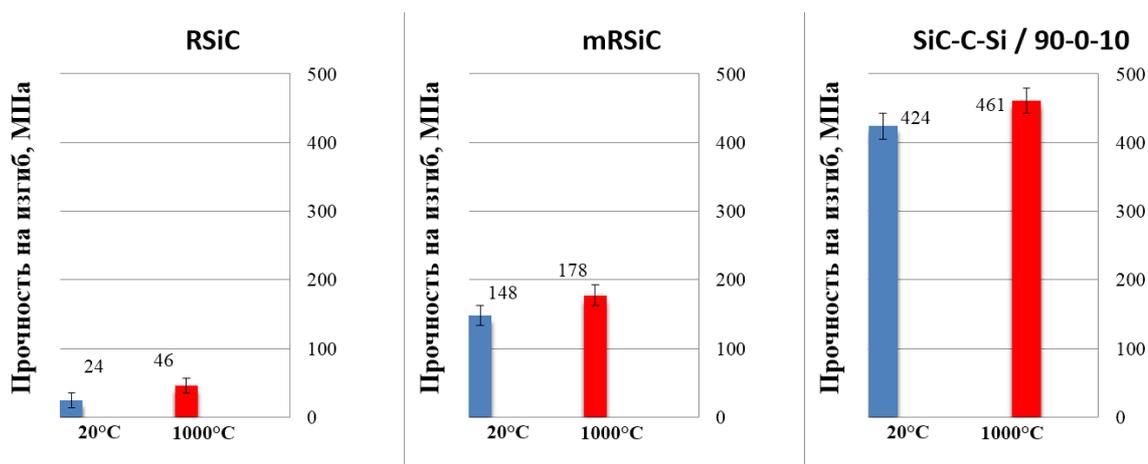


Рис. 44 Зависимость предела прочности на изгиб от температуры RSiC, mRSiC и материала SiC-C-Si / 90-0-10

При комнатной температуре результаты измерений прочности на изгиб схожи с результатами испытаний материалов на сжатие. Самый низкий результат 24 МПа показывает рекристаллизованная керамика, а ее модифицирование повышает прочность приблизительно в 5 раз.

3.2.2. Электрические свойства

Предложенный способ модификации позволил существенно улучшить прочностные характеристики рекристаллизованной карбидокремниевой керамики, поэтому одним из перспективных применений материала, может являться изготовление рабочих частей нагревательных элементов с повышенными прочностью, рабочей температурой и стойкостью к окислению. Для этого было проведено исследование электропроводности трех типов материалов: RSiC, mRSiC и реакционносвязанного карбида кремния в зависимости температуры.

Определение электрического сопротивления проводилось путем измерения вольт-амперных характеристик образцов (были подготовлены образцы размером 5*5*30 мм, по три для каждого типа материала). Образец 1 размещался в трубчатом реакторе 2 в виде сапфировой трубы, на которую была намотана нихромовая проволока, подключенная к источнику питания 3. Контроль температуры осуществлялся при помощи хромель-алюмелевой термопары 4. Образцы с торцов зажимались двумя токоподводами 5, подключенными к источнику питания 3. На образец крепили два измерительных провода 6, подключенные к вольтметру, Рис. 45.

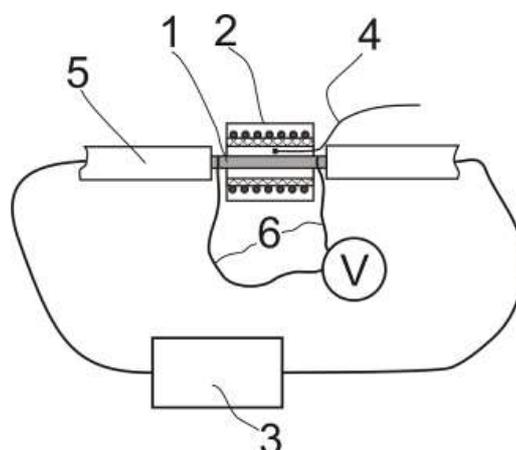


Рис. 45 Схема стенда для измерения электрического сопротивления

Для измерения электрического сопротивления через образец 1 пропускали постоянный ток известной величины и измеряли разность потенциалов между точками контакта измерительных проводов 2 с образцом. Общее сопротивление участков образцов определялось по закону Ома, а удельное электросопротивление материалов вычислялось на основе геометрических размеров образцов. Проводя такие измерения одновременно с нагревом образца, определяли температурную зависимость электрического сопротивления, Рис. 46.

Для всех образцов характерно понижение электросопротивления при повышении температуры, что типично для полупроводниковых материалов и связано с тепловой инжекцией носителей заряда в зону проводимости.

Наибольшее падение сопротивления (~ 5 раз) наблюдалось в случае RSiC керамики. Большое падение сопротивления накладывает дополнительные требования к источникам питания, а именно, возможность работы с высокими напряжениями при низких температурах, и с большими токами при высоких. В случае mRSiC падение сопротивления заметно ниже и составляет ~ 2 раза.

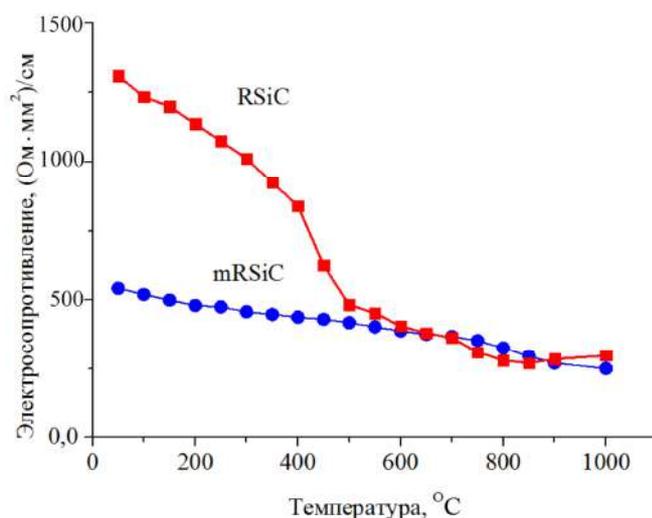


Рис. 46 Температурная зависимость электросопротивления RSiC и mRSiC керамик

Что касается абсолютных величин, то при комнатной температуре у mRSiC керамики сопротивление ниже, чем у рекристаллизованной керамики примерно в 2 раза и с ростом температуры, начиная с 500°C, практически совпадает. Это позволяет применять модифицированную рекристаллизованную керамику при изготовлении рабочих частей ККЭН, а слабая зависимость удельного сопротивления mRSiC от температуры дает возможность упростить конструкцию источников питания для печей с модифицированными ККЭН.

Модификация рекристаллизованной керамики позволяет, по крайней мере не ухудшать электрические характеристики в случае ее использования в нагревательных элементах. Удельное электросопротивление при низких температурах определяется преимущественно поверхностным сопротивлением, которое мало зависит от состава керамического материала, а при высоких температурах объемное электросопротивление в значительной степени определяется концентрацией примесей и других дефектов, что дает возможность управления и стабилизации сопротивления в высокотемпературной области.

Разработанная методика является хорошей базой для создания прототипов товарных карбидокремниевых нагревательных элементов с улучшенными эксплуатационными характеристиками: рабочая температура в окислительной среде до 1500°C; скорость нагрева/охлаждения до 1000°C в минуту; стабильные вольт-амперные характеристики, увеличенная механическая прочность.

3.2.3 Термоударная прочность

Испытания на термоударную прочность проводили путем быстрого охлаждения в воде образцов, нагретых до температуры 1100 °C. Термоциклирование повторяли 10 раз. Для проведения испытания из исследуемых материалов были подготовлены шлифованные образцы

размером 10*10*10 мм. Модифицированная керамика из рекристаллизованного карбида кремния показала хорошую стойкость к термоудару по сравнению с RSiC керамикой. Керамика из рекристаллизованного карбида кремния разрушалась (Рис. 47) чаще всего после первого цикла, некоторые образцы выдерживали 2-4 цикла. Все образцы из модифицированной керамики с покрытием и без него после 10 циклов сохранили целостность и на них не было трещин.

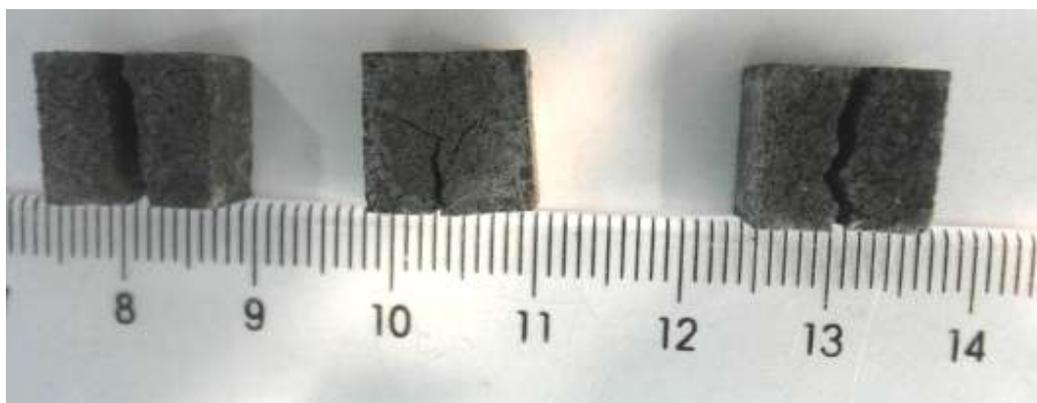


Рис. 47 Образцы традиционной керамики из рекристаллизованного карбида кремния после испытания на термоударную прочность

3.3. Получение изделий из модифицированного рекристаллизованного карбида кремния

После получения образцов модифицированной керамики и подтверждения улучшения характеристик материала, разработанная методика была применена для изготовления деталей различной геометрии.

Для получения пористой карбидокремниевой заготовки был использован известный способ изготовления карбидокремниевых нагревателей [115]. Образец для дальнейшей модификации получали силицирующим обжигом сформованной путем экструзии заготовки из порошков карбида кремния (F60 зел. – 15%, F120 65%, зел. и F500 зел. – 5%), декстрина и метилцеллюлозы (15%) при температуре $>2400^{\circ}$ в защитной атмосфере. Предварительно заготовка подвергалась коксующему

обжигу при температуре 1300°C для перевода связующего в углерод. В результате было изготовлено карбидокремниевое изделие необходимой геометрии, имеющее структуру рекристаллизованной карбидокремниевой керамики с однородными связями между крупными зернами первичного карбида кремния.

Далее заготовка пропитывалась дополнительным углеродосодержащим компонентом, в качестве которого использовался коллоидно-графитовый раствор марки КГР-1500; в качестве растворителя применялся этиловый спирт.

Обрабатываемая заготовка располагается на графитовой оснастке, над которой размещается тигель с кремнием. После вакуумирования печи и разогрева до температуры 1600°C проводился процесс силицирования в течение 5-7 минут с последующей выдержкой в течение 20 минут и плавным охлаждением в течение 4 часов.

Плотность полученного изделия из модифицированной карбидокремниевой керамики составила 2,71 г/см³.

Для силицирования длинномерных деталей была сконструирована и изготовлена специальная шлюзовая камера высокотемпературной вакуумной печи (Рис. 48, Рис. 49), через которую карбидокремниевая труба вводилась для частичного силицирования в тепловую зону. Модификация проводилась в два этапа: на первом силицировалась часть трубы, которая находилась в зоне нагревателя; потом трубу разворачивали и проводили второе силицирование остальной части трубы. Таким образом были получены трубы из модифицированной рекристаллизованной карбидокремниевой керамики диаметром 45 мм и длиной до 1500 мм (Рис. 50).

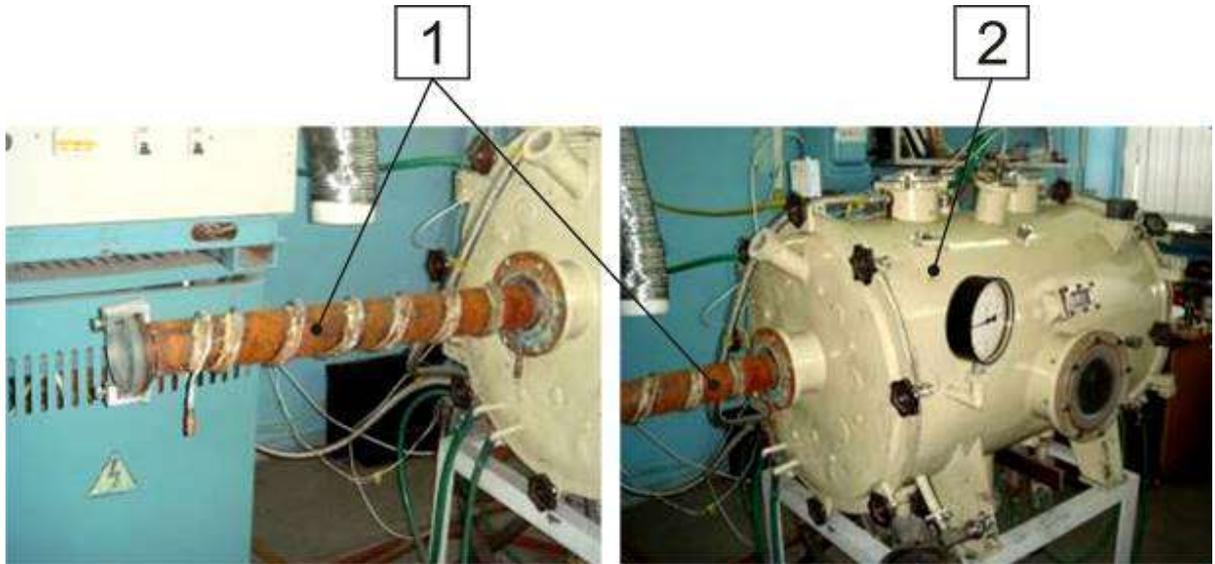


Рис. 48 Установка для получения длинномерных изделий из модифицированного рекристаллизованного карбида кремния: 1- шлюзовая камера, 2 – высокотемпературная вакуумная печь

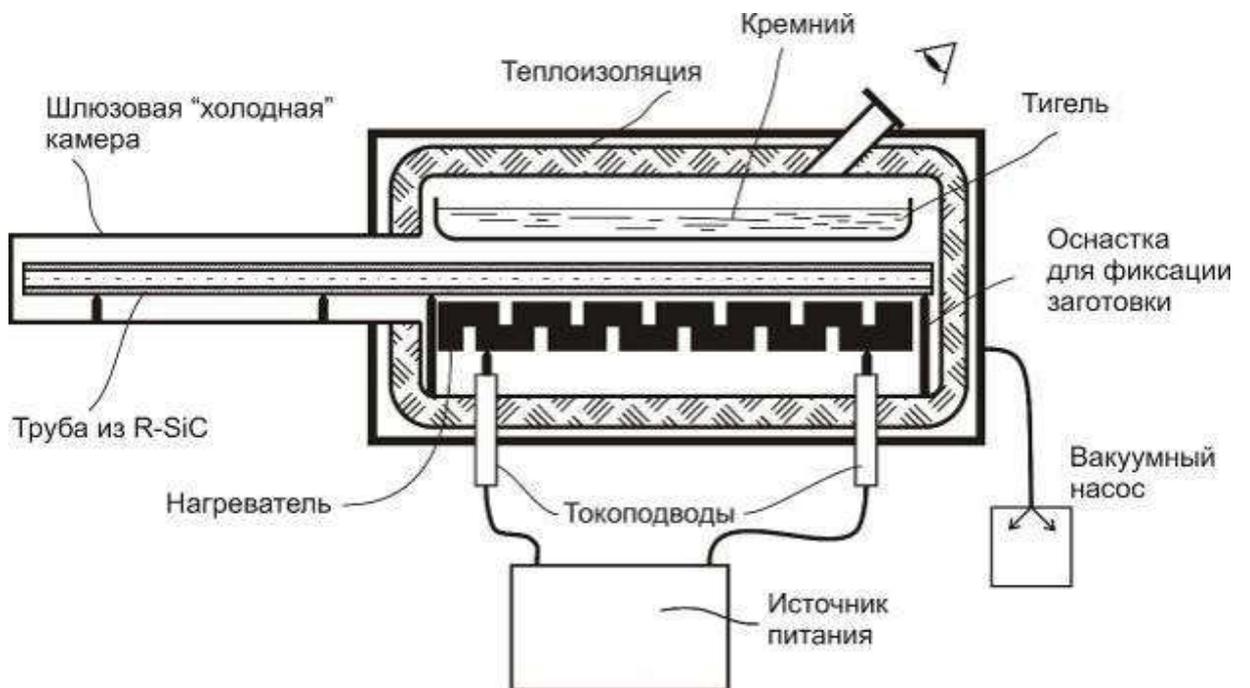


Рис. 49 Схема установки для силицирования длинномерных изделий

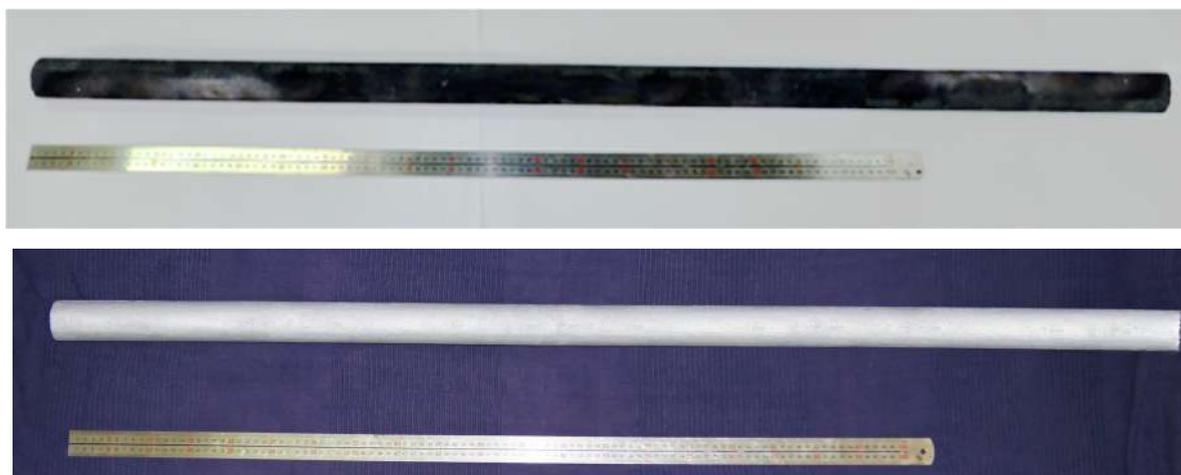


Рис. 50 Труба из модифицированной рекристаллизованной карбидокремниевой керамики диаметром 45 мм и длиной 1350 мм вверху до модификации, внизу после модификации

Возможность получения по традиционной технологии производства ККЭН крупногабаритных заготовок сложной формы в сочетании с модифицированием позволяет также получать различные типы изделий из пористой и плотной карбидокремниевой керамики (сопла, тигли, элементы теплообменников, чехлы для защиты термопар, воронки для литья расплавов металлов, мешалки, фильтрующие элементы и т.п), стойкие к абразивному износу и обладающие высокими эксплуатационными характеристиками, Рис. 51. Также разработанная методика позволяет проводить жидкофазную сварку различных карбидокремниевых заготовок для увеличения габаритов или получения изделий более сложных форм.



Рис. 51 Крупногабаритные изделия из модифицированной карбидокремниевой керамики, слева до модификации, справа после модификации

Так как модифицированный RSiC материал может содержать остаточный кремний и углерод, для защиты их от окисления, повышения термоокислительной стойкости и рабочих температур деталей, разработан способ нанесения защитных, газоплотных карбидокремниевых покрытий на mRSiC материалы, который будет более подробно описан в Главе 4.

Выводы к Главе 3

Разработана методика получения крупногабаритных изделий из карбидокремниевой керамики, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками в сравнении с изделиями из рекристаллизованного SiC. В сравнении с обычной рекристаллизованной SiC керамикой модифицированная керамика обладает более высокой плотностью (от 2,5 до 2,9 г/см³), механической прочностью и термоударной стойкостью. При использовании разработанной методики повышается технологичность и рентабельность изготовления крупногабаритных изделий из SiC, расширяются области применения SiC в качестве конструкционного материала. По разработанной методике изготовлены крупногабаритные нагреватели, тигли, воронки, трубы.

Показана возможность изготовления нагревательных элементов из модифицированной рекристаллизованной SiC керамики. Зависимость электросопротивления mRSiC материала от температуры более слабая, чем у RSiC, что дает возможность упростить конструкцию источников питания печей с ККЭН. За счёт более высокой механической прочности mRSiC возможно изготовление нагревательных карбидокремниевых элементов с большим отношением длины к диаметру рабочей части, что обеспечит как успешную транспортировку, так и надёжную эксплуатацию ККЭН.

Глава 4. Высокотемпературный способ нанесения SiC покрытий на различные материалы

Карбидокремниевые керамики с остаточным углеродом и кремнием, конструкционный графит и углерод-углерод композиционные материалы (УУКМ) широко используются при конструировании различных приборов, машин и механизмов. Однако области применения этих материалов ограничиваются рабочими температурами не выше 450-500°C в окислительной атмосфере. Поэтому актуальной задачей является разработка различных защитных покрытий для возможности работы данных материалов при более высоких температурах на воздухе и в других окислительных средах.

В данной Главе представлена новая методика нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния на поверхности керамических углерод- и кремний- содержащих материалов, УУКМ, конструкционных графитов, а также тугоплавких металлов.

4.1. Разработка методики нанесения защитных карбидокремниевых покрытий

Методика нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния на материал подложки основана на прямом взаимодействии углерода, образующегося при высокотемпературном пиролизическом разложении молекул углеводорода (например, метана) с расплавом кремния, содержащимся в приповерхностном слое материала, на который наносится покрытие, и/или парами кремния, источником которого служит расплав кремния, размещенный в тепловой зоне печи [107,116].

В отличие от CVD метода осаждения слоя карбида кремния с использованием различных прекурсоров (монOMETИЛСИЛАН, метилтрихлорсилан, тетраметилсилан и др.) [117], предлагаемый высокотемпературный способ газофазного нанесения защитных SiC покрытий обладает рядом существенных преимуществ: скорость нанесения покрытий выше приблизительно на 2 порядка; адгезия защитного покрытия с поверхностью углерод- и/или кремний- содержащего материала существенно выше, т.к. процесс проводится при высокой температуре с участием углерода и кремния, находящихся непосредственно в материале подложки; более простая технологическая оснастка; низкая себестоимость за счет скорости нанесения покрытия и применения более доступных и дешевых компонентов по сравнению с кремнийсодержащими прекурсорами.

Схема установки для нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния представлена на Рис. 52. Материал 1, на который наносится покрытие, помещается в вакуумную высокотемпературную печь с графитовым нагревателем 2 и углеродной теплоизоляцией 3. В нижней части тепловой зоны печи 4 на подставке 6, размещен тигель 5 с кремнием. Над тиглем на специальной оснастке 7 размещена покрываемая деталь 1. На магистраль подачи газообразного углеводорода (например, метана) 8 устанавливается рассекатель потока газа. Далее печь вакуумируется с использованием форвакуумного насоса, производится её плавный разогрев до температуры 1600-1800°C для нагрева защищаемой детали и получения расплава кремния, находящегося в тигле 5. После этого при помощи регулятора расхода газа в тепловую зону печи подается метан. Скорость роста покрытия может изменяться от 10 до 100 мкм/час в зависимости от режима нанесения и типа защищаемой поверхности. После достижения необходимой толщины покрытия прекращается подача метана в тепловую

зону печи и выключается нагреватель 2. Система обеспечения вакуума 9 работает до полного охлаждения печи.

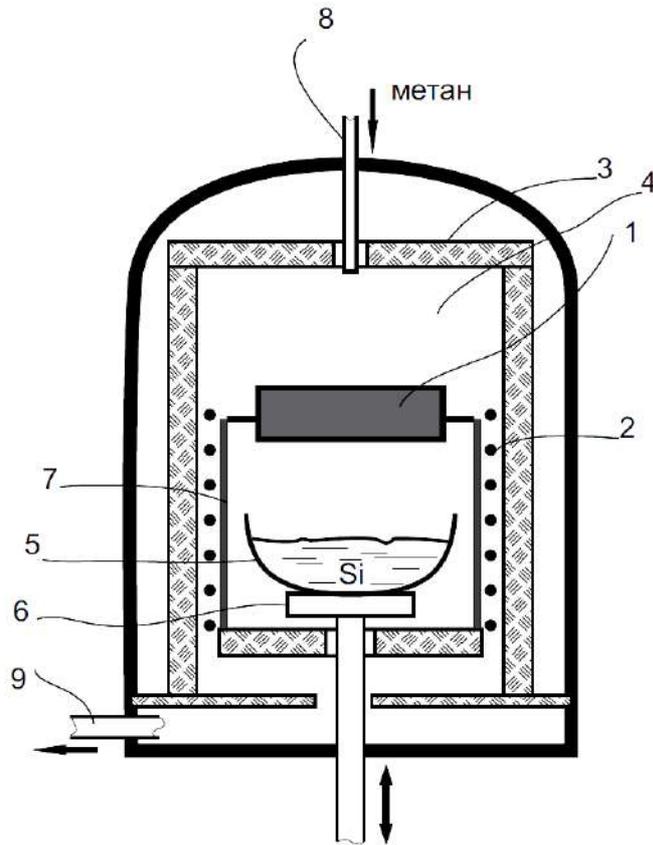


Рис. 52 Схема установки для нанесения покрытия карбида кремния (обозначения показаны в тексте)

4.2. Нанесение защитных карбидокремниевых покрытий на высокотемпературные материалы

Применение разработанной методики позволяет получать сплошные поликристаллические карбидокремниевые покрытия толщиной от 300 нм до сотен микрометров. В зависимости от скорости подачи, давления и температуры компонентов в зоне взаимодействия можно менять размер зерна SiC покрытия (от наноразмерного до микрокристаллического) [107].

В зависимости от состава защищаемого материала для образования покрытия углерод и кремний могут задействоваться как от внешних (тигель с расплавом кремния размещенный в тепловой зоне печи / углерод от

термического разложения газообразного углеводорода), так и из внутренних источников (остаточные кремний и углерод, содержащийся в приповерхностном слое материала), информация об использовании компонентов, принимающих участие в формировании покрытия на различных материалах, приведена в Таблице 11.

Таблица 11. Особенности формирования SiC покрытий на различных высокотемпературных материалах

Тип материала	Углерод подложки	Кремний подложки	Кремний от внешнего источника	Углерод от внешнего источника
УУКМ, графит	+	-	+	+
C-SiC-Si, силицированные графиты	+	+	+	+
Модифицированный RSiC	-	+	+	+
Металлы и сплавы	-	-	+	+

Рассмотрим особенности формирования покрытий на различных материалах и их влияние на характеристики изделий: сопротивление окислению при повышении температуры, стойкость к термоудару, влияние на механические характеристики.

4.2.1. Нанесение SiC покрытий на изделия из углерод-углеродных композитов, графитов

УУКМ и графиты обладают высокой прочностью и термической стабильностью в вакууме или инертной среде. Вместе с тем они подвержены окислению кислородом воздуха при температурах выше 450-500°C, что приводит к коррозии, потере прочности и ограничивает области их применения.

Для защиты УУКМ от окисления были использованы режимы нанесения, при которых формировалось сплошное SiC покрытие толщиной около 10 мкм с малым размером зерен (80 нм), что позволило с одной стороны защитить материал от реакции с компонентами окружающей среды, и не привнесло заметного изменения размеров и механических характеристик композиционного материала. На Рис. 53 показан материал УУКМ с нанесенным газоплотным покрытием из карбида кремния. За счет частичного участия в образовании покрытия углерода приповерхностного слоя УУКМ достигается высокая адгезия SiC покрытия к материалу и высокие защитные свойства при малой толщине покрытия.

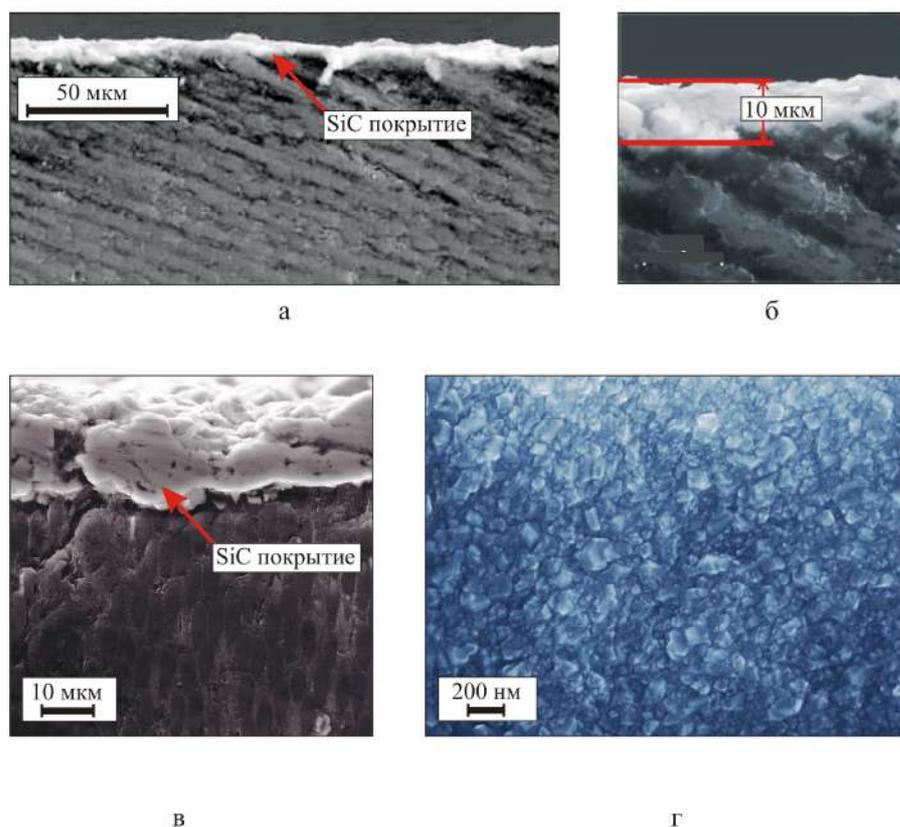


Рис. 53 Сечение материала УУКМ с нанесенным защитным газоплотным SiC покрытием

Для определения термоокислительной стойкости покрытий были проведены испытания специально подготовленного образца УУКМ с SiC покрытием. Условия эксперимента были следующими: давление в

барокамере – 100 гПа, скоростной напор 4-6 гПа, коническое дозвуковое сопло D40, расстояние до образца $Z=40$ мм.

Образец испытывался в следующих условиях: режим постоянной температуры $T=1700^{\circ}\text{C}$, $N_{\text{ар}} = 45 \rightarrow 49$ кВт, время испытаний – 10 минут.

На Рис. 54 изображены термограммы испытаний для образца УУКМ с защитным SiC покрытием и его вид до и после испытаний. На Рис. 55 изображено распределение температуры по площади образца. Несмотря на локальный перегрев поверхности образца (Рис. 55), сплошность покрытия не нарушилось. Унос массы образца после испытаний составил 14.6 мг, что составило менее 0,1% от общего веса образца.

Испытания на термоокислительную стойкость продемонстрировали перспективность разработанной методики нанесения покрытий из карбида кремния на УУКМ. Покрытие обладает хорошими защитными свойствами до температур 1700-1750 $^{\circ}\text{C}$.

Газоуплотные карбидокремниевые покрытия также наносились по предлагаемой методике на графитовые детали различной геометрии для их защиты от окисления. Максимальные габариты изделий, на которые наносятся покрытия, ограничены только размерами тепловой зоны установки. На Рис. 56 показаны примеры нанесения однородных по толщине SiC покрытий на графитовые детали различной геометрии.

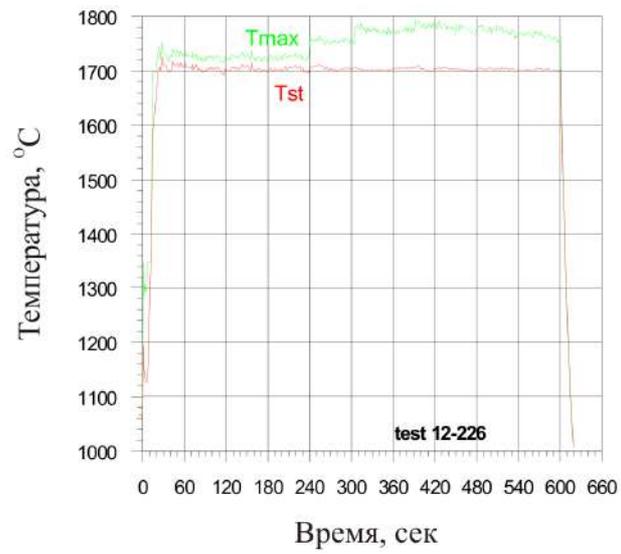


Рис. 54 Термограммы испытаний образца УУКМ с SiC покрытием (а) и состояние его поверхности до испытания (б) и после испытания (в)

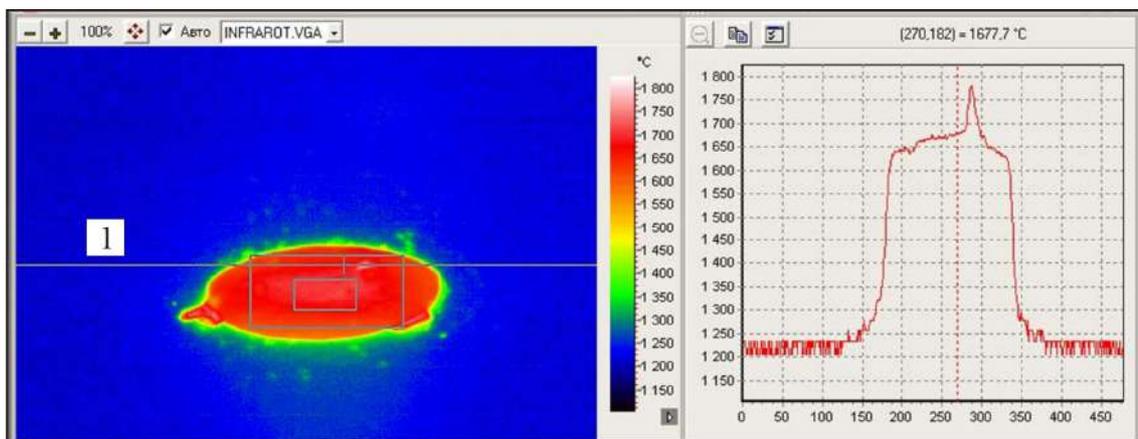


Рис. 55 Распределение температуры по площади образца УУКМ с SiC покрытием



Рис. 56 Газоплотные SiC покрытия на графитовых крупногабаритных деталях. Толщина покрытия составляет 20-30 мкм

4.2.2. Нанесение SiC покрытий на SiC-C-Si материалы и силицированные графиты

Относительно легкие, износостойкие керамические материалы состава SiC-C-Si хорошо подходят для изготовления из них деталей сложной формы. Так же как для углеродных материалов их условия эксплуатации ограничены температурами 450-500°C из-за окисления остаточного углерода, а при отсутствии остаточного углерода - 1100°C из-за окисления остаточного кремния. Атмосфера паров воды и солей щелочных металлов ускоряет их разрушение. Таким образом, защитное SiC покрытие должно существенно ограничивать коррозию таких керамик.

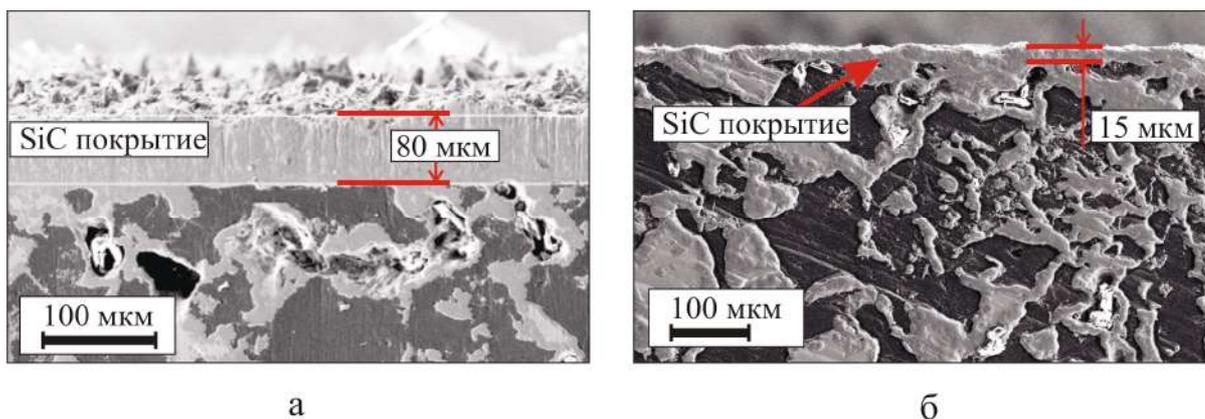


Рис. 57 Сечение материала SiC-C-Si с нанесенным защитным газоплотным SiC покрытием

На изделия, изготовленные по разрабатываемой методике получения керамических SiC-C-Si материалов, описанной в Главе 2 данной работы, наносились поликристаллические SiC покрытия толщиной 20..100 мкм, Рис. 57. На поперечном шлифе видно, что часть остаточного кремния, находящегося в приповерхностных открытых порах, была задействована в образовании покрытия. Само покрытие имеет множественные непрерывные связи с углеродом и карбидом кремния материала, что обеспечивает прочное соединение с подложкой.

Для определения температурной устойчивости защитных SiC покрытий на материалах SiC-C-Si оценивалось уменьшение массы образцов за счет выгорания углерода при воздействии высокой температуры в условиях окислительной атмосферы.

На Рис. 58 приведены поперечные шлифы материала SiC-C-Si/50-40-10 без защитного покрытия (Рис. 58 а) и с газоплотным SiC покрытием после отжига на воздухе при температуре 1000°С в течение 60 часов (Рис. 58 б). Видно, что структура материала без защитного покрытия сильно нарушена за счет выгорания углерода из объема материала. Информация об изменении веса образцов приведена в Таблица 12. Вес деталей с SiC

покрытием изменился на величину, менее 1 %, что свидетельствует о высоком функциональном качестве покрытия.

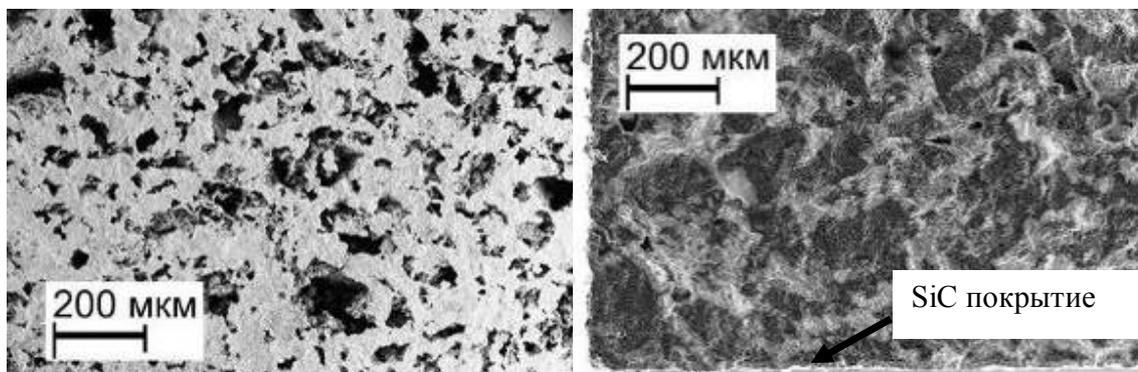


Рис. 58 Микроструктура композиционного материала SiC-C-Si/50-40-10 без покрытия (а) и с газоплотным SiC покрытием (б) после отжига при 1000°C на воздухе в течение 60 часов

Таблица 12. Вес образцов из SiC-C-Si/50-40-10 материала без покрытия и с защитным SiC покрытием до и после отжига

№№/ описание образца	Вес образца до отжига, г	Вес образца после отжига, г	Потеря веса, %
Образец №1, SiC-C-Si/50-40-10, без покрытия	29,35	18,76	36,08
Образец №2, SiC-C-Si/50-40-10, без покрытия	25,19	16,33	35,17
Образец №3, SiC-C-Si/50-40-10, с защитным SiC покрытием	28,82	28,68	0,48
Образец №4, SiC-C-Si/50-40-10, с защитным SiC покрытием	24,21	24,05	0,66

Нанесение SiC покрытия на SiC-C-Si также может улучшать механические характеристики материала за счет снижения вклада поверхностных дефектов при испытании образцов на изгиб и сжатие. В Таблице 13 представлены результаты измерения механических испытаний образцов из карбидокремниевой керамики без покрытия и с покрытием.

Таблица 13. Сравнение прочностных характеристик образцов карбидокремниевой керамики состава SiC-C-Si/50-40-10 без покрытия и с газоплотным покрытием из карбида кремния

	SiC-C-Si/ 50-40-10	SiC-C-Si/50-40-10 с покрытием, 20°C	SiC-C-Si/50-40-10 с покрытием, 1000°C
Предел прочности при сжатии, МПа	398±19	472±11	483±8
Предел прочности при изгибе, МПа	126±6	204±11	203±7

Осажденная по разработанной методике пленка SiC достаточно конформна, т.е. ее толщина на стенках сложных структур сравнима с толщиной пленки на горизонтальных участках этих структур. Это означает, что метод может быть использован для нанесения защитных покрытий на весьма сложные по форме детали.

С использованием разработанного способа изготовления керамических деталей сложной формы и методики нанесения защитных SiC покрытий была изготовлена высокотемпературная оснастка - вставки для размещения термопар, которые используются в испытательном стенде газотурбинного двигателя НПО Сатурн (г. Рыбинск). На Рис. 59 показан водоохлаждаемый металлический корпус измерителя температуры газового потока с пятью SiC вставками для размещения в них термопар [118,119]. В НПО Сатурн был проведен цикл испытаний, где общая наработка оснастки составила около 8 часов; на термограмме (Рис. 60) видно, что максимальная замеренная температура - 1465°C.

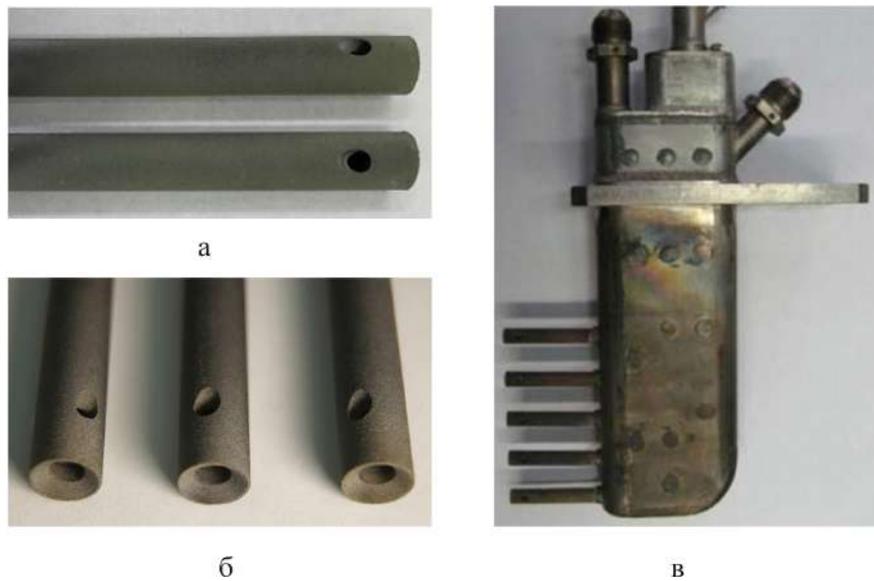


Рис. 59 Термозонды для измерения температуры в высокотемпературном газовом потоке с тормозными камерами (а,б) и гребенка с термозондами в сборе

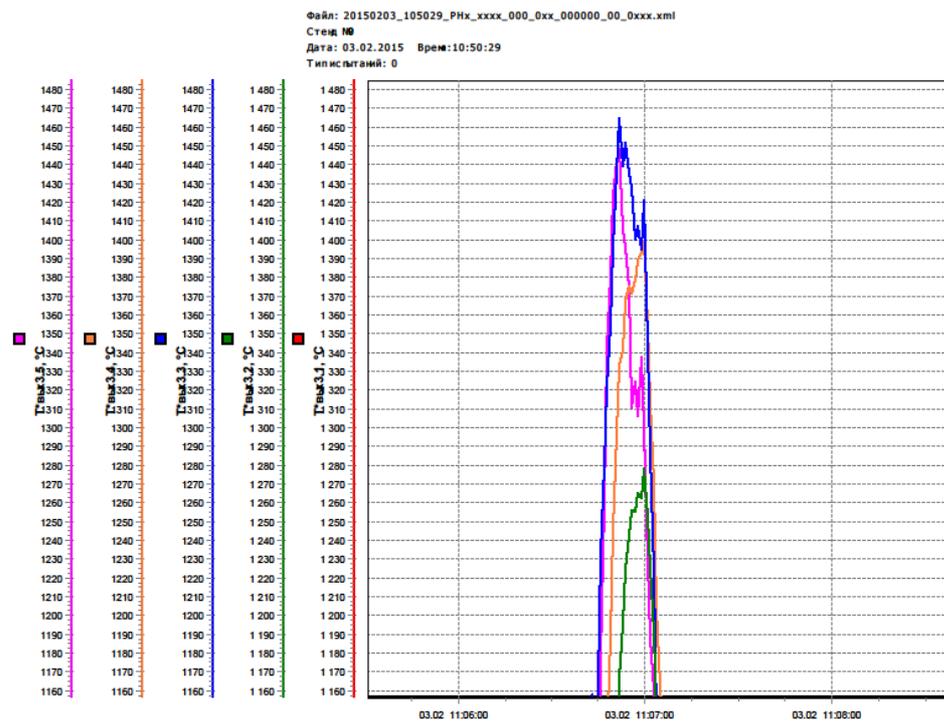


Рис. 60 Термограмма, записанная термопарами, размещенными в карбидокремниевых вставках с SiC покрытием

4.2.3. Нанесение SiC покрытий на изделия из SiC-Si материалов

Газоуплотное покрытие из карбида кремния может быть нанесено на материалы с содержанием остаточного кремния, такие как

модифицированный рекристаллизованный карбид кремния (mRSiC), реакционносвязанный карбид кремния (RBSiC) для существенного повышения их термоокислительной стойкости (Рис. 61) за счёт защиты от окисления кремния, содержащегося в материале.

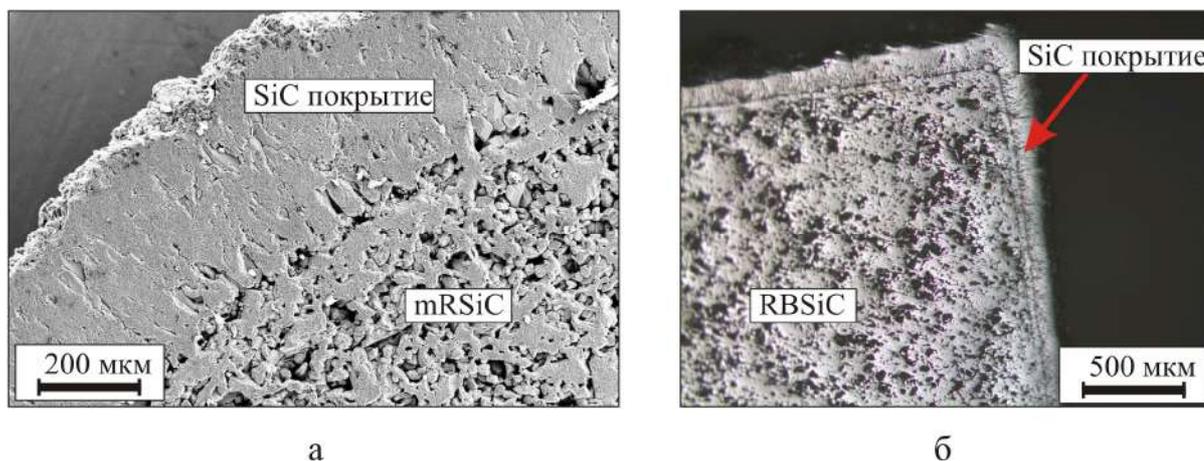


Рис. 61 Защитное SiC покрытие на реакционносвязанном SiC

Нагреватели из рекристаллизованной SiC керамики в процессе эксплуатации «стареют» - из-за окисления уменьшается сечение рабочей части нагревателя и возрастает электросопротивление, образуются зоны локального перегрева. В местах перегрева происходит более интенсивное окисление, которое в свою очередь вызывает дальнейшее уменьшение сечения нагревателя и рост температуры, процесс идет нарастающим темпом и приводит к перегоранию нагревателя. В Главе 3 описана методика модификации RSiC, в результате которой механическая прочность и термоударная стойкость материала возрастает, а зависимость удельного электросопротивления от температуры становится более стабильной. Поэтому представляет интерес изготовление нагревателя из mRSiC с защитным SiC покрытием, которое повысит стойкость нагревателя к окислению.

Для подтверждения эффективности предложенного выше способа изготовления нагревательных элементов из mRSiC, был подготовлен

опытный образец нагревателя и проведены его испытания. Из рабочей части стандартного ККЭН был изготовлен нагревательный элемент из mRSiC внешним диаметром 12 мм и длиной 180 мм, на его поверхность было нанесено защитное карбидокремниевое покрытие, Рис. 61 а.

Испытания проводились на стенде, схема которого представлена на Рис. 62. Управляемый при помощи компьютера источник питания в течение двух минут производил разогрев нагревателя 3 до $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ с последующим охлаждением в течение одной минуты, после этого цикл повторялся. В конце каждого цикла разогрева фиксировались значения тока, протекающего через нагреватель и напряжения на токоподводах. Внешний вид высокотемпературной части испытательного стенда приведен на Рис. 63.

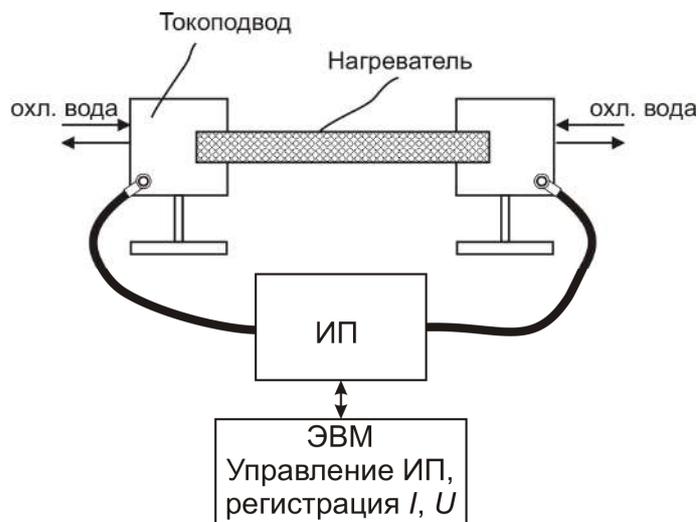


Рис. 62 Схема стенда для проведения испытаний нагревателя из mRSiC с защитным SiC покрытием



Рис. 63 Стенд для испытаний нагревателя из mRSiC с защитным SiC покрытием

На Рис. 64 приведен график зависимости сопротивления нагревателя от количества циклов разогрев/охлаждение. За 2000 циклов изменение электросопротивления нагревателя составило менее 5%. Стабильность электросопротивления подтверждает хорошие защитные свойства SiC покрытия и его высокую адгезию к поверхности нагревателя.

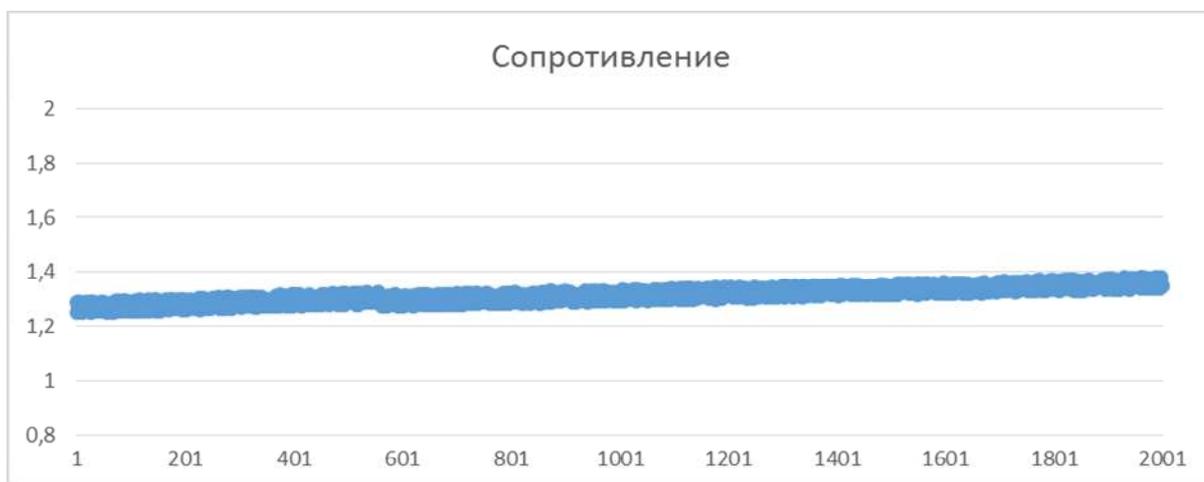


Рис. 64 Зависимость сопротивления нагревателя от количества циклов разогрев/охлаждение

Защитное газоплотное покрытие из SiC может быть нанесено также на металлы и металлические сплавы. На Рис. 65 показана молибденовая пластина с SiC покрытием, которая использовалась в качестве нагревателя

(контактные зоны нагревателя на краях не защищены покрытием), работающего в окислительной атмосфере при температуре 1500°C около 10 часов.



Рис. 65 Защитное газоплотное SiC покрытие на нагревательном элементе из молибдена

Выводы к Главе 4

Разработан высокотемпературный метод нанесения защитных покрытий из карбида кремния на SiC-C-Si керамику, УУКМ, графит, тугоплавкие металлы и металлические сплавы, который показал свою высокую эффективность при работе в агрессивных средах. Проведенные испытания показали высокую термоокислительную и термоударную стойкость, хорошую адгезию защитного покрытия.

Основные результаты и выводы

1. Впервые разработана методика получения SiC–C–Si керамики, заключающаяся в силицировании пористых углеродных материалов, полученных на основе новых сырьевых компонентов. Преимуществами разработанной методики являются:

- получение высококачественной карбидокремниевой керамики с содержанием SiC в материале от 25 до 90 вес.%;
- влияние на структуру материала и соотношение фаз SiC–C–Si за счет изменения соотношения углеродных порошков различных фракций в ПУМ;
- технологичность изготовления деталей сложной геометрической формы как за счёт механической обработки ПУМ до её пропитки расплавом кремния, так и с применением неразъемного соединения керамических деталей;
- использование одного и того же парка оборудования для изготовления всех материалов, получаемых силицированием ПУМ.

2. Разработан расчетный метод определения фазового состава SiC–C–Si керамики. Показано хорошее совпадение расчетных значений фазового состава с экспериментальными результатами, полученными методом металлографического анализа микроструктуры. Предложен способ определения коэффициента силицирования - технологического параметра, при помощи которого устанавливается масса кремния необходимая для полноценного силицирования ПУМ.

3. Разработана методика получения модифицированной рекристаллизованной карбидокремниевой керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками: повышенной плотностью (до 2,9 г/см³), механической прочностью и термоударной стойкостью. По

разработанной методике изготовлены крупногабаритные тигли, воронки, трубы.

4. Впервые изготовлены нагревательные элементы из модифицированной RSiC керамики для работы в агрессивных средах при температурах более 1500°C, выдерживающие многократные циклы нагрева и охлаждения со скоростью до 1000 градусов в минуту, со слабой зависимостью электросопротивления от температуры по сравнению с RSiC, что упрощает конструкцию источников питания печей с ККЭН.

5. Впервые разработан высокотемпературный метод нанесения защитных покрытий из карбида кремния на SiC-C-Si керамику, УУКМ, графит и тугоплавкие металлы, который обеспечивает эффективность работы изделий из данных материалов в агрессивных средах. Проведенные испытания показали хорошую адгезию, высокую термоокислительную и термоударную стойкость покрытия.

Совокупность разработанных методик расширяет возможности применения SiC керамики в промышленности в качестве недорогих и технологичных высокотемпературных конструкционных материалов за счёт снижения трудоемкости и стоимости изготовления деталей сложной геометрической формы и крупногабаритных изделий. Оптимизация свойств материала под конкретные условия эксплуатации повышает эффективность применения изделий из SiC керамик в традиционных для них областях.

Список примененных сокращений

- ПУМ – пористый углеродный материал;
- RSiC – англ. Recrystallized Silicon Carbide, рекристаллизованный карбид кремния;
- mRSiC – англ. Modified RSiC, модифицированный рекристаллизованный карбид кремния;
- RBSiC – англ. Reaction Bonded Silicon Carbide, реакционно-связанный карбид кремния;
- СГ – силицированный графит;
- SiC` – первичный карбид кремния, порошок SiC вводимый в шихту;
- SiC`` – вторичный карбид кремния, SiC образующийся в результате химической реакции углерода с кремнием;
- СГ-П, СГ-М, СГ-Т, ГАКК – марки силицированного графита;
- УУКМ – углерод-углеродный композиционный материал;
- «зеленая» заготовка – углеродсодержащая заготовка, не подвергавшаяся силицированию;
- ККЭН - карбидокремниевый электронагреватель;
- УНТ – углеродные нанотрубки;
- PIM – англ. Powder Injection Molding, порошковое литье под давлением;
- CVD - Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из газовой фазы;
- МОСVD – англ. Metalorganic Chemical Vapor Deposition, метод химического осаждения из газовой фазы, путём термического разложения металлоорганических соединений;
- RCVD – англ. Reactive Chemical Vapor Deposition, реакционное осаждение из газовой фазы;
- НТРVT – англ. High Temperature Physical Vapor Transport, высокотемпературное осаждение из газовой фазы.

Список публикаций

1. S.L. Shikunov, A.E. Ershov, V.N. Kurlov Method of Calculating the Phase Composition of SiC–Si-C Materials Obtained by Silicon Infiltration of Carbon Matrices – Technical Physic, 2017. – V.62(6). – P. 903-910.

С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов Метод расчета фазового состава SiC-Si-C-материалов, получаемых силицированием углеродных матриц – Журнал технической физики. – 2017. – Т.87. – №6. – С. 888-895.

2. S.L. Shikunov, V.N. Kurlov SiC-Based Composite Materials Obtained by Siliconizing Carbon Matrices – Technical Physics, 2017. – V.62(12). – P.1869-1876.

С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц – Журнал технической физики. – 2017. – Т.87, №12. – С. 1871-1878.

3. С.Л. Шикунов, К.Н. Филонов, А.Е. Ершов, Н.В. Классен, В.Н. Курлов Получение и использование новых карбидокремниевых материалов для различных применений – Материаловедение, 2012. – Т.5. – С. 28-35.

4. К.Н. Филонов, С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов, Н.П. Талакуев Изделия из модифицированной карбидокремниевой керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками - Горно-металлургическая промышленность, 2011. – Т.4(36). – С. 54-55.

5. К.Н. Филонов, С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов, В.А. Науменко, Н.П. Талакуев Изделия из модифицированной карбидокремниевой керамики - MetalRussia/Металл, 2011. –Т.7-8. – С. 12-16.

6. С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов Новые подходы к получению керамических материалов и покрытий на основе карбида кремния – Сборник «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния» Екатеринбург, 2015. – С. 19-30.

7. С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов Новые подходы к получению керамических композиционных материалов и защитных покрытий на основе карбида кремния – Сборник «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» Научный редактор: В.Л. Кожевников. – 2016. – С.338-340.

8. С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов Новые подходы к получению керамических композиционных материалов и защитных покрытий на основе карбида кремния – Сборник «Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» Сборник материалов. – 2015. – С. 27-29.

9. В.Н. Курлов, А.Е. Ершов, С.Л. Шикунов Высокотемпературные композиционные материалы на основе карбида кремния для конструкционных применений – XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию чл.-корр. АН СССР А.В. Степанова, 10-12 апреля 2018 г., Санкт-Петербург: сб. материалов. – СПб.: Изд-во ВВМ. – 2018. – С. 29.

10. С.Л. Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Курлов Заявка на получение патента на Изобретение России №2019134104 Способ получения изделий из карбидокремниевой керамики, приоритет от 23.10.19.

11. С.Л. Шикунов, И.А. Шикунова, В.Н. Курлов, И.С. Петьков Заявка на получение патента на Изобретение России №2019134569 Композиция с углеродными нанотрубками для высокоплотной SiC/C/Si керамики и способ получения изделий из SiC/C/Si керамики, приоритет от 28.10.19.

Патенты

1. Шикунов С.Л., Курлов В.Н., Шикунова И.А. Композиция углеродной заготовки для получения SiC/C/Si керамики и способ получения SiC/C/Si изделий// Патент России № 2573146. 2014. Бюл. №2.

2. Шикунов С.Л., Курлов В.Н., Ершов А.Е., Шикунова И. А. Сурмин Н.В., Тихомирова Е.В., Гришихин С.А., Тихонов Е.Г., Белякова Т.Б. Гребенка термопар для измерения поля температур газового потока// Патент России №160313. 2016. Бюл. №7.

3. Курлов В.Н., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Ершов А.Е. Способ нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния// Патент России № 2601049. 2016. Бюл. №30.

4. Курлов В.Н., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Ершов А.Е. Высокотемпературный термозонд для измерений в газовом потоке// Патент России №165789. 2016. Бюл. №31.

Список литературы

- 1 Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы/ Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 215 С.
- 2 Гаршин А.П. Конструкционные карбидокремниевые материалы/ А.П. Гаршин и др. – Л.: Машиностроение, 1975 – 152 С.
- 3 Тарабанов А.С. Силицированный графит/ А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. – М: Металлургия, 1977. – 208 С.
- 4 Эванс А.Г. Конструкционная керамика/ А.Г. Эванс, Т.Г. Ленгдон Под ред. А.С. Власова. – Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980 – 13С.
- 5 Агеев, О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение/ О.А. Агеев и др. – ИСМА, 2010. – 531 С.
- 6 Елисеев Ю.С. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей/ Ю.С. Елисеев, В.В. Крымов, С.А. Колесников, Ю.Н. Васильев. – МГТУ – Салют, 2007. – 368 С.
- 7 Walley S.M. Historical review of high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armour/ S.M. Walley. – Advances in Applied Ceramics, 2010. – V.109(8). – P.446-466.
- 8 Kohyama A. Overview of CREST-ACE program for SiC/SiC ceramic composites and their energy system applications/ A. Kohyama, Y. Katoh – Advanced SiC_SiC Ceramic Composites, Developments and Applications in Energy Systems, 2006. –V.144. – P.3–18. ISBN 9781574981629.
- 9 Келина И.Ю. Ударопрочная керамика на основе карбида кремния / И.Ю. Келина и др. – Огнеупоры и техническая керамика, 2010. – №1-2. – С. 17-24.

-
- 10 Weimer A.W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing/ A.W. Weimer. – Springer, 1997. — 115P. — ISBN 0412540606
- 11 Sarin V. Comprehensive hard materials /Processing of silicon carbide–based ceramics/ V. Sarin. – Newnes, 2014. — 1806 P. — ISBN 0080965288.
- 12 Chiang Y.–M. Reaction–formed silicon carbide/ Y.–M. Chiang, R.P. Messner, C.D. Terwilliger . – Mater Sci Eng, 1991. – V.144. – P. 63-74.
- 13 Kriegesmann J. Processing of silicon carbide–based ceramics/ Comprehensive Hard Materials, 2014. – V. 2. – P.89-175.
- 14 Biswas K. Solid state sintering of SiC–ceramics/ Materials Science Forum, 2009. – V. 624. – P.71-89.
- 15 Omori M. Pressureless sintering of SiC/ M. Omori, H. Takei. – J Am Ceram Soc, 1982. – V.65. – P.92-96.
- 16 Sajgalika P. Additive–free hot–pressed silicon carbide ceramics – A material with exceptional mechanical properties/ P. Sajgalika et.al. – J of the Eur Ceram Soci, 2016. – V.36. – P.1333-1341.
- 17 Сорокин О. Ю. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами / О.Ю. Сорокин и др. – Химия и химическая технология, 2012. – Т.55(6) – С.12-16.
- 18 Prochazka S. Sintering of silicon carbide/ S. Prochazka. – Mass Transport Phenomena in Ceramics, Technical Report 73 CRD325, General Electric Company, 1973. – P. 421-431.
- 19 Филонов К.Н. Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / К.Н. Филонов, В.Н. Курлов, Н.В. Классен, В.М. Самойлов, А.Н. Водовозов, Известия РАН. Серия физическая, 2009. – Т.73. – № 10. – С.1460-1462.

20 Steen M. Potential of SiC as a heat exchanger material in combined cycle plant / M. Steen, L. Ranzani. – *Ceramics International*, 2000. – V. 26(8). – P.849-854.

21 Перевислов С.Н. Ударопрочные керамические материалы на основе карбида кремния/ С.Н. Перевислов, И.А. Беспалов. – *Письма в ЖТФ*, 2017. – Т. 43. – В.15. – С.73-78.

22 Walley S.M. Historical review of high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armour/ S.M. Walley, *Advances in Applied Ceramics*, 2009. – V.109(8). – P. 446-466.

23 Elliott S. Silicon carbide ceramic armor/ S. Elliott. *Advanced materials & processes*, 2000. – V.10. – С.29-30.

24 Параносенков В.П. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В.П. Параносенков, А.А. Чикина, М.А. Андреев. – *Огнеупоры и техническая керамика*, 2006. – № 7. – С.37-40.

25 Костиков В.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы/ В.И. Костиков, А.Н. Варенков, – М.: Интермет инжиниринг, 2003. – 560 С.

26 Румянцев В.И. Квалиметрия микроструктуры реакционно-спеченного карбида кремния / В.И. Румянцев. – *Огнеупоры и техническая керамика*, 2007. – №12. – С.29-34.

27 Shigeyuki S. Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties/ S. Shigeyuki. – Academic Press, 2013. – 1258P.

28 Guo W. A new design for preparation of high performance recrystallized silicon carbide/ W. Guo et al. – *Ceramics International*, 2012. – V. 38(3). – P.2475-2481.

29 Li S. Tuning microstructures and separation behaviors of pure silicon carbide membranes/ S. Li, C. Wei, L. Zhou P. Wang, M. Li, Z. Xi. – *Ceramics International*, 2019. – V.45(15). – P.18788-18794.

30 Pat. EP 1741685 A1 МПК C04B35/573 Porous beta-SiC containing shaped ceramic body and method of making of it/ W. Lars et.al, Publ. 10.01.2007.

31 Пат. РФ 2688080 C2 F01N 3/00 Усовершенствованный каталитический фильтр сажи/ Г. Герд и др., Опубл.17.05.2019.

32 Raju K. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review/ K. Raju. – *Ceramics International*, 2016. – V.42. – P.17947-17962.

33 Guo W. Effect of SiO₂ content on the microstructure and consolidation mechanism of recrystallized silicon carbide/ W. Guo, H. Xiao, H. Lei, P. Gao, W. Xie, Q. Li. – *J of Ceram Proc Res*, 2011. – V.12(6). – P.682-687.

34 Кудрявцев П.Н. SU 170173 Способ изготовления трубчатых неметаллических нагревателей/ Патент SU 170173, опубликован 09.04.1965.

35 Битсан Д.Д. Карбидокремниевые нагревательные элементы/ Патент РФ 2344575, опубликован 20.01.2009.

36 Smith Z.G.The Fabrication of silicon carbide heating elements/ Smith Z.G.PhD Thesis. – Department of Civil Engineering, 1993. – 53P. Интернет ресурс: https://open.uct.ac.za/bitstream/handle/11427/21965/thesis_ebe_1992_smith_zoe_g.pdf?sequence=1&isAllowed=y

37 Большакова Н.В. Материалы для электротермических установок/ Н.В. Большакова, К.С. Борисанова, В.И. Бурцев и др. – Справочное пособие Под ред. М.Б. Гутмана М.: Энергоатомиздат, 1987. – С.296.

38 Пат. US 4108929 МКП C04B35/575 A Hot-pressed silicon carbide/ S. Prochazka, W.J. Dondalski, Publ. 22.08.1978.

39 Интернет ресурс: <https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com/products/hexoloy-sic-materials/grades/sp>

40 Alliegro R.A. Pressure-sintered silicon carbide / R.A. Alliegro, L.B. Coffin, J.R. Tinklepaugh. – J Amer Ceram Soc, 1956. – V. 39. – P.378-389.

41 Xu S. Reaction forming of silicon carbide ceramic using phenolic resin derived porous carbon preform/ S. Xu et.al. – Journal of the European Ceramic Society, 2009. – V.29. – P.2395-2402.

42 Современные торцовые уплотнения в химическом оборудовании/ Интернет ресурс – <http://www.anod.ru/page/sovremennye-torcovye-uplotnenia-v-himiceskom-oborudovanii>

43 Hozer L. Reaction-infiltrated, net-shape SiC composites/ L. Hozer et.al. – Materials Science and Engineering, 1995. – V.A195. – P.131-143.

44 Богза А. Оценка эксплуатационных свойств деталей пар трения текстильных машин из силицированных графитов/ А. Богза. – Текстильная промышленность, 2001. – № 2. – С.39-40.

45 Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник/ под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – С.191-193.

46 Силицированный графит/ Интернет ресурс – <http://niigrafit.ru/produktsiya/silitsirovannyu-grafit.php>

47 Железняк А.Ю. Промышленное освоение технологии производства перспективных марок графитов с повышенной плотностью/ А.Ю. Железняк, А.Н. Селезнев и др. – Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2000. – Т.XLVIII. – №5. – С.76-81.

48 Кошелев Ю.И. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития/ Ю.И. Кошелев, И.А, Н.Г.

Бардин, А.А. Швецов, О.Ю. Сорокин, Н.А. Макаров. – Техника и технология силикатов, 2017. – Т.24. – №3. – С.11-15.

49 Liu G. Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiCf/SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior. Review/ G. Liu et.al. – J of Adv Ceram, 2019. – V.8(1). – P.2226-4108.

50 Пат. РФ 2353486 С2 МПК В23К 20/02 Способ малодеформирующей диффузионной сварки элементов из спеченной неоксидной керамики и деталь из неоксидной керамики с бесшовным соединением/ Ф. Мешке и др. – Оpubл. 27.04.2016.

51 Mc Dermid J. R. Brazing of reaction-bonded silicon carbide and Inconel 600 with an iron-based alloy/ J. R. Mc Dermid, R.A.L. Drew. – J of Mat Sci, 1990. – V.25. – P.4804-4809.

52 Colombo P. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer/ P. Colombo. – J of Mat Sci, 1998. – V.33. – P.2405-2412.

53 Singh M. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed joints in reaction-bonded silicon carbide ceramics/ M. Singh. – J of Mat Sci, 1998. – V.33. – P.5781-5787.

54 Schmidt J. Potential applications for liquid silicon melt infiltrated (LSI) composites to the high-temperature Sulfur-Iodine (S-I) process/ J. Schmidt, UCB TH Report Series, доклад UCВТН-03-001 (2003). Интернет ресурс <https://fhr.nuc.berkeley.edu/references/ucb-th-report-series/>

55 Jung Y.-I. Microstructures of diffusion bonded SiC ceramics using Ti and Mo interlayers/ Y.-I. Jung, – Journal of Nuclear Materials, 2013. – V.441(1-3). – P. 510-513.

56 Han I.S. Development of the reaction-bonded Si/SiC ceramic tubes for high-temperature heat exchangers/ I.S. Han et.al. – Key Engineering Materials, 2005. – V. 287. – P.75-84.

57 Chinn R.E. Powder injection molding of silicon carbide: processing issues/ R.E. Chinn, K.H. Kate and S.V. Atre. – Metal Powder Repor, 2016. – V.71(6). – P.460-464.

58 Onbattuvelli V. Powder injection molding of SiC for thermal management/ V. Onbattuvelli. – Tecno1 Metal Mater Min, 2012. – V.9(2). – P.123-131.

59 Гришина О.И. Типы связующих материалов для литья порошков карбида кремния (обзор)/ О.И. Гришина. – Авиационные материалы и технологии, 2016. – Т.2(41). – С.22-29.

60 Chinn R.E. Kinetics of thermal dewaxing of injection-molded silicon carbide/ R.E. Chinn, R.K. Enneti, K.H. Kate, S.V. Atre. – Ceramic Engineering & Science, 2019. – V.1(2). – P. 85-91.

61 Chinn R.E. Green micro-machining and sintering of injection molded silicon carbide/ R.E. Chinn et.al. – Conference: Powder Met, 2015 At: San Diego, Интернет ресурс: https://www.researchgate.net/publication/309644492_

62 Attia U.M. A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique/ U.M. Attia, J.R. Alcock. – J of Micromech and Microeng, 2011. – V.21(4). – P.1-43.

63 Christian P.J. Fabrication of ceramic microscale structures/ P.J. Christian, A. Kenis. – J. Am Ceram Soc, 2007. – V. 90(9). – P. 2779-2783.

64 Krödel M.R. Short carbon-fiber reinforced ceramic-Cesic® for optomechanical applications/ M. Krödel, G.S. Kutter, M. Deyerler. – Proceedings of SPIE, 2002. – V. 4771.

65 Krödel M.R. HB-Cesic Composite for space optics and structures/ M.R. Krödel, Proc. of SPIE. – Vol. 6666. – P.1-10.

66 Besmann T.M. Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells/ T.M. Besmann. – J of The Electrochem Soc, 2000. – V.147 (11). – P. 4083-4086.

67 Raj. R. Fundamental research in structural ceramics for service near 2000°C/ R. Raj.– Journal of American Ceramic Society, 1993. – V.6(9). – P.2147-2174.

68 Ткаченко Л.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов/ Л.А. Ткаченко, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин. – Неорганические материалы, 2012. – Т.48, (3). – С. 261-271.

69 Лебедева Ю.Е. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / Ю.Е. Лебедева , Н.В. Попович, Л.А. Орлова. – Электронный научный журнал "Труды ВИАМ", 2013. – УДК 666.762.852:620.193.53.

70 Locke C.W. SiC Films and coatings: amorphous, polycrystalline, and single crystal forms/ C.W. Locke in Silicon carbide biotechnology 2nd Edition. – Elsevier, 2012. – P. 379.

71 Dhanaraja G. Epitaxial growth and characterization of silicon carbide films/ G. Dhanaraja, M. Dudleya, Y. Chena et.al. – J of Cr Growth, 2006. – V.287. – P.344-348.

72 Zhang W.G. CVD of SiC from methyltrichlorosilane. Part I: Deposition rates/ W.G. Zhang, K.J. Hüttinger. – Chem Vap Dep, 2001. – MV.7 – V.167-172.

73 Park K.-I. High temperature mechanical properties of CVD-SiC thin films/ K.-I. Park, J.-H. Kim, H.-K. Lee, D. K. Kim. – Modern Physics Letters B, 2009. – V. 23(31–32). – P. 3877-3886.

74 Powell J.A. Growth of high quality 6H-SiC epitaxial films on vicinal (0001) 6H-SiC wafers/ Powell J.A., Larkin D.J., Matus L.G. et.al. – Applied Physics Letters. –V.15. – P.1442-1444.

75 Landry C.C. MOCVD of Alumina-Silica oxidation resistant coatings on carbon fibers / C.C. Landry. – Carbon, 1995. – V.33. – P. 381-387.

76 Baklanova N.I. Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers/ N.I. Baklanova, T.M. Zima, A.I. Boronin, S.V. Kosheev et al. – Surf Coat Technol, 2006. – V.201. – P.2313-2319.

77 Han M.X. High-speed deposition of SiC thick film by halide precursor/ M.X. Han, W. Zhou, D.H. Zheng et.al. – Key Engineering Materials, 2014. – V.616. – P.37-42.

78 Károlya Z. Deposition of silicon carbide and nitride based coatings by atmospheric plasma spraying/ Z. Károlya, C. Bartha, I. Mohai, C. Balázs, I. E. Sajó, J. Szépvölgyi. – International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013. – V.10(1). – P.72-78 (2013).

79 Tului M. Silicon carbide based plasma sprayed coatings/ M. Tului, B. Giambi, S. Lionetti, G. Pulci, F. Sarasini, T.Valente. – Surface and Coatings Technology, 2012. – V. 207. – P. 182-189.

80 Development of SiC-composite feedstock for HVOF applications/ B Wielage, J.Wilden et. al. – published at the ITSC 2002. – интернет ресурс: https://www.gtv-mbh.com/_old/gtv-mbh-englisch/www.gtv-mbh.de/cms/upload/publikat/Wank/english/2002_05_eng.pdf

81 Key H.T. SiC Coatings deposited by RF magnetron sputtering/ H.T. Key – Engineering Materials, 2005. – V.28. – P.1309-1312.

82 Ordine A. Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels/ A. Ordine, C. Achete, O. Mattos et.al. – Surface and Coatings Technology, 2000. – V.133–134. – P. 583-588.

83 Gadiou R. The Synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process / R. Gadiou, S. Serverin, P. Gibot. – J Eur Ceram Soc, 2008. – V. 28. – P. 2265-2274.

84 Kerans R.J. Interface Design for oxidation-resistant ceramic composites/ R.J. Kerans, R.S. Hay, T.A. Parthasarathy et al. – Am Ceram Soc, 2002. –V.85. – P. 2599-2632.

85 Zhitomirsky I. Cathodic electrodeposition of ceramic coatings for oxidation protection of materials at elevated temperatures/ I. Zhitomirsky, A. Petric. – Can Metall Q, 2002. – V.41. – P. 497-506.

86 Земскова Л.А. Электрохимические методы концентрирования на электродах из углеродных волокнистых материалов/ Л.А. Земскова, И.В. Шевелева, В.Ю. Глущенко. – Хим технология, 2004. – Т.7. – С.6-11.

87 Daves W. Amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications/ W. Daves, A. Krauss, N. Behnel, V. Häublein et.al. – Thin Solid Films, 2011. – V.519(18). – P. 5892-5898.

88 Loboda J. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of a-SiC:H films from organosilicon precursors/ J. Loboda, J. A. Seifferly, and F.C. Dall. – Journal of Vacuum Science & Technology, 1994. – V.90(12). – P.90-96.

89 Dai P.Y. Fabrication of highly dense pure SiC ceramics via the HTPVT method / P.Y. Dai et.al. – Acta Materialia, 2011. – V.59. – P. 6257-6263.

90. Pascaud O. Silicon carbide coating by reactive pack cementation—Part II: Silicon monoxide/carbon reaction/ O. Pascaud, A. Derré. – *Chemical Vapor Deposition*, 2000. – V.6(1). – P.41-50.

91 Пат. РФ 2350580 С1, МПК С04В35/565. Способ защиты углеродосодержащих материалов карбидом кремния/ Е.Н. Каблов и др., Опубл. 27.03.2009.

92 Nakamura M. Synthesis of Ceramic bonded carbon using SiC-coated carbon particles and spark plasma sintering/ M. Nakamura, T. Tojo, Y. Miyamoto. – *Int J Appl Ceram Technol*, 2012. – V.9, (6). – P. 1076-1084.

93 Boisselier G. SiC coatings grown by liquid injection chemical vapor deposition using single source metal-organic precursors/ G. Boisselier, F. Maury, F. Schuster. – *Surface and Coatings Technology*, 2012. – V. 215. – P. 152-160.

94 Lessing P.A. Thermal cycling of siliconized-SiC at high temperatures/ P.A. Lessing, A.W. Erickson, D.C. Kunerth – *J of Mat Sci*, 2001. – V.36. – P.1389-1394.

95 Shikunov S.L. SiC-Based Composite Materials Obtained by Siliconizing Carbon Matrices/ S.L. Shikunov, V.N. Kurlov. – *Technical Physics*, 2017. – V.62(12). – P.1869-1876.

Шикунов С.Л. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц/ С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов. – *Журнал технической физики*. – 2017. – Т.87, №12. – С. 1871-1878.

96 Курлов В.Н., Ершов А.Е., Шикунов С.Л. Высокотемпературные композиционные материалы на основе карбида кремния для конструктивных применений / В.Н. Курлов, А.Е. Ершов, С.Л. Шикунов. – XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию чл.-корр. АН СССР А.В.

Степанова, 10-12 апреля 2018 г., Санкт-Петербург: сб. материалов. – СПб.: Изд-во ВВМ. – 2018. – С. 29.

97 Шикунов С.Л. Получение и использование новых карбидокремниевых материалов для различных применений/ С.Л. Шикунов, К.Н. Филонов, А.Е. Ершов, Н.В. Классен, В.Н. Курлов. – Материаловедение, 2012. – Т.5. – С. 28–35.

98 Roger J. Mechanisms and kinetics during reactive infiltration of molten silicon in porous graphite/ J. Roger, G. Chollon. – Ceramics International, 2019. – V.45. – P. 8690-8699.

99 Hofbauer P.J. Finite element modeling of reactive liquid silicon infiltration/ P.J. Hofbauer, F. Raether, E. Rädleinb. – Journal of the European Ceramic Society, 2020. – V.40(2). – P. 251-258.

100 Margiotta J. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure/ J. Margiotta, D. Zhang, D. Negle, C. Feeser. – Mat Res Soc, 2008. – V.23(5). – P. 1237-1248.

101 Глазов В.М. Объемные изменения при плавлении и нагреве расплавов кремния и германия/ В.М. Глазов, О.Д. Щеликов. – Теплофизика высоких температур, 2000. – Т.38(3). – С.429-436.

102 Пат. РФ 2573146 МПК C04B35/573 Композиция углеродной заготовки для получения SiC/C/Si керамики и способ получения SiC/C/Si изделий/ С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов, И.А. Шикунова, Опубл. 20.01.2016.

103 Шикунов С.Л. Новые подходы к получению керамических композиционных материалов и защитных покрытий на основе карбида кремния/ С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов. – Сборник «Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» Сборник материалов. – 2015. – С. 27-29.

104 Шикунов С.Л., Курлов В.Н., Ершов А.Е., Шикунова И. А. Сурмин Н.В., Тихомирова Е.В., Гришихин С.А., Тихонов Е.Г., Белякова Т.Б. Гребенка термопар для измерения поля температур газового потока// Патент России №160313. 2016. Бюл. №7.

105 Бубенков И.А. Влияние добавок углеродных нанотрубок на свойства силицированных графитов/ И.А. Бубенков, Кошелев, О.Ю. Сорокин, Н.И. Полушин, Н.Н. Степарева. – Цветные металлы, 2010. – Т.7. – с.70-72.

106 Заявка на получение патента на Изобретение №209134569 Композиция с углеродными нанотрубками для высокоплотной SiC/C/Si керамики и способ получения изделий из SiC/C/Si керамики/ С.Л. Шикунов, И.А. Шикунова, В.Н. Курлов, И.С. Петьков, приоритет от 28.10.19.

107 Favrea A. An original way to investigate the siliconizing of carbon materials/ A. Favrea, H. Fuzellierb, J. Suptil. – Ceramics International, 2003. – V.29. – P.235-243.

108 Shikunov S.L. Method of Calculating the Phase Composition of SiC–Si-C Materials Obtained by Silicon Infiltration of Carbon Matrices/ S.L. Shikunov, A.E. Ershov, V.N. Kurlov. – Technical Physic, 2017. – V.62(6). – P. 903-910.

Шикунов С.Л. Метод расчета фазового состава SiC-Si-C-материалов, получаемых силицированием углеродных матриц/ С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов. – Журнал технической физики. – 2017. – Т.87. – №6. – С. 888-895.

109 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1 / под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. – 996 С.

110 Шикунов С.Л. Новые подходы к получению керамических композиционных материалов и защитных покрытий на основе карбида кремния/ С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов. – Сборник «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» Научный редактор: В.Л. Кожевников. – 2016. – С. 338-340.

111 Шикунов С.Л. Новые подходы к получению керамических материалов и покрытий на основе карбида кремния// С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов. – Сборник «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния» Екатеринбург, 2015. – С. 19–30.

112 Филонов К.Н. Изделия из модифицированной карбидокремниевой керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками/ К.Н. Филонов, С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов, Н.П. Талакуев. - Горно-металлургическая промышленность, 2011. – Т.4(36). - С. 54-55.

113 Заявка на получение патента на Изобретение РФ №2019134104 Способ получения изделий из карбидокремниевой керамики/ С.Л. Шикунов, И.А. Шикунова, В.Н. Курлов, приоритет от 23.10.19.

114 Филонов К.Н. Изделия из модифицированной карбидокремниевой керамики/ К.Н. Филонов, С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, В.Н. Курлов, В.А. Науменко, Н.П. Талакуев. - MetalRussia/Металл, 2011. –Т.7-8. - С. 12-16.

115 Пат. СССР 170133 МПК H05B 3/14 Способ изготовления трубчатых неметаллических нагревателей/ П. Н. Кудрявцев, Б. И. Пол, Ю. П. Кудрявцев. – Оpubл. 09.04.1965.

116 Пат. РФ 2601049 МПК C23C 16/42 Способ нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния/ В.Н. Курлов, И.А. Шикунова, С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов. – Оpubл. 06.10.2016.

117 Liu R.J. Surface and interface characteristics of SiC coatings by chemical vapor deposition/ R.J. Liu, Ch.R. Zhang, X.Y. Liu, X.G. Zhou, Y.B. Cao. – J Mater Sci, 2005. – V. 40. – P. 2109-2111.

118 Пат. РФ 165789 МПК G01K 1/12 Высокотемпературный термозонд для измерений в газовом потоке/ В.Н. Курлов, И.А. Шикунова, С.Л. Шикунов, А.Е. Ершов, Оpubл. 14.10.2016.

119 Пат. РФ 160313 МПК G01K 1/12 Гребенка термопар для измерения поля температур газового потока/ С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов, А.Е. Ершов, И.А. Шикунова, Оpubл. 17.02.16

Приложение 1

SATURN
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

Публичное акционерное общество
 «Научно-производственное объединение «Сатурн»
 (ПАО «НПО «Сатурн»)
 пр. Ленина, 163, г. Рыбинск,
 Ярославская обл., Россия, 152903
 телефон: +7 (4855) 29-61-00 (для справок)
 факс: +7 (4855) 29-60-00
 E-mail: saturn@npo-saturn.ru
 www.npo-saturn.ru
 ОГРН 1027601106169
 ИНН 7610052644, КПП 761001001

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный конструктор
 ПАО «НПО «Сатурн», д.т.н.

Ю. Н. Шмотин

2016 г.



Дата 28.09.2016 Иск. № 4420/14-1

На №

АКТ

о внедрении в производство научных результатов
 диссертационной работы

Шикунова Сергея Леонидовича

**«Новые подходы к получению керамических материалов и покрытий на
 основе карбида кремния»**

Комиссия в составе:

- помощник генерального конструктора по научной работе и развитию персонала, кандидат технических наук Томилина Т.В.;
- начальник КО Камер сгорания и выходных устройств, Ташкинов В.А.;
- руководитель проекта службы главного конструктора, Гришихин С.А.

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Шикунова С.Л., выполненной в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) переданы для использования в инженерно-технической деятельности при испытаниях камер сгорания энергетических установок и газотурбинных двигателей.

В период 2013-2015 гг. ОАО «НПО «Сатурн» были использованы высокотемпературные термозонды и гребенки термопар из SiC-C-Si композита с газоплотным SiC покрытием для измерения температуры газового потока при стендовых испытаниях газотурбинных двигателей (ГТД). Данные изделия были получены в ИФТТ РАН с использованием технологий, являющихся результатом настоящей диссертационной работы С.Л. Шикунова.

Высокотемпературные термозонды и неохлаждаемые гребенки термопар были применены для стендовых измерений температуры газового потока в заднем мерном участке отсека камеры сгорания энергетической

установки большой мощности. Полученную конструкцию устанавливали в рабочее положение в просвете камеры сгорания.

Керамика на основе карбида кремния с нанесенным газоплотным карбидокремниевым покрытием работоспособна при повышенных рабочих температурах, по сравнению с промышленными жаропрочными никелевыми сплавами. Карбидокремниевое покрытие обеспечивает термоокислительную стойкость при сохранении целостности покрытия в условиях испытаний. В данной работе, применение SiC-C-Si керамики в качестве материала вставки и неохлаждаемых корпусов измерителей температуры газового потока, позволило увеличить диапазон измеряемых температур до 1750°C и позволило отказаться от системы охлаждения корпуса водой и достичь существенного уменьшения габаритов гребенки в просвете зоны измерения. Результирующее уменьшение габаритов гребенки термопар позволяет использовать стандартный фланец крепления приемника полного давления и обеспечивает взаимозаменяемость устройств контроля при испытаниях различных типов ГТД.

Помощник генерального конструктора
по научной работе и развитию персонала,
кандидат технических наук

Т.В. Томилина

Начальник КО КС и ВУ

В.А. Ташкинов

Руководитель проекта

С.А. Гришихин

Приложение 2



Россия, 142101, Московская обл.,
г.Подольск, ул.Плещеевская, 15 а
Тел.: (4967) 58-03-75, 58-03-74
Факс: (4967) 58-03-71, 58-03-73
http://www.podolskogneupor.ru
E-mail: info@podolskogneupor.ru

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ПОДОЛЬСКОГНЕУПОР»

ИНН 5036004008; КПП 503601001
Р/с 40702810940330100986
в ПАО «Сбербанк» г.Москва
К/с 30101810400000000225
БИК 044525225 ОКПО 00187046
ОГРН 1035007203582

№ _____
на № _____ от « ____ » _____



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
АО «Подольскогнеупор»
К.В. Ерохин

АКТ

использования в электропечах сопротивления нагревательных элементов из
модифицированной рекристаллизованной керамики на основе карбида кремния с
газоплотными защитными покрытиями

В период 2013-2016 гг. АО «Подольскогнеупор» для электропечей сопротивления были использованы нагревательные элементы из модифицированной рекристаллизованной карбидокремниевой керамики (SiC-Si, SiC-C-Si) с газоплотными покрытиями на основе карбида кремния. Данные изделия были получены в ИФТТ РАН с использованием методик, являющихся результатом диссертационной работы С.Л. Шикунова «Новые подходы к получению высокотемпературных карбидокремниевых керамических материалов и изделий из них», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Нагревательные элементы на основе модифицированной рекристаллизованной карбидокремниевой керамики с оптимизированным распределением электросопротивления по длине изделий обладают высокой химической и термоударной стойкостью. Для повышения термоокислительной стойкости и расширения диапазона рабочих температур использовались нагревательные элементы с защитным покрытием на основе карбида кремния.

Разработанные в ИФТТ РАН высокопрочные нагревательные элементы из модифицированной рекристаллизованной керамики на основе карбида кремния с дополнительным нанесением защитных газоплотных покрытий могут работать в условиях агрессивных сред при температурах до 1600°C и выдерживать многократное термоциклирование со скоростью до 1000°C в минуту, что открывает широкие перспективы их использования для ряда специальных применений.

