

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Кхин Маунг Сое

Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$, MgO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-MgO-SiO}_2$

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Лукин Е.С.

Москва – 2019 год

Оглавление

Введение.....	3
1. Обзор литературы.....	10
1.1. Основные сведения о карбидкремниевой керамике.....	10
1.2. Кристаллохимия карбида кремния (SiC).....	18
1.2.1. Карбида кремния.....	18
1.2.2. Плотность политипов SiC.....	22
1.3. Основные свойства карбидкремниевых керамических материалов.....	25
1.3.1. Радиационная стойкость карбидкремниевой керамики.....	26
1.3.2. Термостойкость SiC.....	27
1.3.3. Теплопроводность SiC.....	29
1.4. Особенности спекания карбида кремния.....	32
1.4.1. Горячее прессование керамических материалов.....	33
1.4.2. Искровое плазменное спекание.....	35
1.4.3. Основные закономерности спекания керамических материалов и факторы, на него влияющие.....	39
1.5. Жидкофазное спекание карбида кремния.....	43
1.6. Композиционные материалы на основе карбида кремния.....	47
Выводы по обзору литературы.....	51
2. Экспериментальная часть.....	53
2.1. Цель и направления исследований.....	53
2.2. Исходные материалы.....	56
2.3. Методы исследований.....	60
2.3.1. Дифференциально – термический метод анализа (ДТА).....	60
2.3.2. Качественный рентгенофазовый анализ (РФА).....	60
2.3.3. Определение керамических свойств образцов.....	61

2.3.4. Определение механической прочности образцов	61
2.3.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	62
2.3.6. Определение линейной усадки.....	62
2.3.7. Определение термической стойкости.....	62
2.3.8. Определение микротвердости.....	63
2.4. Изготовление порошков в добавок эвтектических составов в системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, подготовка шихты, изготовление и исследование структуры и свойств образцов керамики на основе SiC	64
2.5. Изготовление порошков добавок эвтектических составов в системе $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, подготовки шихты, изготовление и исследование структура и свойств образцов керамики на основе SiC	75
2.6. Изготовление порошков добавок в системе $Al_2O_3-(MgO)-SiC-MgO$, подготовка шихты, изготовление образцов и изучение уплотнения и упрочнения керамики в процессе обжига	83
2.7. Определение смачиваемости поверхности разработанных образцов композитов расплавом тарного стекла	85
2.8. Изготовление образцов керамических ножниц и элементов газовых горелок из композиционных материалов на основе SiC	88
Выводы.....	90
3. Список литературы	91

Введение

Актуальность темы исследования

Композиционные керамические материалы представляют собой большую группу материалов, изготавливаемых из оксидных и бескислородных соединений, которые очень широко применяются в самых разнообразных областях техники.

Широкое применение композиционных материалов обусловлено их высокими эксплуатационными свойствами: высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, теплопроводностью, разнообразными электрофизическими свойствами, термостойкостью, стойкостью к радиации и др.

Бескислородные соединения – карбиды, бориды, нитриды, силициды большой класс материалов, на основе которых разработаны композиционные и конструкционные керамические материалы широкого применения.

Карбид кремния отличается от других бескислородных соединений доступностью из-за его сравнительно низкой стоимости, низкой плотности, прекрасными физико–механическими и химическими свойствами, что позволяет использовать материалы на основе карбида кремния в самых разнообразных областях современной техники.

Отличительная особенность керамических материалов на основе карбида кремния состоит в многообразии технологических процессов получения изделий, что определяет их различные свойства.

Для изготовления изделий из карбида кремния используют порошки карбида кремния зелёные и чёрные, получаемые по методу Ачесона, основанного на взаимодействии диоксида кремния с углеродом при температурах более 2000°С. Для получения порошков SiC, необходимой дисперсности их подвергают измельчению в высокоэнергетических установках.

Изделия из карбида кремния изготавливают по различным технологиям: изделия из карбида кремния на глинистых связках, изделия из рекристаллизованного SiC, производимые из SiC высокой чистоты при температурах нагрева более 2200°C, когда упрочнение происходит за счет механизма испарение–конденсация, изделия, получаемые методом реакционного спекания путем взаимодействия углерода в составе шихты с расплавом или парами кремния с образованием вторичного карбида кремния и уплотнением изделий до нулевой открытой пористости, изделия, получаемые методом горячего прессования из высокодисперсных порошков SiC с небольшими добавками нанопорошков оксидов. В последние годы стали использовать для спекания композиций на основе карбида кремния искровое плазменное спекание.

Изделия из карбида кремния широко используют в разнообразных очень важных отраслях промышленности. Прекрасные свойства изделий из SiC делают их перспективными и надежными для применения в качестве деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущего инструмента, керамических подшипников, рабочих узлов насосов, форсунок и горелок, оснастки для обжига керамических изделий, химически стойких деталей трубопроводов, теплообменников, работающих в агрессивной среде, нагревателей различного зернового состава и размеров для получения в печах температур в пределах до 1400–1500°C в воздушной среде. Используются изделия из плотного карбида кремния в атомной энергетике благодаря его высокой стойкости к радиационным излучениям.

В последние годы для изготовления керамических изделий стали применять нанопорошки эвтектических составов оксидных систем. Такие добавки широко применяют для получения изделий из корундовой керамики при пониженной температуре спекания.

Нанопорошки эвтектик оксидных систем применяют также для изготовления изделий на основе карбида кремния, а также для покрытий на поверхности изделий из SiC для предотвращения их окисления при эксплуатации в воздушной среде.

Для спекания изделий до плотного состояния и обеспечения устойчивости к окислению при температурах до 1800–2000°C вводят нанодисперсные порошки оксидных добавок непосредственно в шихту. Причем порошки SiC используют микронной дисперсности, что обеспечивает спекание композиций до высокой плотности. Оксидные компоненты вводятся в количествах 20–40 % масс, что обеспечивает объемное экранирование частиц SiC от окисления, даже при температурах до 2000°C.

Таковыми компонентами являются нанопорошки алюмо-иттриевого граната, алюмо–магнезиальной шпинели, частично стабилизированного диоксида цоркрия.

Сочетание новых подходов к конструированию составов и технологии изготовления изделий на основе SiC позволили существенно расширить области их применения. Изделия на связке из алюмо-магнезиальной шпинели используется в качестве эффективного лёгкого броневое материала, а также для изделий аэрокосмического комплекса для изготовления сопел двигателей малой тяги.

Большинство видов изделий из SiC получают с применением дисперсных порошков SiC, дисперсных порошков добавок оксидных систем и методов термообработки, которые предусматривают применение высоких температур и специального оборудования. В основном это относится к получению плотных керамических материалов из SiC.

Керамику зернистого строения из SiC получают в основном используя в качестве связки глину или каолин, или вводят мелкую фракцию SiC, которая

окисляется с образованием дисперсного SiO_2 , скрепляющего зерна SiC получается керамики на кремнеземистой связки.

Применение в качестве связки для получения керамики зернистого строения из SiC эвтектических составов оксидных систем является интересным и актуальным.

Использование добавок эвтектических составов оксидных систем с различной температурой образования эвтектического расплава позволит изучить влияние этих добавок на величину температуры уплотнения и упрочнения и оценить прочность и термостойкость получаемых композитов. Эти исследования актуальны с точки зрения получения материалов зернистого строения на основе SiC при сравнительно низкой температуре обжига с сохранением высоких термо-механических свойств.

Цель работы

Цель настоящей работы заключалась в выявлении закономерностей взаимодействия зернистого карбида кремния с добавками эвтектических составов в оксидных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$, MgO--SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{--SiO}_2\text{--MgO}$, формирование микроструктуры и исследовании механических свойств композитных материалов на основе зернистого карбида кремния марки F120 с размером частиц 100 мкм, полученных методом спекания на воздухе при температурах 1200–1450°C.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи.

1. Выбор исходных материалов для синтеза нанодисперсных порошков используемых эвтектических добавок оксидных систем.
2. Изготовление нанопорошков добавок эвтектических систем, включающее: определение ППП исходных компонентов; смешение компонентов с учетом ППП в соответствии с составом эвтектики оксидных систем; синтез порошков добавок

при прокаливании смеси компонентов; измельчение порошков добавок до заданной дисперсности.

3. Выявление характера взаимодействия компонентов, закономерностей формирования микроструктуры и исследование механических свойств композитных керамических материалов на основе зернистого карбида кремния марки F120, с разным содержанием спекающих эвтектических добавок в оксидных системах:

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$, MgO--SiO_2 ,
 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{--SiO}_2\text{--MgO}$

4 Изучение влияния состава и микроструктуры на механические свойства композитных керамических материалов, полученных обжигом на воздухе

5. Изучение влияния концентрации эвтектических добавок на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства композитных керамических материалов основе зернистого порошка карбида кремния марки F120.

Научная новизна работы, посвященная разработке технологии композитов на основе зернистого карбида кремния с эвтектическими добавками оксидных систем, заключена в установлении конкретных параметров технологии:

1. Установлено, что действие добавок на уплотнение и упрочнение зависит от состава эвтектики, температуры образования расплава и его взаимодействия с поверхностью зерен карбида кремния.

2. Наиболее эффективными эвтектическими добавками являются добавки, содержащие оксид марганца. Даже при сравнительно небольшом количестве эвтектической добавки температура обжига, при которой имеет место интенсивное уплотнение, превышает температуру образования расплава всего на 50-100°C, образующейся эвтектический расплав по-видимому смачивает зерна карбида кремния, стягивая их в более плотную упаковку.

3. При введении в композит на основе зернистого карбида кремния добавок

дисперсного оксида алюминия и смеси, дисперсных SiC-MgO уплотнение и упрочнение при обжиге осуществляется за счет твердофазного и жидкофазного спекания оксида алюминия и образующегося эвтектического расплава в системе Al_2O_3 -MgO-SiO₂.

4. При определении смачивания расплавом тарного стекла, установлено отсутствие смачивания (угол $\Theta > 170^\circ$) на композите из зернистого карбида кремния с добавкой состава Al_2O_3 -MnO-SiO₂, является образование барьерного слоя на поверхности зерен SiC из алюмосиликата марганца и диоксида кремния.

5. Применение эвтектических добавок оксидных систем, содержащих оксиды алюминия, марганца, кремния, титана и магния в композитах на основе карбида кремния с размером зерен 100–120 мкм обеспечивает уплотнение при обжиге до пористости 4-7%, за счет образования жидкой фазы, а упрочнение прочность при изгибе 100 МПа за счет кристаллизации субмикронных фаз эвтектического расплава.

Практическая значимость работы:

1. Показана возможность изготовления зернистой керамики на основе карбида кремния с сравнительно низкой пористостью и достаточно высокой прочностью при введении в состав шихты нанодисперсных порошков эвтектических составов различных оксидных систем.

2. Полученные керамические материалы на основе SiC характеризуются высокой термостойкостью, прочностью и химической стойкостью, могут быть использованы для изготовления керамических ножниц для дозирования расплава стекла при центробежном формовании стеклотары и элементов газовых бытовых горелок.

Достоверность полученных результатов:

Достоверность полученных результатов работы обеспечивается применением современных технологических методов изготовления

нанодисперсных порошков используемых эвтектических составов оксидных систем, шихты и образцов и современных методов исследования микроструктуры, фазового состава и свойств.

На защиту выносятся:

- Выбор оксидных систем и эвтектических составов, в этих системах, применяемых в количестве добавок;
- Результаты свойств изготовленных порошков используемых эвтектических составов;
- Результаты определения свойств прессовок и обожженных образцов, изготовленных при выполнении работы;

Личный вклад соискателя:

Заключается в выборе исходных материалов для изготовления порошков добавок эвтектических составов оксидных систем, изготовление этих порошков и шихты, формование образцов, проведении обжигов, определении свойств и в определенной степени анализе полученных результатов.

Апробация результатов работы: Основные положения диссертация докладывались на международных и всероссийских научных конференциях (с опубликованием тезисов), в их числе: на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-2017); на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-2018); на конференции «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа: РИЦ БашГУ, 2018).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, дополнительные публикации – 2.

1. Обзор литературы

1.1. Основные сведения о карбидкремниевой керамике

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее широко используемых бескислородных керамических материалов для многих промышленных приложений. Ковалентный тип химической связи, направленные sp^3 – связи с длиной и конфигурацией, близкими к решетке алмаза, высокая энергия решетки приближают свойства карбида кремния к свойствам алмаза. Для карбида кремния характерны достаточно высокие твердость и модуль упругости, теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения и достаточно высокая стойкость к окислению. Полупроводниковые свойства карбида кремния делают керамические материалы на основе карбида кремния широко применяемые в различных областях техники [1, 2]. В таблице 1.1 приведены основные физические свойства SiC, характеризующие его как индивидуальное вещество в монокристаллическом состоянии [3].

Таблица 1.1 Физические свойства монокристаллов SiC

Свойство	Величина	T, K
Молекулярная масса	40,1	-
Содержание углерода: %(ат.)	50	-
%(по массе)	29,95	-
Плотность реннегновская $\gamma \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	3,210; 3,214; 3,211	300
Энтропия, Дж/(моль.к)	16,63; 1,55	298; 298
Теплоемкость $C_p \cdot 10^{-3}$, Дж/кг	0,668 ;0,665	300
Теплопроводность, Вт/(м.к)	400-500	293
Работа выхода электронов,эВ	4,6	300

Ширина запрещенной зоны, эВ	2,2-2,6; 3,30; 2,86	300
Температурный коэффициент	-5,8	295-700
Ширины запрещенной зоны, эВ/к	-3,3	300-700
Подвижность носителей тока, см ² /(В.С)	1000; 164	300
Удельное электрическое сопротивление, Ом.м	10 ⁵ ; 10 ¹⁴	300
Температурный коэффициент сопротивления, К ⁻¹	+0,264	1173-1773
Т.э.д.с., меВ/К	-70	300
Коэффициент изучения(при λ=9мкм)	0,94	-
Температура Дебая, К	1430; 1200	-
Температура сублимации(при 3,5 Мпа), К	2880-3100	-
Коэффициент термического расширения, К ⁻¹	3,8. 10 ⁻⁶ ; 5,12. 10 ⁻⁶	473; 300- 1300
Микротвердость, Гпа	20,9-28,9; 25,6-27,6	-
Модуль упругости	384-446	-

Благодаря хорошей коррозионной стойкости и высокой температуростойкости, карбид кремния является главным кандидатом, который используют для получения газотурбинных лопаток, жаропрочных сопел и других конструкционных материалов [4].

Самым дешевым и наиболее промышленно используемым методом синтеза порошка SiC является карботермическое восстановление SiO₂; процесс Ачесона [5].

Для синтеза SiC используют кварцевый песок и низкотемпературный нефтяной кокс, реакцию SiO₂-C проводят в печах с графитовыми нагревателями при температурах до 2300°C, что дает возможность получать высокочистый поликристаллический SiC [6, 7]. В зависимости от температуры возможны две

основные фазы: α -SiC, имеющий гексагональную кристаллическую структуру, является стабильной формой при повышенной температуре, выше 1700°C; β -SiC, имеющий кубическую структуру цинковой обманки, образуется при температуре ниже 1700°C.

Поэтому для получения высокоэффективной керамики из SiC было предложено несколько альтернативных методов для синтеза высокой чистоты и качества порошка. Среди этих, наиболее распространенными методами являются: метод физического переноса пара (PVT), химическое осаждение из паровой фазы (CVD), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (SHS), реакции, связанные с плазмой [8, 9]. В последние годы особое внимание уделяется синтезу наноразмерного порошка SiC. В частности, плазменные технологии используют для наномасштабного синтеза SiC. В литературе имеются примеры использования различных типов предшественников и источников плазмы [10, 11]. Порошок β -SiC синтезируют в RF-плазменных системах из разных типов прекурсоров кремний и CH₄ [12, 13], трихлорметилсилан [14], монооксид кремния и метан [15], хлорсилан и метан [16], органосиланы [17] и грубый порошок SiC [18]. Для получения SiC и другой технической керамики используют вторичное сырье, например, рисовую шелуху [19, 20-21]. Применяют плазменную технику для синтеза порошка SiC с использованием недорогого диоксида кремния и углеродистого остатка пиролиза шин в качестве исходных материалов [22]. Реакция между низкотратным диоксидом кремния и порошком источника углерода происходит с образованием субмикронного порошка, который в основном кристаллизуется в β -фазе.

В этой работе проводились спекание и оценку свойств спеченного SiC. Жидкофазный процесс спекания на порошках SiC проводили с использованием оксида иттрия и оксида алюминия в качестве спекающих добавок при температуре 1925 °C в сутке. Прочность при изгибе образцов 500 МПа.

Ковалентный тип химической связи карбида кремния (SiC) далее его трудно уплотнительными без спекающих добавок. Уплотнение возможно за счет твердофазного спекания с использованием элементарного бора и углерода, что значительно улучшает спекание за счет образования твердых растворов SiC [23].

Материалы с высокой прочностью обычно имеют мелкозернистую равноосную микроструктуру, тогда как материалы с высокой вязкостью разрушения состоят из более крупных, вытянутых зерен [24, 25]. Стекловидная фаза распределяется по граница зерен керамики SiC после жидкофазного спекания, прочность определяется степенью кристалличности спеченного карбида кремния жидкой фаз [26].

Для оптимизации высокотемпературных свойств используют исследованы несколько направлений: (1) формирование жидкой фазы, которая может образовывать кристаллическую фазу во время уплотнения [27, 28], (например, одновременное добавление Al_2O_3 и Al_4C_3 приводит к переходной жидкой фазе в результате эвтектики $Al_2O_3-Al_4O_4C$ или $Al_2O_3-Al_2OC$ во время спекания и образует Al_2OC в аргоне или AlN в газообразном азоте) [29]; (2) кристаллизация межзеренной стекловидной фазы путем термической обработки с повторным циклом [30]; (3) уменьшение общего содержания добавки коллоидной дисперсности [31]; и (4) использование спекающих добавок, таких как AlN и Y_2O_3 [32].

Одной из возможностей улучшения высокотемпературных свойств является использование добавок, которые могут быть растворены в решетке SiC (образование твердого раствора). Показано, что AlN и алюминий образуют твердый раствор с SiC [33, 34]. AlN растворяется в 4Н и 6Н поли типах, а также в 2Н [35, 36]. AlN и редкоземельно-оксидная добавка являются хорошей комбинацией для новой системы, добавок и Nader et Al. Исследованы аддитивные добавки $AlN-Y_2O_3$ [37-38]. Прочность на изгиб материала, спеченного с AlN и

Y_2O_3 , составляет 524 МПа при температуре от 1000 и 377 МПа при 1400°C на воздухе [39]. В данном случае в качестве спекающей добавки использовала система $AlN-Er_2O_3$, исследована микроструктура и высокотемпературная прочность керамики.

Изделие возможностей уплотнения SiC показали, что спекание карбида кремния может быть достигнуто при жидкофазном формировании структуры с добавками Al_2O_3 [40] и $Al_2O_3 + Y_2O_3$ (или редкоземельных оксидов) [41, 42]. Это позволяет снизить температуру спекания (до 1850°C) и достигать полного уплотнения. Большинство таких спеченных материалов имеют равнооснованную мелкозернистую микроструктуру со вторичными фазами, расположенными в тройных стыках зерен SiC [43, 44].

В равновесных условиях SiC – стехиометрическое соединение, но отношение Si/C может колебаться в зависимости от аллотропных форм карбида кремния. Карбид кремния (SiC) может кристаллизоваться в двух аллотропных формах - β - SiC и α - SiC . Кристаллы β - SiC имеют кубическое строение с алмазоподобной решеткой сфалерита, а α - SiC имеет гексагональную или ромбоэдрическую решетку.

Карбид кремния имеет большое число кристаллических политипов, включающих число, соответствующее числу слоев в элементарной ячейки кристаллической решетки. Термин политипизм дан карбиду кремния как соединению, обладающему специальным типом полиморфизма, при котором различные формы SiC близки друг к другу. Карбид кремния кристаллизуется по законам плотной шаровой упаковки атомов. Кристаллы SiC обладают алмазоподобными кристаллическими решетками, в которых каждый атом Si находится внутри тетраэдра из атомов C и наоборот, т.е. решетка образована из слоев тетраэдров SiC_4 и CSi_4 . На рис.1.1а показано ковалентно-связанные структуры Si и C с расстоянием связи между атомами 1,89 ангстрем.

Поли типы SiC отличаются друг от друга числом слоев одинаково ориентированных тетраэдров в пачке таких слоев. В разных слоях основания тетраэдров могут быть параллельны и непараллельны друг другу. Если каждый второй тетраэдрический слой параллелен предшествующему слою, то получается кубическая структура β - SiC (рис.1.1б). Если каждый второй слой антипараллелен предыдущему, то получается гексагональный тип α - SiC (рис.1.1в).

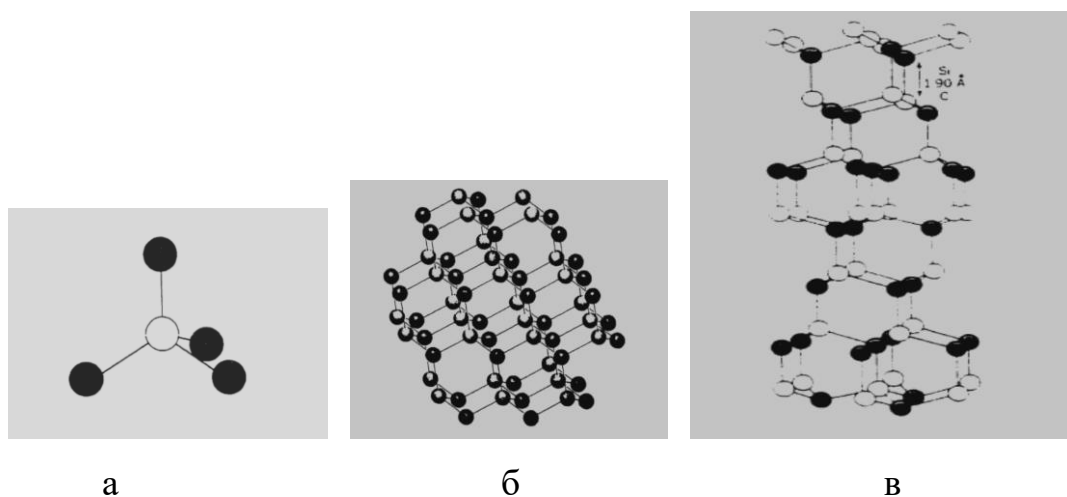


Рис.1.1. а – фрагмент структуры тетраэдра SiC; б – кубический β - SiC (3C); в – гексагональный α - SiC (6H). Белые атомы Si, черные атомы C.

Наиболее распространёнными политипами SiC являются 3C, 4H, 6H, 15R и 9T. Кубический политип 3C образуется при температурах выше 1400 °C и называется бета – карбид кремния, или β -SiC. При температурах выше 2200 °C образуются гексагональные политипы, главным образом, 6H, называется альфа–карбид кремния, или α -SiC [45]. Для идентификации полученного SiC и количественного соотношения политипов в полученной керамике используют рентгеноструктурный анализ [46].

Сырьевыми компонентами для производства изделий из SiC являются: графит или другие углеродные материалы в виде порошков или заготовок, синтетические углеродсодержащие смолы, элементарный кремний или газообразный кремний, порошкообразный карбид кремния, карбидокремниевые

волокна, в виде добавок применяют бор или его соединения, оксиды алюминия, иттрия, лантана и т.д. В последние годы с целью получения повышенных характеристик получаемых материалов используют наночастицы отдельных компонентов. При получении SiC обычно применяют термические процессы в газовых средах, а также процессы спекания под давлением [47, 48].

Основные физико – механические свойства керамики на основе SiC приведены в табл. 1.2 [49,50].

Таблица 1.2. Физико–механические свойства керамики из карбида кремния

Характеристика	Материал	
	Твердофазноспекшийся карбид кремния	Жидкофазноспекшийся карбид кремния
Средняя плотность, г/см ³	3,12–3,17	3,21–3,25
Предел прочности при изгибе, МПа	350–450	500–550
Твердость по Викерсу, ГПа	23–29	22–26
Трещиностойкость, МПа. М ^{1/2}	3–4	4–5
Термическое расширение, 10 ⁻⁶ . К ⁻¹	4–4,5	5–5,5
теплопроводность, Вт/м°К	90–130	70–90

SiC получают по способу Ачесона, основанному на восстановлении SiO₂ углеродом в электрических керновых печах сопротивления при 2200 – 2300°C. Образующиеся поликристаллические сростки дробят, рассеивают, а полученные порошки, состоящие из α-SiC, используют в качестве абразивов, для изготовления электронагревателей, огнеупоров и конструкционной керамики [51]. Промышленность выпускает два вида карбида кремния – зеленый и черный. Зеленый карбид кремния является более чистым, чем черный [52].

К настоящему времени открыто более 200 кристаллических форм SiC. Основные структурные отличия политипов определяются порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении кристаллографической оси Z, типом примитивной элементарной ячейки, а также степенью гексагональности [53].

Технологии получения карбидкремниевой керамики – В настоящее время основная номенклатура изделий из SiC производится по нескольким технологиям [54, 55].

В основе технологии СГ лежит пропитка графитовой заготовки кремнием (в виде расплава кремния или его паров) [56]. В результате взаимодействия с кремнием при температуре порядка 1600 °С, большая часть графита образует α-SiC, однако в составе остаются как не прореагировавший графит, так и свободный кремний. Полученный материал имеет плотность от 2,2 до 2,8 г/см³ [57, 58], хотя силицированием из газовой фазы можно добиться более высокой плотности [59].

В основе технологии самосвязанного карбида кремния (СКК) лежит горячее (2000–2200°C) спекание под давлением порошка карбида кремния, с небольшим количеством добавок (как правило, бор или борсодержащих соединений). В результате образуется керамический материал, содержащий до 98–99% α-SiC, с плотностью, близкой к теоретической (от 3,1 до 3,2 г/см³), с чрезвычайно

высокими физико-механическими свойствами и высокой химической стойкостью. Изделия из СКК, имеют высокую стоимость и применяются в агрессивных средах, при экстремальных условиях службы [60, 61].

Сравнение микроструктуры материалов, получаемых по всем четырем технологиям, приведено на рисунке 1.2.

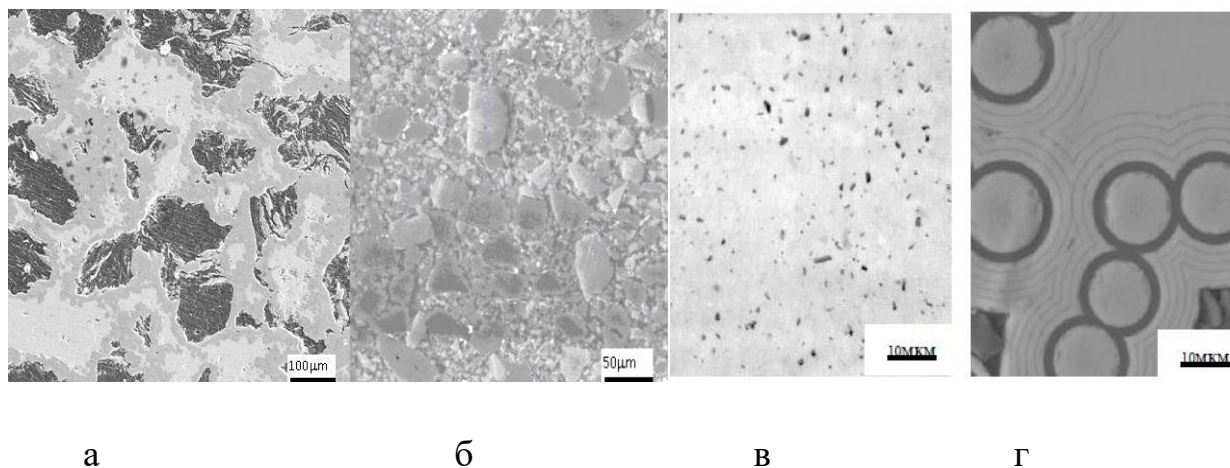


Рис. 1.2 – Фотографии микроструктуры шлифов SiC материалов:

а – графит марки СГТ;

б – образец SiC- керамики, полученной по технологии РСКК;

в - образец SiC- керамики, полученной по технологии СКК (Hexoloy);

г – SiCf/SiC композит (технология NITE).

полученные совместным прессованием порошков кремния и углеродного материала [62].

1.2. Кристаллохимия карбида кремния (SiC)

1.2.1. Карбида кремния

Политипы имеют немаловажное значение в формировании микроструктуры. Так, например, изучено влияние исходных порошков β -SiC и α -SiC модификаций

на микроструктуру SiC, полученного жидкофазным спеканием. При использовании в качестве исходного порошка α -SiC спекшаяся керамика состояла из гексагональных пластинчатых зерн со средним отношением длины к диаметру 1,4; в то время как применение порошка β -SiC приводит фазовому переходу $\beta \rightarrow \alpha$, который приводит к существенному укрупнению пластинчатых зерен SiC, где отношение длины к диаметру составляет 3,8. На основе этих исследований и проведенных микроскопических исследований предложена модель роста зерен SiC с высоким отношением длины к диаметру. В этих исследованиях в качестве исходных порошков карбида кремния использовали β -SiC и α -SiC со средним размером частиц 0,5 и 0,6 мкм, соответственно. Исследовали две партии порошков, 73,86 масс.% SiC (β или α). В качестве добавок применяли Al_2O_3 , Y_2O_3 или $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$. Обжиг проводили при $1950^\circ C$ от 0,5 до 7,0 ч в атмосфере аргона. При жидкофазном спекании получены образцы более высокой плотности и при температурах более низких ($1850 - 1900^\circ C$), чем при твердофазном спекании. В данном случае керамики из SiC показывает ряд исключительных механических свойств - высокую прочность и низкую истираемость. Ползучесть и устойчивость к окислению карбида кремния, полученного жидкофазным спеканием, становятся сопоставимы с твердофазноспеченной керамикой до температуры $1300^\circ C$, что дает возможность использовать ее в качестве высокотемпературного конструкционного материала[63].

В ходе исследований, проведенных в [64], фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ не происходило при выдержке менее 1 ч.; микроструктура представлена равноосными зернами. На рис. 1.3 приведены фотографии микроструктуры спекшихся образцов на основе α -SiC и β -SiC. Морфология зерна SiC представлена шестиугольными пластинами. Пластины на рис. 1.3 (б) имеют более высокое соотношение сторон по сравнению с теми, что на рис.1.3 (а). При использовании в качестве исходного порошка β -SiC происходил фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, и

образовывалась микроструктура, характеризующаяся вытянутыми пластинчатыми кристаллами.

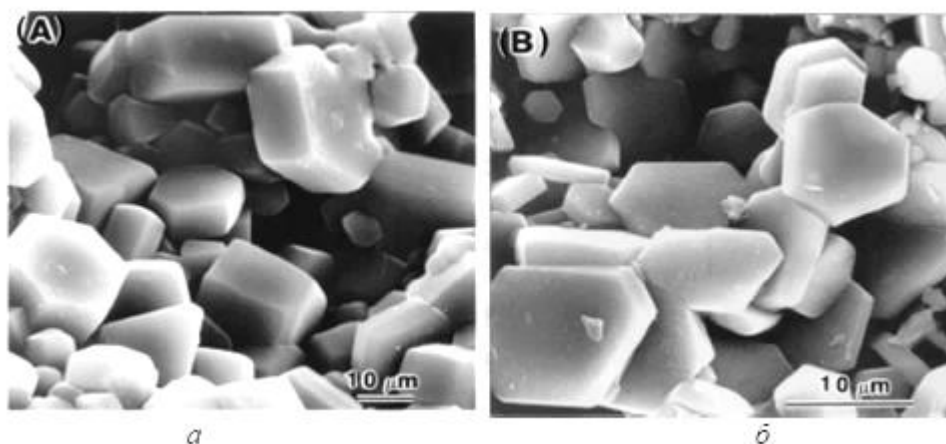


Рис. 1.3. Фотографии микроструктуры SiC, полученного жидкофазным спеканием, с различным исходным порошком: *a* – α -SiC; *b* – β -SiC

На рис.1.3 представлены фотографии микроструктуры карбида кремния, обожженного при 1950°C (исходный порошок – β -SiC). Образец при термообработке в течение 0,5 ч имел равноосные зерна ($L/D = 1,3$) с 50 % переходом β -SiC \rightarrow α -SiC. По мере протекания процесса соотношение длины к диаметру возрастало, также увеличивалось процентное содержание α -SiC. В течение 5,5 ч происходил полный переход β -SiC \rightarrow α -SiC. Полученные результаты наглядно показывают, что фазовое превращение β -SiC \rightarrow α -SiC оказывает положительный эффект на рост зерен SiC.

Аналогичный пример влияния модификации исходного порошка на фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ рассмотрен в статье [65]. В качестве добавок использовали Y_2O_3 и AlN, обжиг проводили в атмосфере аргона и азота. В случае, когда порошок состоял только из чистой β -SiC модификации, переход не происходил при наличии в системе 10,34 масс.% Y_2O_3 и 2,95 масс.% AlN. Материал имеет однородную микроструктуру с равноосными зёрнами. Микроструктура с

удлиненными зернами получена из порошков SiC с соотношением $\alpha/\beta > 1:9$, когда имеет место фазовая трансформация. Очевидно, для протекания $\beta \rightarrow \alpha$ перехода в качестве «затравки» необходимо наличие в системе некоторого количества α -SiC.

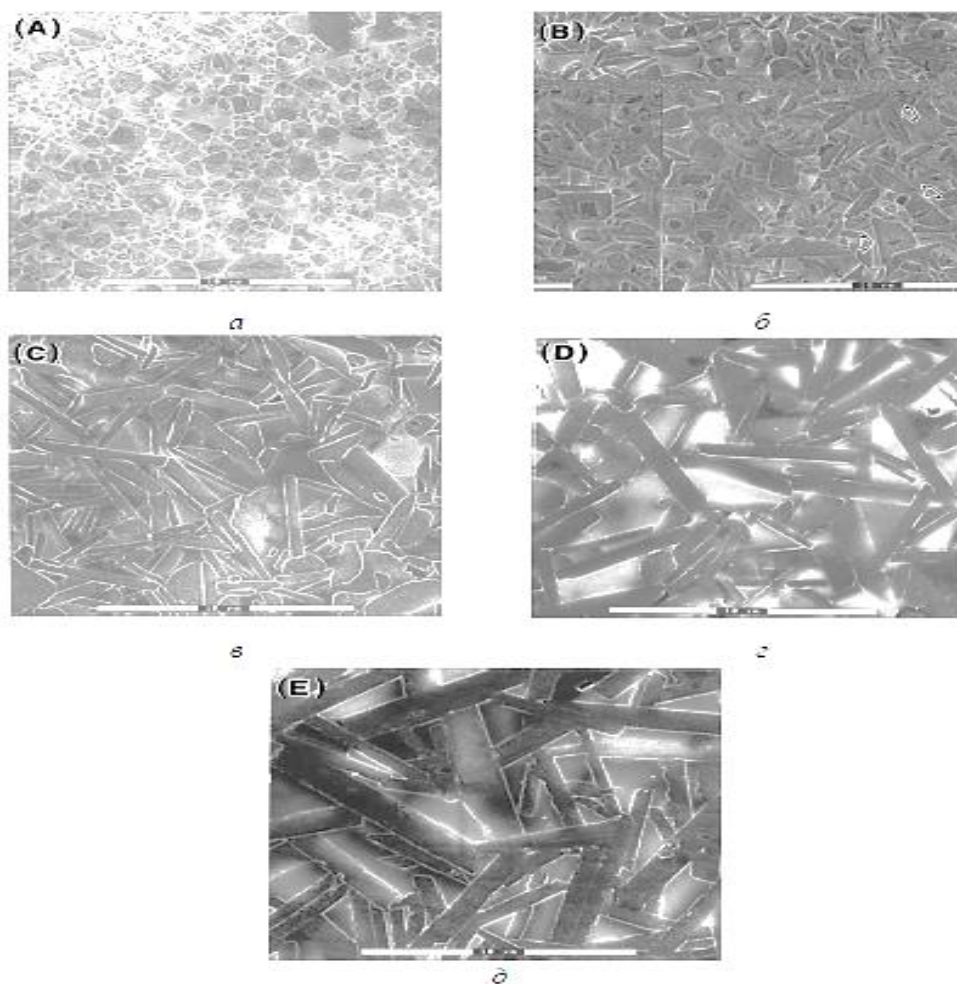


Рис. 1.4. Фотографии микроструктуры SiC, обожженного при 1950°C (исходный порошок β -SiC) через определенные промежутки времени: *a* – 0,5; *б* – 1; *в* – 3; *г* – 5; и *д* – 7 ч

Размер и форма зерен оказывают решающее влияние на механические свойства. Прочность керамики с пластинчатыми зернами \sim в 2 раза выше, чем у материала с равноосными зернами.

Таким образом, карбид кремния обладает большим количеством структурных политипов. Атомы кремния и углерода пребывают в состоянии sp^3 -гибридизации. Но, несмотря на то, что для решетки характерен одинаковый ближний порядок (атомы кремния имеют связи только с атомами углерода и наоборот), дальний порядок может отличаться, что и приводит к политипизму [66]. Эти различия принимают периодичный характер и определяют образованный политип. Структурные различия отражаются на всех свойствах, в частности температурных, электрофизических и др. Это делает тот или иной политип предпочтительным для различных практических применений.

Существует более 200 политипов SiC [67]. Во многих работах показано, что тип политипа в основном зависит от ориентации зерен. В течение долгого времени, это явление объясняли различием поверхностных энергий Si и C [63], которые существенно влияли на формирование различных политипов.

Существуют следующие политипы карбида кремния: 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 10H, 14H, 15R, 19R, 20H, 21H и 24R, где (C), (H) и (R) это соответственно кубические, шестиугольные и ромбоэдрические кристаллографические категории. 3C– SiC или β – SiC , имеют кристаллическую структуру типа алмаза, где Si и C занимают позиции как в кубической решетке такого типа. Гексагональные модификации nH – SiC и ромбоэдрические nR – SiC , называют α – SiC , бислои nSi – C , состоящие из слоев C и Si примитивной элементарной ячейки [68].

1.2.2. Плотность политипов SiC

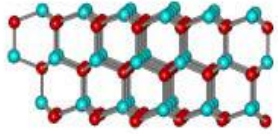

Экспериментальные измерения плотности SiC [69,70] показали значения в диапазоне от 3,166 до 3,249 г/см³ в зависимости от политипа. Значения более показаны в таблице 1.3.

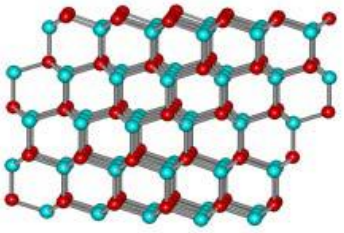
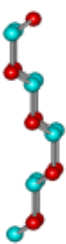
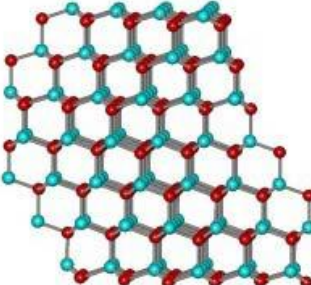
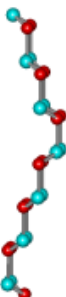
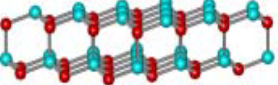

Таблица 1.3 – Плотность политипов SiC

Плотность, г/см ³	Политип	Температура, °С	Источник
3,214	2Н	20	[71]
3,166	3С	27	[70]
3,21427	3С	27	[69]
3,210	3С	27	[72]
3,211	6Н	27	[72]
3,248787	6Н	27	[69]

Поли типы карбида кремния можно рассмотреть и как дефект решетки, которые определяют его важные свойства, такие как электро- и теплофизические, механические. В зависимости от вида поли типа меняется и степень проявления того или иного свойства. Такие структурные особенности SiC могут влиять на степень спекания, стабильность свойств и фазового состава в широком интервале температур. Классификация поли типов карбида кремния приведена в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Классификация поли типов карбида кремния

Тип кристаллической решетки	Вид решетки	Образ кода структуры кристалла	Степень гексагональности
2Н			100 %

4H			50 %
6H			33,3 %
15R	-	-	40 %
3C			0 %

Политипные превращения в SiC идут в различных термодинамических условиях – при нагревании в различных средах и в присутствии примесей, растворяющихся в решетке SiC, при различных механических нагрузках (изгиб, давление индентора и т.п.) [73].

Установлено, что примеси алюминия и бора, вводимые как в элементном виде, так и в виде соединений (Al_2O_3 , B_4C , BN), стимулируют переходы $3C \rightarrow 6H \rightarrow 4H$ и $3C \rightarrow 4H$, при этом эти примеси стабилизируют 4H-политип [74,75, 76]. По данным [77] алюминий и бор растворяются в решетке SiC с образованием твердых растворов замещения. Действие примесей наиболее эффективно в сочетании с добавкой углерода, что авторы работы [78] объясняют очисткой поверхности кристаллов SiC от кислородной пленки и увеличением концентрации вакансий.

Монополитипные кристаллы могут формироваться только при длительном отжиге (например, переход 6H→3C). По данным [79] азот стабилизирует 3C-фазу SiC. Установлено, что при внедрении алюминия в эпитаксиальные слои 6H SiC происходит переход 6H→3C при температуре 1673 К [80], предполагается, что этот переход реализуется через разупорядоченное состояние SiC.

1.3. Основные свойства карбидкремниевых керамических материалов

В зависимости от области применения свойства современных карбидкремниевых материалов характеризуются различными показателями, которые могут сильно изменяться в зависимости от технологии изделий. Радиационная стабильность рассматривается, главным образом, в плоскости возможного использования SiC в реакторах на быстрых нейтронах, а так же в связи с проблемой обеспечения работоспособности электроники на основе SiC в условиях жёсткого облучения. Результаты исследований радиационной стабильности SiC анализируются в разделе 1.3.1 настоящей работы.

Современные карбидкремниевые материалы, предназначенные для широкого промышленного применения, обычно характеризуются плотностью, пористостью, а также комплексом физико–механических свойств (модуль упругости, прочность при сжатии, изгибе и разрыве). В ряде случаев определяют коэффициент Пуассона, параметры распределения Вейбулла, определяющие однородность материала. Среди теплофизических характеристик определяют коэффициент термического линейного расширения (КТЛР), теплопроводность и удельную теплоёмкость [81, 82].

В литературе [83,84] содержится значительное число сведений о свойствах карбидокремниевой керамики. По многочисленным данным плотность известных материалов варьируется в пределах от 2,10 до 3,15 г/см³, динамический модуль упругости от 95 до 430 ГПа, прочность при сжатии от 120 до 4200 МПа, прочности

при изгибе от 70 до 410 МПа, КТЛР, измеренный при комнатной температуре, от 2,2 до $4,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Коэффициент теплопроводности составляет от 110 до 170 Вт/м.К при 300 К.

Для применения в условиях высоких температур физико-механические и теплофизические свойства карбидкремниевой керамики определяют в диапазоне температур 20-1500°C. При применении в газовых средах определяют газопроницаемость, при применении в изделиях антифрикционного назначения – коэффициент трения, а также износ в стандартных условиях испытания [85].

Химическую устойчивость по отношению к кислороду, водяному пару или химическим реагентам характеризуют количеством прореагировавшего материала в единицу времени при конкретных условиях.

1.3.1. Радиационная стойкость карбидкремниевой керамики

Повышение надежности работы атомных электростанций и устройств космической техники требует использования радиационно–стойких материалов. В связи с этим в последнее годы опубликовано большое количество работ, посвящённых использованию карбидокремниевых материалов в качестве радиационно–стойкого конструкционного материала, в частности для создания оболочек ТВЭЛ и систем охлаждения перспективных реакторов [86, 87].

Известно, что радиационная стойкость неорганических веществ в первую очередь зависит от типа химической связи. Карбид кремния с его ковалентными связями имеет пороговую энергию дефектообразования не менее 25–35 эВ [88], другие данные указывают на более высокие значения этого параметра – до 100 эВ [89].

Кроме энергии связи, радиационная стойкость материала зависит от его структуры. Плотные структуры с высокой симметрией наиболее устойчивы к

воздействию радиации, что характерно для карбида кремния, имеющего плотную кубическую или гексагональную кристаллическую решётку [90].

Для поликристаллических, керамических и композиционных материалов особое значение приобретают такие факторы, как фазовый состав, анизотропия на микро-макроуровне, размеры зерна и однородность структуры [91]. Разнонаправленные размерные изменения, вызванные наличием воздействием радиационного изделия, как на микро, так и на макроуровне, может приводить к значительному изменению структуры и свойств материала [92].

Большинство проведённых работ были направлены на исследования эффектов, связанных с нейтронным облучением карбида кремния до 40 сна, при температурах 300, 650 и 800 °С [93]. На образцах керамики на основе SiC, прошедших облучение, были определены такие характеристики как размерные изменения, плотность, теплопроводность, удельная теплоёмкость, прочность и модуль упругости, а также электропроводность. Исследования показали, что наблюдаются лишь незначительные изменения основных свойств карбидкремниевых образцов под действием облучения при вышеупомянутых условиях. Например, максимальные изменения плотности не превышают 2,5 % [86]. Облучение при 300 °С не вызывает никаких изменений предела прочности при изгибе. Лишь незначительные изменения прочности наблюдаются после облучения при 650 °С [93].

1.3.2. Термостойкость SiC

Карбид кремния, как и все другие поликристаллические керамические материалы, относится к хрупким материалам, поэтому к нему можно применить все закономерности, связанные с поведением керамики при воздействии термических напряжений, возникающих при переменных температурах.

Основные свойства, определяющие сопротивление материалов термическим и термоударным нагрузкам, являются прочность, модуль упругости, коэффициент термического расширения, теплопроводность и температуропроводность.

Изучение термостойкости многих керамических материалов показывает, что повышение механической прочности, снижение модуля упругости, коэффициента термического расширения, повышение теплопроводности всегда способствуют повышению термостойкости керамических материалов.

Карбид кремния характеризуется высокой теплопроводностью, достигающей у изделий на основе SiC величины в пределах 50–150 Вт/м.°К, сравнительно невысоким коэффициентом термического расширения $(4,5–5) \cdot 10^{-6}$ 1/К. Эти свойства во многом определяют высокую термостойкость керамических изделий из карбида кремния [94].

Керамические изделия, состоящие из оксида алюминия– 20–79,5% карбида кремния– 20-75 и добавки, упрочняющей изделия при обжиге, характеризуются пористостью 30-40 %, прочностью при изгибе до 80 МПа и практически неограниченной термостойкостью до 1200°С. Этот материал называется Текор [95]. Материал Текор использовали для изготовления тиглей для спекания стеклянных шариков с конфигурацией небольшой колбы, которые применяли в качестве фильтров для воды в бытовых условиях.

При обжиге тиглей с стеклянными шариками температура нагрева, составляла до 850°С и время нагрева 2 часа, затем резкое охлаждение. Тигли из указанного материала выдерживали до 1500 циклов.

Следует отметить, что во всех случаях введения в состав шихты керамических изделий карбида кремния с размером зерен $\sim 100–200$ мкм, которые достаточно устойчивы к окислению до 1500°С, существенно повышают термическую стойкость.

Керамические изделия, содержащие SiC более 50%, выдерживают мгновенный нагрев до 1500°C [96].

1.3.3. Теплопроводность SiC

Это свойство во многом определяет работоспособность карбидокремниевых материалов в условиях воздействия высоких температур.

Тепло в карбиде кремния переносится преимущественно фононами.

Теплопроводность (λ) монокристаллов SiC приближается к теплопроводности алмаза, кремния и других ковалентных кристаллов.

Теплопроводность керамики на основе SiC зависит от многих факторов - от величины пористости, от содержания остаточного углерода и кремния, от температуры.

Пористость всегда существенно влияет на величину теплопроводности для всех керамических материалов, в том числе на материалы из SiC. Теплопроводность плотных материалов из SiC имеет высокие значения λ , достигая 120-150 Вт/м.К. С повышением пористости теплопроводность существенно снижается, но все-таки остается при 20-30 % пористости на уровне 40-50 Вт/м.К. При наличии достаточного углерода теплопроводность керамики повышается, а при наличии свободного кремния снижается.

С повышением температуры теплопроводность плотных материалов из SiC резко падает до 1000 °С, примерно до 50 Вт/м.К, теплопроводность пористых материалов с повышением температуры изменяется незначительно.

Уровень теплопроводности поликристаллических материалов на основе карбида кремния зависят от содержания основной фазы, а также от характера ее распределения, пористости, природы и количества других фазовых составляющих [3].

Таблица 1.5 Приведены значения теплопроводности карбидокремниевых материалов

Материал(SiC)	Фазовый состав,%	Пористость	Теплопроводность, Вт/(м.к)
Монокристал	>99,0 SiO	0	490(300)-90(1200)
Самосвязанный	85,0-95,0 SiC; 5,0-15,0 Si	1,0-1,5	81,0(400)-41,2(1000)
Кристаллизованный	>99,0 SiC	15-18	27(800)-20(1700)
На нитридокремниевой связке	76,7-85,0 SiC; 15,0-23,0 Si ₃ N ₄	15-21	16,5(500)-8,5(1300)
На глиноземистой связке	68,0 SiC; 22,2 SiO ₂ ; 6,4 Al ₂ O ₃	17-18	13,6(500)-7,0 (1300)
На кремнеземистой связке	83,9-88,5 SiC;5,8-11,3 SiO ₂	18-20	8,5(500)-7,2(1300)

Карбид кремния является одним из самых теплопроводных карбидов, т.к. его атомная масса близка к атомной массе углерода.

С повышением содержания примесей в монокристаллах теплопроводность SiC падает, причем различие в величинах λ в зависимости от типа и концентрации примесей может достигать 10–20 раз.

В таблице 1.6 Теплопроводность монокристалла карбида кремния.

Таблица 1.6

Температура, к	50	200	150	200	300	500	1000	1200
Теплопроводность Вт/(м.град)	5100	2800	1500	950	490	140	110	90

На рис. 1.5 приведены зависимости коэффициента теплопроводности от температуры для различных видов карбидкремниевых материалов [97].

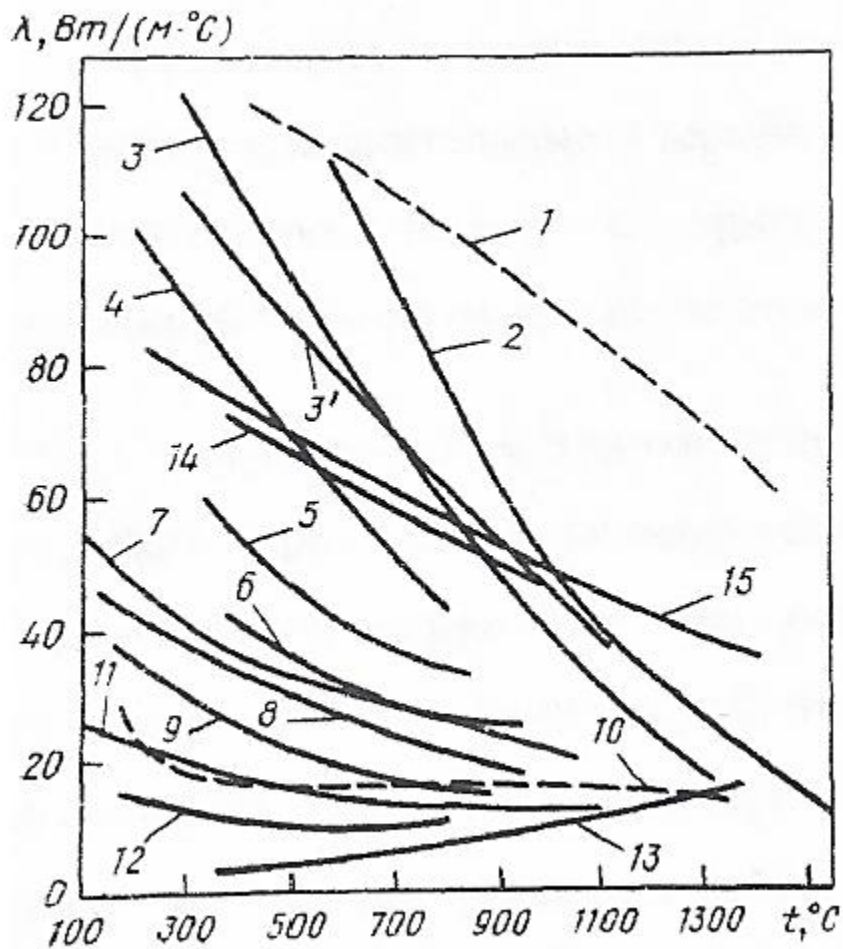


Рис. 1.5. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности λ карбидкремниевых материалов по данным различных авторов [97].

На рисунке видно, что почти все кривые обнаруживают падающую зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Малопористые материалы с содержанием SiC, приближающимся к 100 %, характеризуются высокими значениями коэффициента теплопроводности и крутым его падением с повышением температуры. И, наоборот, большинство промышленных карбидкремниевых огнеупоров, отличающихся значительной пористостью, а

также высоким содержанием фаз, образующих связки, обнаруживают невысокие значения коэффициента теплопроводности и слабое изменение его с температурой.

Высокая теплопроводность указывает на перспективность применения карбидокремниевых материалов, в особенности самосвязанных и рекристаллизованных для изготовления изделий, работающих в условиях интенсивной передачи тепла [3].

1.4. Особенности спекания карбида кремния

Несмотря на широкую гамму керамических материалов различного назначения, высокая энергия и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно–технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико–механических характеристик, но при более низкой температурой спекания. Снижение температуры спекания возможно управлением формирования структуры керамики, на основании существующих взаимосвязей в цепочке состав – структура – свойство – технология, что является надежным способом интенсификации технологических процессов, снижения себестоимости и повышения качества готовой продукции.

Свойства керамики из карбида кремния во многом зависят от методов получения. Количество, состав и кристалличность фаз, располагающихся по границам зерен, оказывают значительное влияние на свойства материала и их определяют. Для высокочистых исходных порошков при обжиге не происходит эффективного спекания частиц, то в шихту обязательно вводят активирующие добавки, образующие с основным материалом относительно стабильные аморфные, понижающие поверхностную энергию на границе между контактирующими частицами за счет образования промежуточных аморфных

прослойки, которые при охлаждении кристаллизуются в дисперсные фазы, упрочняя керамику.

1.4.1. Горячее прессование керамических материалов

Один из перспективных методов создания материалов – метод горячего прессования – обеспечивает получение керамических изделий с плотностью, близкой к теоретической [98, 99]. Прежде всего, это относится к твердым тугоплавким соединениям (карбидам, боридам, нитридам и силицидам), обладающим высокими температурами плавления, твердостью и крайне малой пластичностью [100, 101].

Основными преимуществами горячего прессования являются высокая плотность изделий, получение мелкокристаллической структуры и сокращение времени спекания. Практически время спекания при горячем прессовании колеблется для разных материалов от десятков секунд до десятков минут [100].

Метод горячего прессования позволяет получать материал с плотностью, близкой к теоретической, и высокими механическими свойствами. Прессование проводят обычно в пресс-формах из графита при давлениях 10 – 50 МПа и температурах 1700 – 2000°C. Высокая стабильность кристаллических решеток тугоплавких неметаллических бескислородных соединений, связанная с наличием жестких направленных ковалентных связей, определяет низкую концентрацию и подвижность дефектов решетки. Это затрудняет протекание процессов диффузии. Поэтому перед прессованием в керамику вводят активирующие спекание добавки или проводят механическое активирование (используют ультрадисперсные порошки, обрабатывают их в высокоинтенсивных мелющих агрегатах для увеличения дефектности, удаляют с поверхности влагу и оксидные слои и т.д.) [102, 103].

Достоинством метода горячего прессования являются высокие прочностные характеристики получаемых изделий, минимальные допуски по размерам заготовок, сокращение времени спекания, так как процессы прессования и спекания совмещаются. Недостатком метода является быстрый износ пресс-форм, невысокая производительность процесса [104].

Спекание карбида кремния часто проводят методом горячего прессования. В качестве примера может служить получение материала на основе SiC, содержащего 15 масс.% добавки AlN – Re₂O₃ (Re = Y³⁺, La³⁺, Nd³⁺). Смесь порошков помещали в графитовую форму (40 ≈ 40 мм) с использованием BN в качестве засыпки. Горячее прессование осуществляли при давлении 30 МПа в атмосфере азота. Температура спекания 1850°C достигалась за 30 мин. Полученные образцы имеют следующие показатели: HV = 21 – 25 ГПа, K1C = 3,0 – 5,0 МПа·м^{1/2}, σ_{изг} = 350 – 500 МПа [105].

Возможно спекание карбида кремния методом горячего прессования и без модификаторов. Обнаружено [106], что выдержка в течение 30 мин при температуре 1800°C и давлении 200 МПа приводит к образованию прочных связей между зернами SiC. Относительная плотность синтезированного материала составила более 99 % от теоретической, HV = 27 – 33 ГПа, K1C = 3,5 – 3,9 МПа·м^{1/2}.

Изделия из тугоплавких соединений находят широкое применение в различных областях техники, поскольку обладают высокими температурами плавления (2000–3500°C), твердостью, часто уступающей только твердости алмаза, высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах, рядом специальных физических свойств (высокой или низкой электропроводностью, способностью переходить в сверхпроводящее состояние при высоких температурах), полупроводниковыми свойствами [100].

1.4.2. Искровое плазменное спекание

1.4.2.1. Общие представления об ИПС

Разработка наноматериалов явилась следствием необходимости создания новых материалов, существенно превышающих свойства существующих материалов. Относится это и к керамическим материалам.

Разработка методов получения нанопорошков с размером частиц менее 100 нм, что существенно, в первую очередь, для оксидов и их соединений позволили создать новые прочные и особопрочные керамические материалы, первоначально, из частично стабилизированного диоксида циркония (составы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$).

В последние годы стали применять достаточно широко высокодисперсные, близкие по дисперсности к наноуровню с размерами агрегатов $\sim 0,2\text{-}0,3$ мкм, состоящих из наночастиц порошки эвтектических составов в оксидных системах [107, 108]. Применение таких добавок при получении корундовой керамики позволили существенно снизить температуру спекания и получать высокоплотную корундовую керамику с высоким уровнем свойств. При этом необходимо, чтобы основа керамики - оксид алюминия тоже представлял собой высокодисперсную систему.

Нанодисперсные порошки являются неустойчивыми системами в связи с высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки на поверхности и в объеме частицы. Поэтому частицы таких порошков склонны к агрегации, что негативно сказывается на процессе спекания.

В связи этим необходимо предусматривать использовать методы подготовки порошок, которые предохраняют их от агрегации.

Сохранение наноструктурированного состояния порошков необходимо для того, чтобы обеспечить спекание порошковых систем по механизму вязкого

течения вещества, когда при процессах спекания имеет место опережение удаления пористости до начала роста кристаллов. В этом случае керамики получается беспористой с регулируемым размером кристаллов и, следовательно, свойствами.

Развитие технологий нанопорошков параллельно привело к разработке методов их спекания, предусматривающих сохранение наноструктуры в керамике. Одним из таких методов является метод искрового плазменного спекания (ИПС) [109, 110]. Порошок, помещенный в графитовую форму подвергается воздействию импульсов электрического тока, что вызывает возникновение на контактах частиц плазмы. В результате происходит быстрый разогрев всего образца до требуемой температуры. Одновременно на порошок через пуансон прикладывается давление. Процесс уплотнения происходит очень быстро в течение нескольких минут.

Материалы получают высокой плотности и практически без существенного роста кристаллов.

Таким образом, преимуществом процесса ИПС является небольшая продолжительность процесса, что приводит к минимальному росту зерен в спекаемой керамике.

Следует отметить, что в настоящее время созданы и достаточно широко используются установки ИПспекания самых разнообразных керамических материалов. Примеры получаемых материалов приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Примеры керамических материалов, спеченных методом ИПС

материал	Размер частиц, нм	Давление, МПа	Температура, °С	Скорость нагрева, °С. мин-1	Длительность, мин	Размер зерен, нм	Относительная плотность, %
----------	----------------------	---------------	-----------------	-----------------------------------	----------------------	------------------	-------------------------------

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\%\text{BaTiO}_3$	200-500	38	1100-1500	100	3-5	500	93-95
$\text{SiC/Si}_3\text{N}_4$	5/70	63	1600-1700	100	10	70-300	96
AlN	10-15	22	1600	160	5	100	99,5
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$	10-15	40	1100-1500	200	5	100	99
Al_2O_3	50	63	1150	200	3	350	99,8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$	32	1000	850	150	30	200	98
Al_2TiO_5	15	1000	850	150	30	200	98
BaTiO_3	30	100	800-1000	200	2-5	50-100	97
MgO	13	150	800	300-400	5	30-70	91-97
CeO_2	7	600	625	200	5	11-13	98
ZrO_2	12	500	1000	100	3	70	99

1.4.2.2. ИПС в системе Si-C

Последнее время особый интерес уделяется получению беспористой наноструктурированной карбидокремниевой керамики, нанокерамика предполагает улучшение свойств в результате уменьшения размеров зерен [111]. Например, наноструктурированный карбид кремния обладает абсолютно новым свойством, таким как сверхпластичность [112]. Однако получение беспористого наноструктурированного SiC, сохраняя при этом его исходную наноразмерность, были достигнуты только с применением различных добавок [113] или применения чрезвычайно высокого давления прессования во время спекания. Такая ситуация возможна при исследовании ультрадисперсного порошка SiC (размер зерен менее 1 мкм) и нанодисперсных порошков оксидных добавок, обычно Al_2O_3 и Y_2O_3 . Попытки спекания нанопорошков при получении беспористой керамики SiC были сделаны с помощью нескольких методов, включая обычное спекание [114],

горячее прессование [115] и искровое плазменное спекание [116]. Основной акцент в таких работах делается на устранение или минимизацию фактора роста зерен. Ввиду неравновесного состояния наноматериалов и того, что спекание карбидов кремния требует высокой температуры и относительно длительного времени (несколько часов) выдержки при этой температуре, фактор роста зерен значительно влияет на получение именно нанокерамики [117]. Для достижения высокой плотности и уменьшения роста зерен, консолидация наноструктурных SiC была проведена с помощью жидкофазного спекания, с применением оксидной добавки или с введением таких добавок, как бор и углерод.

Результаты применения различных скоростей нагрева [118] представлены в таблице 1.8. Спекали образцы SiC с добавками В₄С и С, которые были уплотнены до 99 % при 2000°С и давлении 200 МПа.

Таблица 1.8 – Влияние скорости нагрева на спекание SiC

Образец №	Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, °С/час	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Размер зерен, мкм
1	2000	200	2	150	99.6	31.2	13.0
2	2000	200	2	150	99.3	30	8.4
3	2000	200	2	200	99.8	27.3	5.9
4	2000	200	2	200	99.4	27	4.9
5	2000	200	2	200	99.3	28.3	4.2

1.4.3. Основные закономерности спекания керамических материалов и факторы, на него влияющие

Развитие теоретических основ процесса спекания основано, главным образом, на успехах исследований о конденсированном состоянии вещества. В настоящее время разработаны различные представления о кинетике процессов спекания, основывающиеся как на теоретическом рассмотрении взаимодействия частиц, так и на эмпирической обработке экспериментальных данных о спекании.

При рассмотрении механизмов и классификации процессов спекания прежде всего учитывают состояние фаз, участвующих в массопереносе. Две основные группы протекающих процессов подразделяют на твердофазное и жидкофазное спекание.

1.4.3.1. Спекание керамики с добавками, образующими жидкую фазу

Кинетика процессов, происходящих во время спекания при наличии жидкой фазы, существенно зависит от пористости полуфабриката, количества жидкости, линейного размера частиц, смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др.

Заслуга в теоретическом понимании спекания в присутствии жидкой фазы принадлежит Кингери [119]. Именно он впервые обосновал возможность полного уплотнения пористых заготовок при наличии менее 35 масс.% жидкой фазы в системе. В этом случае спекание не прекращается в момент максимального стягивания тугоплавких частиц, поскольку происходит растворение контактных участков и дальнейшее сближение центров зерен. В итоге объемное содержание кристаллических фаз в материале составляет 80 – 90 % вместо 60 – 65 % для случая, когда расплав не растворяет частицы.

Необходимым условием спекания является смачивание частиц твердой фазы и проникновение жидкости между этими частицами. В результате действия

капиллярных сил обжигаемая заготовка оказывается под давлением, эквивалентным гидростатическому давлению, приложенному ко всей системе. В точках контакта частиц, разделенных тонкими прослойками жидкости, давление выше, чем среднее гидростатическое давление, приложенное ко всей системе. Это приводит к повышению химического потенциала вещества спекаемой фазы в точках контакта.

В случае, когда жидкая фаза появляется вследствие плавления малого количества добавки, при условии растворения тугоплавкого компонента, последовательность процессов может быть представлена совокупностью явлений перегруппировки, растворения – осаждения и формирования твердого каркаса (твердофазового спекания) [120].

Свойства керамики из карбида кремния во многом зависят от методов получения. Количество, состав и кристалличность фаз, располагающихся по границам зерен, оказывают значительное влияние на свойства материала. Поскольку для высокочистых исходных порошков при обжиге не происходит эффективного спекания частиц, то в шихту обязательно вводят активирующие добавки, образующие относительно стабильные аморфные либо кристаллические фазы, понижающие поверхностную энергию на границе между контактирующими частицами за счет образования промежуточных прослоек.

Таким образом, анализ современного состояния теории и практики спекания порошковых тел позволяет выявить основные направления их развития. Физика спекания основана на фундаментальных закономерностях массопереноса и в качестве исходных параметров оперирует основными физико–химическими свойствами вещества – коэффициентами диффузии, вязкости, параметрами кристаллической решетки, поверхностным натяжением и др.

1.4.3.2. Спекание керамических материалов по твердофазному механизму

Особенности спекания керамики с добавками рассмотрены в значительном количестве работ [120, 121]. Первой работой по исследованию твердофазового спекания карбида кремния была у Прохазка [122]. По его работам известно, что субмикронный порошок карбида кремния с небольшим количеством углерода (до 2 %) и бора (до 0,6 %) спекают до теоретической плотности более 95 % при температуре около 2050 °С. Процессы, происходящие при спекании керамических материалов с добавками разной природы различны; в каждом случае могут действовать несколько механизмов, один из которых является преобладающим.

Современные успехи в керамическом материаловедении, в первую очередь, связаны с развитием теории спекания и технологии нанодисперсных порошков, что позволило решить многие сложные задачи по созданию новых керамических, в том числе композиционных материалов.

Одним из путей активирования спекания является повышение дисперсности и удельной поверхности порошка, которое должно способствовать росту усадки, что можно проиллюстрировать примером спекания субмикронных порошков карбида кремния. Так, при удельной поверхности, равной 1,7; 13,7; 32,2; 45,2 м²/г, усадка субмикронных порошков карбида кремния при 2000°С будет соответственно равна 1,5; 14,0; 20,5; 23,0 %. Повышенная активность при спекании дисперсных порошков связана с избыточным содержанием дефектов, приводящих к увеличению эффективного коэффициента диффузии, деформации по механизму активированного скольжения дислокаций и зернограничного скольжения [123].

Другой путь активирования твердофазного спекания связан с использованием порошков, подвергнутых какому-либо высокоэнергетическому воздействию, приводящему к существенной деформации и, следовательно, повышению концентрации дефектов в решетке. Так, при взрывной обработке порошков

достигается давление -12 ГПа. При этом, как показывает рентгеноструктурный анализ, для SiC повышается уровень микроискажений второго рода [124]. Спекание порошков, обработанных взрывом, приводит к снятию напряжений и некоторому увеличению усадки.

Следует отметить, что к числу физических явлений, способствующих спеканию, относятся фазовые переходы первого и второго рода. Так, при диффузионном насыщении бором в ходе спекания исходного порошка SiC реализуются политипные превращения $3C \rightarrow 6H \rightarrow 15R \rightarrow 4H$, при спекании или горячем прессовании этого порошка, легированного алюминием, переходы $3C \rightarrow 6H \rightarrow 4H$ [74].

Коэффициент диффузии увеличивается при введении добавок, образующих твердые растворы; их количеством регулируют концентрацию дефектов. Применение специальных методов синтеза порошков дает возможность получить размеры частиц на уровне десятков нанометров, что существенно ускоряет процессы спекания.

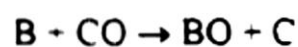
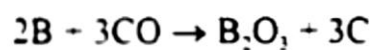
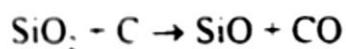
Твердофазное спекание рассматривается как один из механизмов спекания в оксидных материалов, в которых имеет место ионная связь между атомами и развиты процессы диффузии при высоких температурах, что обеспечивает спекание оксидных систем и их соединений по классическому диффузионному механизму, который рассматривается многими авторами [125]. Для бескислородных соединений процессы диффузии практически не проявляются даже при очень высоких температурах.

Однако можно привести пример действия механизма твердофазного спекания для синтеза материала на основе карбида кремния – это результат, описанный в [126]. α – SiC с добавкой 0,5 масс.% B4C и 1 масс.% C обжигали в среде аргона в интервале температур 2050 – 2150°C с выдержкой в течение 15 мин при максимальной температуре. Образцы с относительной плотностью 96 %

синтезированы при температуре 2050°C. Установлено, что карбид бора создает вакансии, которые увеличивают коэффициент объемной диффузии в карбиде кремния и делают его равным коэффициенту поверхностной диффузии, в то время как углерод препятствует рекристаллизации зерен SiC.

По отдельности добавки углерода и бора мало влияют на процесс уплотнения карбида кремния, но при совместном действии уплотнение прогрессирует. Но главная проблема заключается в высокой температуре спекания, которая выше 2300 К, что приводит к аномальному росту зерен карбида кремния. Во время спекания происходят два пути аномального роста зерна SiC: 1- порошок карбида кремния агрегирует и начинает расти в виде пластин в начальной стадии спекания; 2 – умеренный рост в конце спекания [127].

Другой проблемой при спекании в системе SiC-B-C являются химические реакции, которые возникают на стадии спекания:



Эти реакции приводят к появлению угарного газа CO и, следовательно, бор будет рассеиваться (взаимодействуя с CO) в паровой фазе, которая вредна для спекания [127]. Поэтому поверхность зерен карбида кремния не должна содержать кислород.

1.5. Жидкофазное спекание карбида кремния

В виду низкой стоимости и высокой производительности, жидкофазное спекание является наиболее привлекательным методом уплотнения материалов,

чем спекание при давлении такое, как горячее прессование или горячее изостатическое прессование [128-129].

В жидкофазном спекании жидкость обеспечивает быстрый перенос массы, а, следовательно, быстрое уплотнение [130].

При первом же появлении жидкости, она стремится полностью покрыть твердые частицы, в результате чего между частицами начинают действовать капиллярные силы [130].

Эти силы эквивалентны гидростатическому давлению. Для поры радиусом 2 нм капиллярное давление может достигать 150 МПа [4], по сравнению с 20-30 МПа для горячего прессования.

Жидкофазное спекание включает в себя 3 взаимосвязанных стадии. Это перестройка частиц (I), растворение-осаждение, т.е. возможность переноса вещества твердой фазы по поверхности частиц или через объем раствора из зоны непосредственного контакта на примыкающие соседние участки поверхности (II) и слияние (III), как показано на рис.1.6 [131].

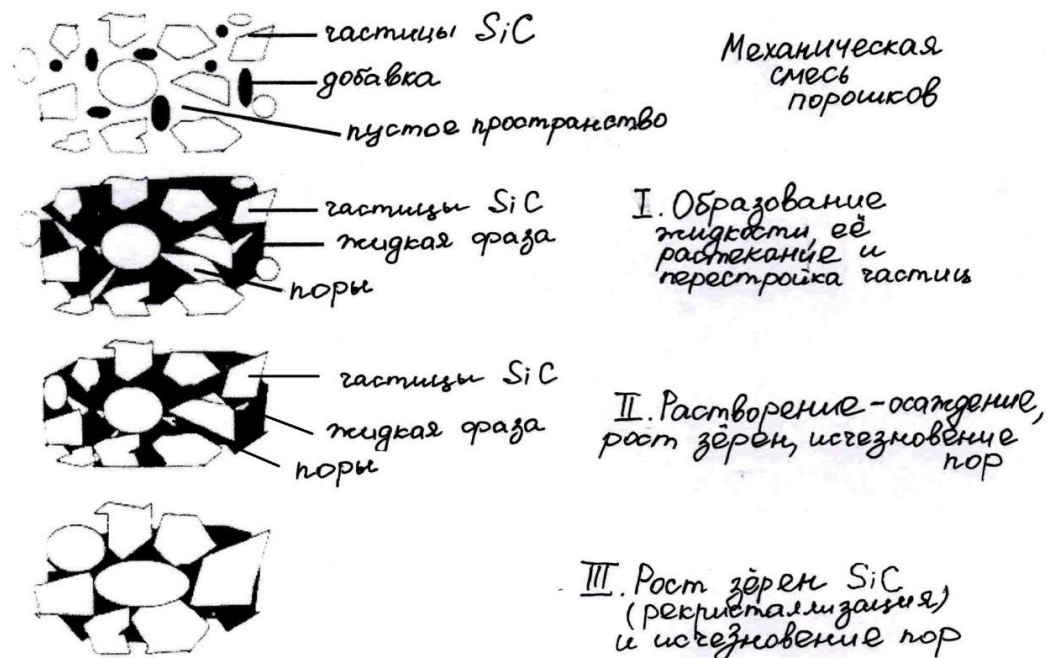


Рис.1.6. Стадии жидкофазного спекания

Трудно разработать методы, активирующие жидкофазное спекание керамики на основе карбида кремния путем введения оксидов из-за основной химической несовместимости SiC и оксидов при высоких температурах, которая сопровождается выбросом CO, что приводит к появлению пор.

Спекание карбида кремния может быть активировано с помощью высокодисперсных порошков, которые расширяют масштабы химического взаимодействия между SiC и оксидами, и выделение CO происходит из-за роста поверхности контакта компонентов. Следовательно, одним из важнейших условий активации процесса спекания является снижение температуры появления хорошо смачиваемой жидкой фазы с минимальной вязкостью, которая должна быть совместима с карбидом кремния. Эти условия могут быть обеспечены с помощью отдельных оксидов-активаторов [132].

Виркар и др. в патенте [133] предлагают способ уплотнения смеси SiC и SiCAlON (твердый раствор SiC, Al₂O₃, AlN), используя жидкую фазу, полученную карботермическим восстановлением оксида алюминия, но описанный ими процесс не дал желаемый результатов по высокой твердости H_v, вязкости разрушения K_{1c} и прочности материала.

Жидкофазное спекание для получения плотной и прочной керамики на основе карбида кремния происходит при использовании добавок оксидов редкоземельных элементов – РЗЭ (Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃ и др.) и оксида алюминия при температурах выше 1800 К. Такой материал имеет теоретическую плотность более 95 % и твердость более 23 ГПа. Различные оксиды РЗЭ в сочетании с Al₂O₃ образуют жидкости при равновесном нагреве в диапазоне температур 1800-2700 К [134].

В патенте [134] описан процесс, в котором образование жидкой фазы происходит между Y₂O₃ и Al₂O₃, спекающей карбид кремния (средний размер зерен ~ 10 мкм) до теоретической плотности около 97-98 %. Так при 2000 К в

среде аргона был получен материал с прочностью при изгибе 525 МПа, твердостью $H_v > 25$ ГПа и вязкостью разрушения $K_{Ic} \sim 4,7$ МПа·м^{1/2}.

Наиболее важными технологическими факторами, контролирующими процесс жидкофазного спекания SiC, являются: свойства исходного порошка, атмосфера обжига (азот или аргон), количество и состав жидкой фазы, время и температура обжига, методы активации порошка [135].

Свойства исходных порошков во многом определяют их поведение при спекании. Установлено, что с увеличением дисперсности степень взаимодействия повышается. Так как запас поверхностной энергии тем больше, чем больше суммарная поверхность частиц, то процесс спекания ускоряется с увеличением их дисперсности и шероховатости, при этом плотность и прочность изделий возрастают. При одной и той же плотности механические и электрофизические свойства изделий после спекания тем выше, чем выше дисперсность исходного порошка и меньше размер кристаллов в керамики.

Прочность SiC – керамического материала зависит от его формы (β - или α -) и морфологии зерен [136, 137]. Механическая прочность SiC 3C не так высока, как у 6H-SiC, так как спекшийся 6H-SiC состоит из удлиненных или полиэдрических зерен, а 3C-SiC из сферических зерен, образующих плотную структуру. Эта взаимосвязанная структура сферических частиц повышает трещиностойкость керамики [138].

Для получения изделий из SiC при сравнительно низких температурах спекания вводят добавки, образующие при обжиге жидкую фазу. Такими добавками являются порошки, имеющие составы в системе Al_2O_3 -CaO- Y_2O_3 . Температуры обжига таких изделий составляет до 1500°C [139]. Материалы получают пористыми с невысоким уровнем свойств.

Достаточно широко для получения изделий зернистого строения используют алюмосиликатные связки. Обычно в состав шихты вводят 20-25 % огнеупорной

глины. Изделия изготавливают в виде плит, которые используют в качестве оснастки для обжига фарфоровых изделий. Такие плиты дешевле, чем из самосвязанного карбида кремния.

Добавки порошков эвтектических систем для получения изделий зернистого строения из карбида кремния практически не применяются. Однако использование таких добавок представляет интерес, так как спекание может осуществляться при температурах до 1500°C с получением материалов с сравнительно низкой пористостью с сохранением высоких термомеханических свойств, в первую очередь можно использовать при температурах до 1200-1300°C.

1.6. Композиционные материалы на основе карбида кремния

Современное развитие в области создания конструкционных материалов направлены на повышение рабочих температур и ресурса эксплуатации функциональных материалов высокотемпературного назначения для обеспечения надежной работоспособности теплонапряженных узлов и элементов конструкций в условиях коррозионного и тепло-эрозионного воздействия высокоскоростных окислительных потоков.

Для изготовления теплонапряженных узлов из композиционных керамических материалов необходимо:

- использование исходных соединений с высокой температурой плавления, превосходящей температуру эксплуатации минимум на 30 %;
- применение материалов стойких по отношению к агрессивным и окислительным средам;
- использование компонентов с низкой испаряемостью при высоких температурах и в вакууме;
- использование материалов с высокой фазовой стабильностью в рабочем интервале температур.

Совместное использование порошков оксидных и бескислородных соединений позволит повысить окислительную устойчивость композиционного материала за счет блокировки частиц бескислородных соединений от окисления.

Выбор оксидных связующих добавок для спекания карбида кремния исследовали в работе [140], следуя термодинамическим аргументам Al_2O_3 , BeO , HfO_2 и оксиды РЗЭ наиболее стабильны и не способствуют разложению карбида кремния при спекании. Оксиды циркония, кальция, магния наоборот способствуют диссоциации SiC на металл и углерод.

Сузуки [141] использовал оксид алюминия для уплотнения карбида кремния. Обжиг образцов проводили в бескислородной среде (атмосфера аргона или гелия с парами алюминия, кремния и углерода предпочтительнее, способствуя лучшему уплотнению). А Фуентес [142] активировал спекания SiC с помощью добавок Al_2O_3 , CaO и C . Добавка свободного углерода в системе, реагируя с фазой алюмината кальция, давал жидкую фазу оксикарбида, что привело к повышению плотности материала до 97-99 %.

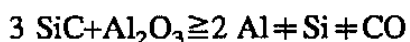
При спекании материала горячим прессованием до 2100 °С на основе карбида кремния с добавками оксида и нитрида алюминия в работе [143] получали значения $K_{1c} \sim 9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и предела прочности при изгибе до 900 МПа (для композита 90 об. % SiC – 10 об. % $3\text{AlN}:1\text{Al}_2\text{O}_3$). В результате исследования влияния оксида и нитрида алюминия на политипный переход β - SiC выяснилось, что добавка чистого Al_2O_3 интенсифицирует процесс образования 6Н α - SiC , а AlN преимущественно в 2Н α - SiC .

Жидкофазное спекание карбида кремния со связками Al_2O_3 и/или MgO и/или Y_2O_3 в температурном диапазоне 1800-2000 °С приводит к появлению второй фазы, которая обычно понижает механические свойства материала при высоких температурах. Такое отрицательное влияние говорит о необходимости снижения

доли вводимых добавок. Кроме того, эффективность добавок в значительной степени зависит от однородности их распределения. [144]

Для снижения температуры спекания образцов в источнике [144] были использованы ультрадисперсные порошки исходных компонентов. Субмикронный β - SiC (0,5 мкм) и нано- SiC (70 нм). В качестве оксидных добавок были выбраны оксиды алюминия, магния и иттрия как в виде чистых оксидов, так и в виде солей. Количество вводимых оксидов в матрицу карбида кремния достигало 9 мас. % (соотношение оксидов $MgO:Al_2O_3:Y_2O_3 = 67:16:17$). Спекание образцов проводили горячим прессованием в атмосфере аргона при температуре 1800 °С, давление 25 МПа, с выдержкой 30 мин при максимальной температуре и давлении. Полученный материал имел относительную плотность ~ 98 %, прочность при изгибе ~ 450 МПа.

В ходе различных исследований при высоких температурах выясняется, что в системе Si-Al-C-O происходит выделение газообразных продуктов реакций. Добавление к SiC оксида алюминия способствует образованию либо металлического алюминия, либо легколетучего оксида алюминия Al_2O :



Из-за высоких температурах спекания ~ 2000 °С, при высоком парциальном давлении алюминия, он активно испаряется, что приводит к потере массы и вследствие этого уменьшению плотности материала.

Авторы работы [145] установили, что интенсивное взаимодействие оксида алюминия и карбида кремния наблюдается уже при 1600 °С. При добавлении к глинозему до 50 % β - SiC происходит процесс рекристаллизации корунда. После термообработки на мелкозернистых агрегатах корунда вырастают относительно

крупные кристаллы корунда. При увеличении в смесях содержания β -SiC рост кристаллов корунда затухает, а при соотношении компонентов 1:1 совсем прекращается.

С другой стороны, при добавлении к β -SiC 10 и более процентов Al_2O_3 поверхность кристаллов β -SiC резорбируется и появляются единичные «усы» α -SiC.

Реакция глинозема с кубическим карбидом кремния протекает при 1600 °С гораздо энергичнее, чем в случае гексагонального карбида кремния. Ход взаимодействия определяют реакции восстановления с образованием смешанных субокислов.

Помимо взаимодействия оксидного компонента непосредственно с карбидом кремния, оксидная добавка может реагировать с диоксидом кремния, находящимся на поверхности зерен карбида кремния с образованием жидкой фазы, что заметно влияет на степень уплотнения материала.

Таким образом, также возможно рассмотреть путь к повышению окислительной стойкости карбида кремния через присутствующий диоксид кремния.

Изменить отрицательное влияние диоксида кремния в системе возможно путем добавления отдельных тугоплавких оксидов – Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , ZrO_2 - для получения однородной жидкой фазы с более высокой вязкостью и низкой испаряемостью [146].

Например, система Al_2O_3 - MgO - SiO_2 является одной из самых известных систем на основе диоксида кремния. В значительной степени на диаграмме интересны соединения, стабильные в диапазоне температур 1800-2100 °С, которые включают такие фазы как муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ с высокими температурами плавления ~ 1800 °С и ~ 2135 °С, соответственно.

Выводы по обзору литературы

Обзор данных литературы показал, что керамика на основе карбида кремния является широко применяемым материалом в самых разнообразных областях техники.

Керамику на основе карбида кремния изготавливают по различным технологиям, что связано с особенностями его кристаллического строения.

Изделия с добавками В, ВчС, С изготавливают методами ИПС и горячим прессованием. Самосвязанный SiC изготавливают из смеси SiC с нефтяным коксом. Плотные изделия из SiC получают также с добавками высокодисперсных порошков Al_2O_3 , Y_2O_3 , $MgO \cdot Al_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ при обычном спекании и при высоких температурах 1900–2000 °С.

Применение изделий из карбида кремния напрямую связано с его свойствами. Низкая плотность, высокая твердость и модуль упругости определяют применение SiC в качестве броневых элементов, электрофизические свойства определяют применение SiC в качестве нагревателей в печах с воздушной атмосферой с рабочей температурой до 1500 °С, а также применение в электронной технике, рекристаллизованный SiC применяют как долговечную оснастку для обжига керамических изделий, самосвязанный SiC и полученный горячим прессованием используют в качестве торцевых уплотнений и режущего инструмента. Высокая теплопроводность позволяет использовать изделия из SiC в условиях резких перепадов температур. Широко применяют изделия из SiC в качестве шлифовального инструмента.

В последние годы для изготовления различных видов керамики стали использовать добавки эвтектических составов оксидных систем. Это позволяет при небольших количествах добавок 1–5% существенно снизить температуру спекания, при охлаждении изделий после обжига эвтектический расплав кристаллизуется, поэтому в керамике отсутствует стеклофаза, что позволяет

сохранить высокие физико-механические свойства керамики. Дополнительная добавка частично стабилизированного диоксида циркония существенно повышает прочность керамики.

Подовные исследования для керамики на основе SiC проводили в очень ограниченном объёме. Поэтому представляет большой интерес проведение исследования по применению добавок эвтектических составов нанодисперсных порошков оксидных систем и изучение спекания и свойств получаемой керамики на основе карбида кремния.

2. Экспериментальная часть

2.1. Цель и направления исследований

Со второй половины двадцатого столетия большое внимание исследователей уделялось разработке материалов, обеспечивающих реализацию «экстремальных» технологий, когда речь идет о службе при высоких температурах, механических нагрузках, коррозионной, эрозионной, радиационной стойкости и т.д. Для синтеза таких материалов большие перспективы имеют бескислородные тугоплавкие соединения – бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, которые представляют собой основу для разработки в XXI веке авангардных материалов, определяющих прогресс в технике. Это стало возможным потому, что во второй половине XX века была изучена физико – химическая природа указанных веществ, их электронное строение, механические свойства; разработаны разнообразные методы синтеза и активированного спекания керамики из всех классов тугоплавких веществ [147].

Бескислородные соединения обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, электрической проводимостью или диэлектрическими свойствами, химической стойкостью. Это делает их применяемыми в качестве конструкционной керамики – деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущего инструмента, керамических подшипников. Керамику с электрической проводимостью используют для изготовления нагревательных элементов. Значительная прочность химической связи позволяет использовать подобные материалы в качестве легкой брони, поскольку при очень быстром механическом взаимодействии пули с броней большая часть кинетической энергии тратится на разрыв химических связей броневое материала. Сочетание высоких диэлектрических свойств с высокой теплопроводностью дает возможность

успешно применять некоторые соединения в электронной технике. Диффузионные процессы в кристаллах бескислородных соединений, по сравнению с оксидами, происходят очень медленно, из-за значительной доле ковалентности и прочности химической связи. Этим объясняют превосходные показатели твердости, прочности и низкую ползучесть кристаллов при высоких температурах [148], с этими связаны проблемы с твердофазным спеканием подобных материалов.

Из обзора литературы следует, что одним из наиболее широко используемых бескислородных материалов является карбид кремния. Керамика на основе карбида кремния обладает значительной механической прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500°C, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности [149, 150].

Синтез керамики на основе карбида кремния требует высоких температур. Спекание без добавок даже при 2200°C не позволяет получать беспористые изделия как из-за низких коэффициентов диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при этих температурах.

Керамику на основе карбида кремния в основном получают методами реакционного спекания (SiSiC), жидкофазного спекания (LPSSiC).

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, разработанных на основе карбида кремния, высокая энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических характеристик, но более низкой температурой спекания. Одним из основных путей решения поставленных задач является использование в качестве модификаторов

добавок эвтектических составов оксидных систем. Кроме того, в эвтектических системах при получении керамики формируются специфические межфазные границы, эффективно регулирующие свойства керамики [147].

Таким образом, целью данной работы является создание конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния, модифицированных эвтектическими добавками различной природы, обладающих температурой спекания на уровне 1250 – 1500°C.

Принципиальной особенностью метода получения таких керамических материалов на основе SiC является использование нанопорошков оксидных эвтектических составов, подготовленных специальными химическими методами (например, химическое осаждение), которые подвергают длительному смешению и механоактивации совместно с бескислородными соединениями для получения однородной высокоактивной к спеканию смеси порошков.

Совместное использование оксидных эвтектических добавок и нанодисперсного порошка карбида дает возможность создать материалы с высокими физико – техническими характеристиками в условиях интенсивных внешних воздействий различной природы. Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, тогда как порошок карбида кремния позволяет достигнуть плотной упаковки частиц при формовании образцов, что придает материалу наибольшую прочность, твердость и трещиностойкость.

Работу проводили в двух направлениях – синтез оксидных добавок эвтектических составов и всесторонняя оценка их свойств, а также разработка составов материалов на основе карбида кремния, модифицированных добавками.

Получение керамики из карбида кремния с небольшой пористостью и сохранением высоких физико-механических свойств при обычном спекании в воздушной среде является задачей актуальной.

Получение такой керамики возможно при использовании специальных добавок, образующих жидкую фазу, которая хорошо смачивает зерна карбида кремния.

Для изготовления керамических образцов использовали карбид кремния с размером зерен ~ 100 мкм. Карбид кремния с мелким размером зерна окисляется в воздушной среде при сравнительно низкой температуре.

Целью работы является получение керамики на основе карбида кремния с сравнительно невысокой пористостью при обжиге на воздухе с применением дисперсных добавок, образующих при обжиге эвтектический расплав. Такими добавками являются эвтектические составы двойных и тройных оксидных систем.

Необходимо выбрать такие добавки, которые образуют расплав при сравнительно низких температурах, который обеспечивал бы хорошее смачивания зерен карбида кремния, стягивая их в процессе обжига, а при кристаллизации расплава образуются дисперсные соединения, обеспечивая прочность керамики. Это задачи научного исследования.

2.2. Исходные материалы

Для получения композиционной керамики на основе карбида кремния использовали SiC марки F120 с средним размером зерен 100 мкм и нанодисперсные порошки эвтектических составов в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$, MgO--SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{--MgO--SiO}_2$.

Последовательное изучение процесса получения нанодисперсных порошков оксидных добавок, изготовление порошков шихты с равномерным распределением компонентов, формование образцов, проведение их спекания и определение получаемой микроструктуры и свойств керамики укладываются во все позиции изготовления и исследования свойств и условий службы

керамических материалов - исходные материалы- дисперсность- состав- технология- структура- свойства- условия эксплуатации.

Исходные материалы, используемые в работе, приведены в табл. 2.1.

таблица 2.1. Исходные материалы

наименование	Формула основного вещества	марка	ГОСТ, ТУ	Завод изготовитель
Карбид кремния	SiC	F120	ГОСТ	
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	Осч 18-1		
Оксид кремния	SiO ₂	чда	ГОСТ 9328-80	Подольский металлургический завод
Оксид титана (рутил)	TiO ₂	P-02	ГОСТ 9808-84	завод- Красный химик, г. Санк- Петербург
Карбонат марганца	MnCO ₃ .6H ₂ O	хч	ГОСТ 7205-77	завод- Красный химик, г. Санк- Петербург
гидроксидкарбонат маргния	Mg(OH) _x (CO) _y	Осч 6-3	Ту 6-09- 01-699-81	завод- Красный химик, г. Санк- Петербург

В качестве сырья использовали карбид кремния со средним размером зерен 100 мкм, микроструктура которого приведена на рис. 2.1. Зерна SiC представлены равноосными пластинами. В последующей работе, для составления композиций, использовали зернистый порошок SiC.

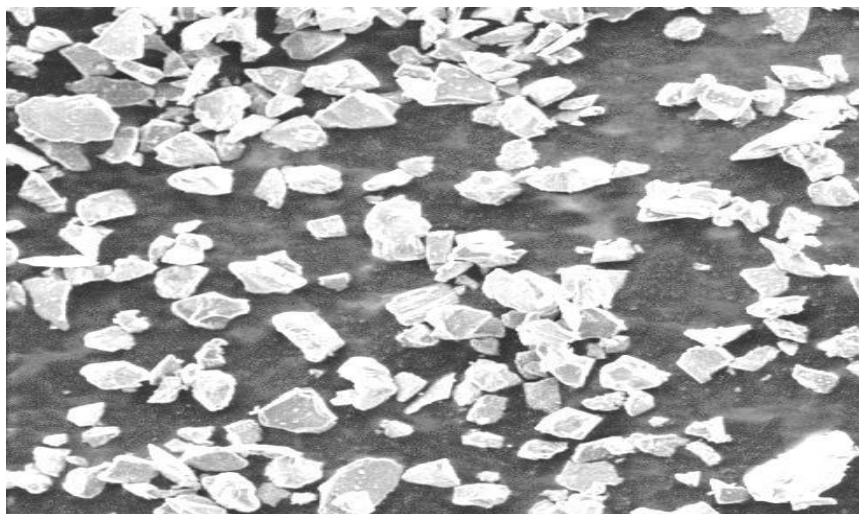


Рис. 2.1. Микроструктура SiC марки F120 с размером 100 мкм

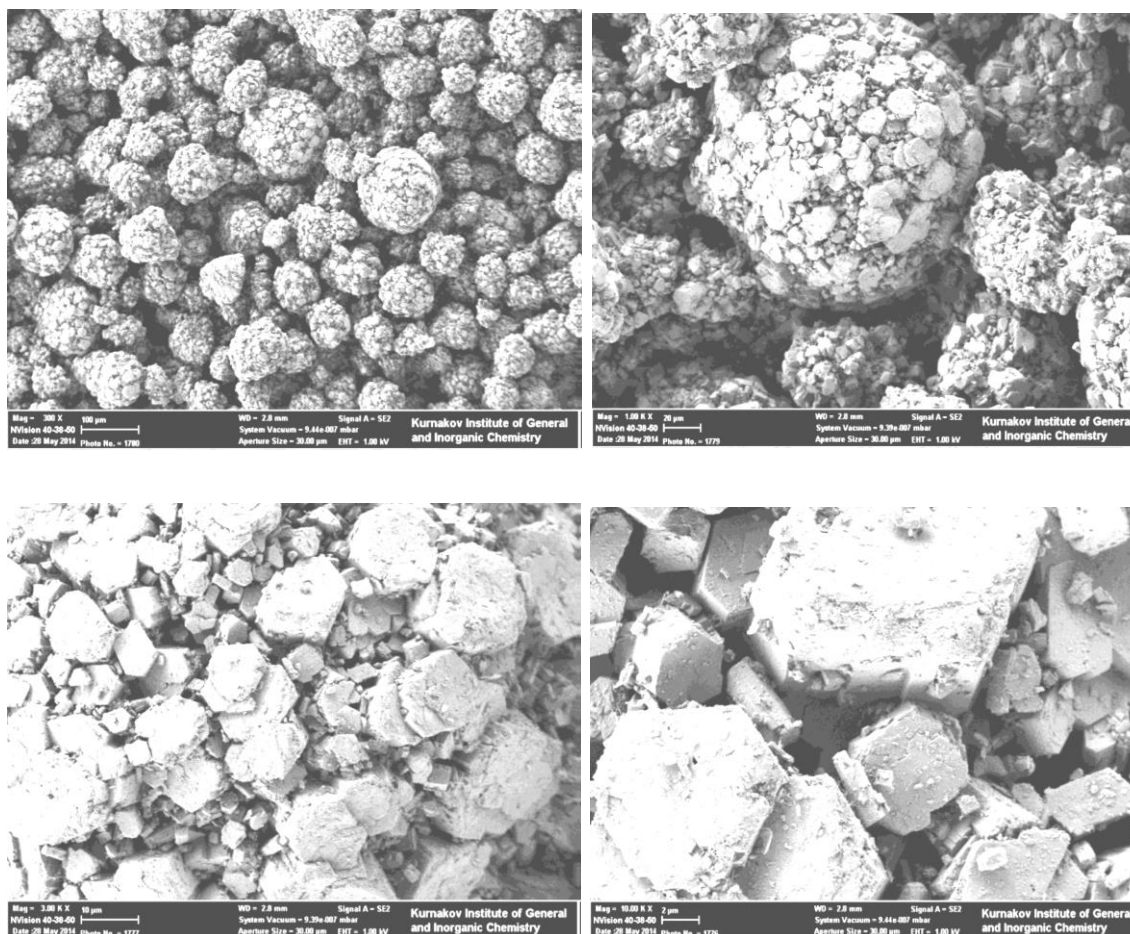


Рис. 2.2. Фотографии микроструктуры Al(OH)₃. Увеличение: а – 300х, б – 1000х, в – 3000х, г – 10000х

Гидроксид алюминия представлен частицами размером 1 – 2 мкм. Зерна выглядят как шестигранные призмы, на некоторых из них хорошо различимы ступени роста. Частицы сгруппированы в рыхлые агрегаты сферической формы. Размер агрегатов колеблется от 65 до 165 мкм.

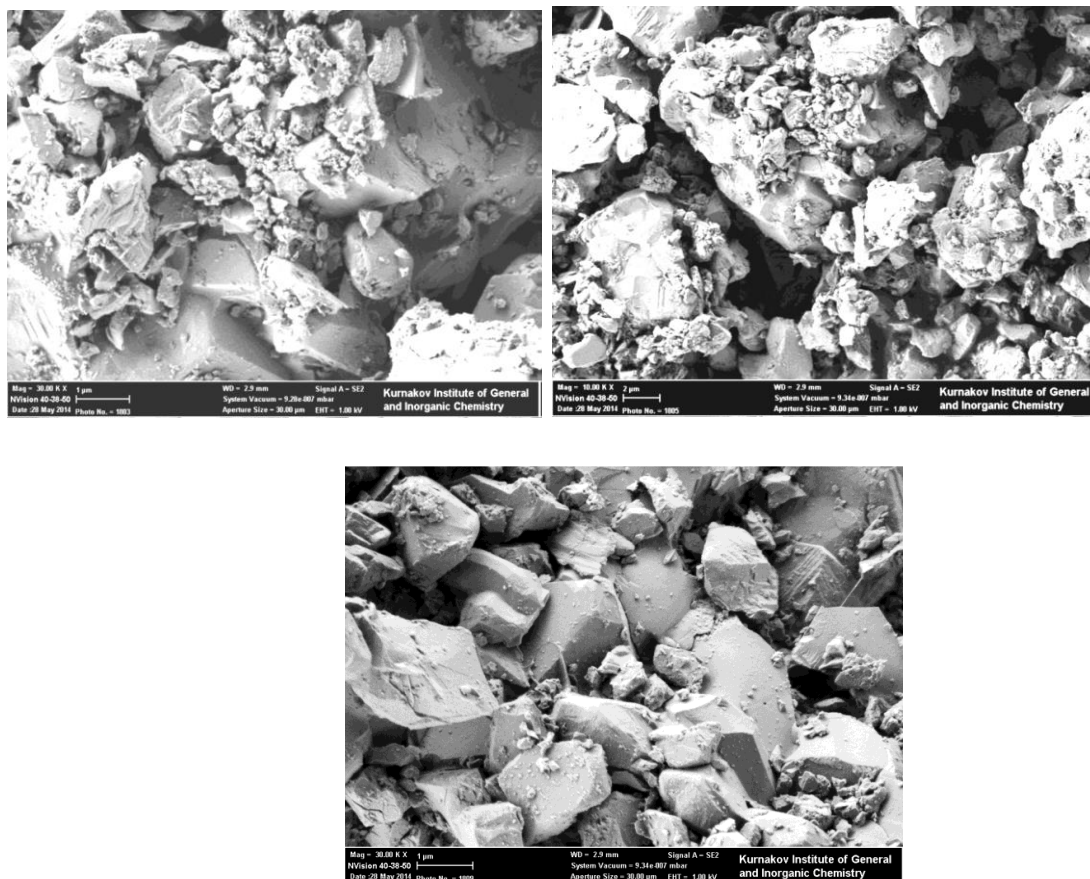


Рис. 2.3. Фотографии микроструктуры MnCO_3 . Увеличение: а – 3000х, б – 10000х, в – 30000х

Порошок MnCO_3 представлен плохо ограниченными пластинчатыми и призматическими кристаллами неправильной формы, размер которых изменяется от 2 до 8 мкм. Толщина пластин лежит в пределах 200 – 250 нм. Спайность – несовершенная. Ряд зерен содержит микротрещины длиной до 1,5 мкм, размер микротрещин в поперечном сечении – 100 нм.

Порошок SiO_2 , аморфный дисперсный с удельной поверхностью $100\text{ м}^2/\text{г}$, получают при сжигании хлорсилана – SiCCl_4 . TiO_2 – состав и характеристики в соответствии с ГОСТ 9808 - 84.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Дифференциально – термический метод анализа (ДТА)

Для изучения процессов термического разложения и синтеза различных соединений, а также выявления температур фазовых переходов применяли метод термогравиметрического анализа, используя дериватограф системы F. Paulik, I. Paulik и L. Erdey фирмы MOM с одновременной записью кривых нагревания исследуемых образцов (Т), изменения массы (TG), скорости изменения массы (DTG) и разности температур между эталонным и анализируемым веществами.

В качестве эталона использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленный до температуры 1600°C . Скорость подъема температуры составляла $5\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для исследования использовали корундовые тигли. Кривые нагревания снимали до температуры 1000°C . Ошибка определения температуры составляет -10°C [151].

2.3.2. Качественный рентгенофазовый анализ (РФА)

Задача качественного рентгенофазового анализа – определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждой индивидуальное соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений (ASTM).

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных

расстояний и относительных интенсивностей линий с эталонными рентгенограммами [151].

2.3.3. Определение керамических свойств образцов

Степень завершенности процесса спекания исследуемых образцов характеризовали изменением средней плотности ($\rho_{ср.}$), величины водопоглощения ($W_{во}$) и открытой пористости ($П_{от}$), которые определяли по ГОСТ 2409–95 методом гидростатического взвешивания. Точность определения средней плотности составляет 0,01 г/см³, открытой пористости – 0,3 % .

Расчет проводили по формулам:

$$W = ((m_{нас} - m_{сух})/m_{сух}) \cdot 100\%;$$

$$П_{от} = ((m_{нас} - m_{сух})/(m_{нас} - m_{в\ воде})) \cdot 100\%;$$

$$\rho_{ср.} = m_{сух} \cdot \rho_{ж} / (m_{нас} - m_{в\ воде}),$$

где $m_{сух}$ – масса сухого образца, г;

$m_{нас}$ – масса насыщенного образца, г;

$m_{в\ воде}$ – масса образца во взвешенном состоянии в воде, г [152].

2.3.4. Определение механической прочности образцов

Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов керамики определяли на разрывной машине FM–500. Расстояние между опорами (l) составляло 25 мм. Расчет производили по формуле:

$$\sigma_{изг} = 3Pl/2bh^2$$

где P – разрушающее усилие, Н;

L-расстояние между опорами, мм

b и h – ширина и высота образца, соответственно, мм.

Погрешность определения предела прочности составляет $\pm 10\%$ [153].

2.3.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование особенностей микроструктуры исходных порошков проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 6510LV. На исследуемые поверхности образцов керамики предварительно в вакууме напыляли слой платины толщиной 5 нм с целью предотвращения скопления поверхностного заряда[151].

Микроструктуру порошков и материалов анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO® 50 Series XVP (разрешение 2 нм при 30 кВ) и FEI Magellan™ 400L XHR Scanning Electron Microscope (разрешение 0,9 нм при 1 кВ) в режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов.

2.3.6. Определение линейной усадки

Усадку образцов определяли с помощью штангенциркуля. Расчет производили по формуле:

$$\Delta l/l = ((l_0 - l_1)/l_0) \cdot 100,$$

где l_0 – длина образца до обжига;

l_1 – длина образца после обжига.

Точность определения линейной усадки составляет $\pm 0,2\%$ [152].

2.3.7 Определение термической стойкости

Определение термической стойкости проводили на образцах в виде дисков диаметром 30 мм и высотой 5 мм. методика определения термостойкости

заклучалась в следующем. Диски испытываемой керамики помещали на корундовые подставки и загружали в печь с нагревателем из карбида кремния и нагревали со скоростью 300°С в час до температуры 1200°С, выдерживали при этой температуре 30 минут, затем вынимали из печи и сразу помещали в проточную воду. образцы вынимали из воды, высушивали, осматривали поверхности на образование трещин, затем снова помещали в печь. разогретую до 1200°С, выдерживали 30 мни, вынимали из печи и помешали в воду, затем снова в печь с температурой 1200°С. Такие нагревы и охлаждения повторяли до образования трещин на образцах. Фиксировалось количество теплосмен до образования трещин. параллельно приводили определение прочности образцов в виде балочек размерами 40х6х5 мм до и после проведения теплосмены 1200°С - вода. Термостойкость оценивали по потере прочности образцов после теплосмены, в %.

2.3.8. Определение микротвердости

Микротвердость керамики определяли следующим методом. Миниатюрную алмазную пирамиду с квадратным основанием и углом между гранями, равным 136°С, вдавливали в исследуемый микроучасток образца при различных нагрузках. На поверхности образца в результате этого образовывались квадратные микроотпечатки, размер которых зависит от величины нагрузки и твердости образца. Размер отпечатка измеряли при помощи микроскопа ПМТ–3, а микротвердость рассчитывали по формуле [154]:

$$H = P/F,$$

где P – нагрузка, кг;

F – боковая поверхность пирамиды отпечатка, мм²;

или

$$H = \frac{1854 \cdot P}{L^2} \cdot 9,8,$$

где P – нагрузка, г;

L – длина диагонали основания, мкм.

Площадь F боковой поверхности квадратной пирамиды с известным углом $\alpha = 136^\circ\text{C}$ при вершине и известной длине диагонали основания L вычисляли по формуле:

$$F = 2hL/\sqrt{2},$$

где h – высота треугольника, проведенная к стороне, являющейся частью основания пирамиды, мм.

2.4. Изготовление порошков в добавок эвтектических составов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$, подготовка шихты, изготовление и исследование структуры и свойств образцов керамики на основе SiC

Целью данного раздела является изготовление керамоматричных композитов на основе карбида кремния зернистостью 100 мкм, упрочненного субмикронными частицами эвтектики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$ и исследование свойств композитов в зависимости от содержания добавки и давления прессования.

Композиционному керамике, из зернистого карбида кремния дисперсионно упрочненную субмикронными частицами эвтектики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$ с концентрацией, изменяемой от 1 до 5 масс.%, получали обжигом на воздухе при температуре 1350°C . В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок $\alpha\text{-SiC}$ Волжского абразивного завода марки F120, состав

которого представлен в таблице 2.2. В качестве добавки использовали эвтектики в системе: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$ (А и В) составы, которых представлены на рисунке 2.4.

Таблица 2.2 – Исходный состав промышленного порошка карбида кремния Волжского абразивного завода марки F120

Химический состав		РФА- количественный состав	
вещество	Содержание, масс. %	вещество	Содержание, масс. %
SiC	$\geq 99,809$	6H-SiC	$\geq 89,92$
Fe_2O_3	$\leq 0,176$	15R-SiC	$\leq 7,57$
Al_2O_3 и др	$\leq 0,015$	$\text{Si}_{\text{своб}}$	$\leq 0,13$

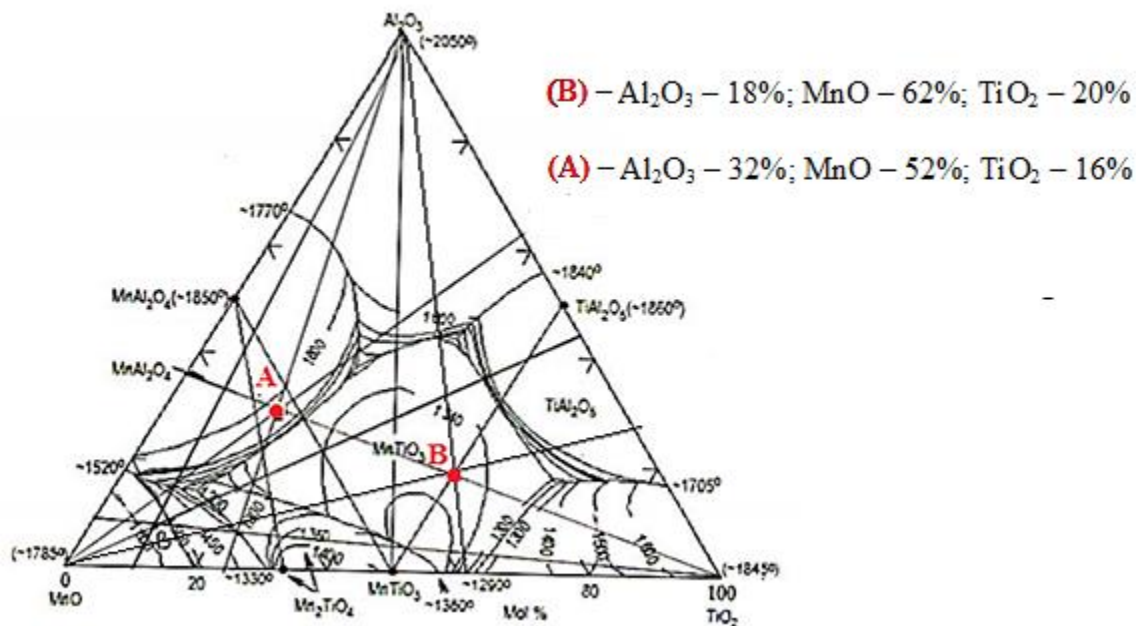


рисунок 2.4. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$, состав эвтектических добавок в точке: А и В

Порошок добавки эвтектического состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$ (А и В), получали термолизом гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании гидроксида алюминия, углекислого марганца и диоксида титана при температуре 1100°C . Компоненты композиции: зернистый карбид кремния и субмикронный порошок эвтектики смещивали в этаноле на вальковой мельнице в барабанах из Al_2O_3 и шаров из корунда в течение 3 часов, с добавлением 7,0 масс.% 5-ти % водного раствора поливинилового спирта в качестве временного технологического связующего. полученную суспензию с содержанием твердой фазы 1,8 г/мл сушили при температуре 70°C в течение 4 ч в сушильном шкафу и пропускали через сито 300 меш с размером ячейки ~ 140 мкм. Затем из полученного порошка одноосным прессованием формовали штабики размером $40 \times 6 \times 5$ мм, и диски диаметром 20 мм и высотой 3 мм при давлении 100 и 200 МПа. Подготовленные таким способом заготовки обжигали при температуре 1350°C на воздухе с выдержкой 3 часа. Скорость нагревания составляла $4^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждения— $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Фотографии микроструктуры исходных порошков, шихты и образцов композитов получали с помощью электронной сканирующей микроскопии (РЭМ, модель JSM—6700, JOEL, Япония). Фазовый состав в прокаленном порошке эвтектики определяли методом РФА (модель D/max 2200 PC, Rigaku, Япония). кажущуюся плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Прочность при изгибе образцов определяли методом трехточечного изгиба на разрывной машине FM—500.

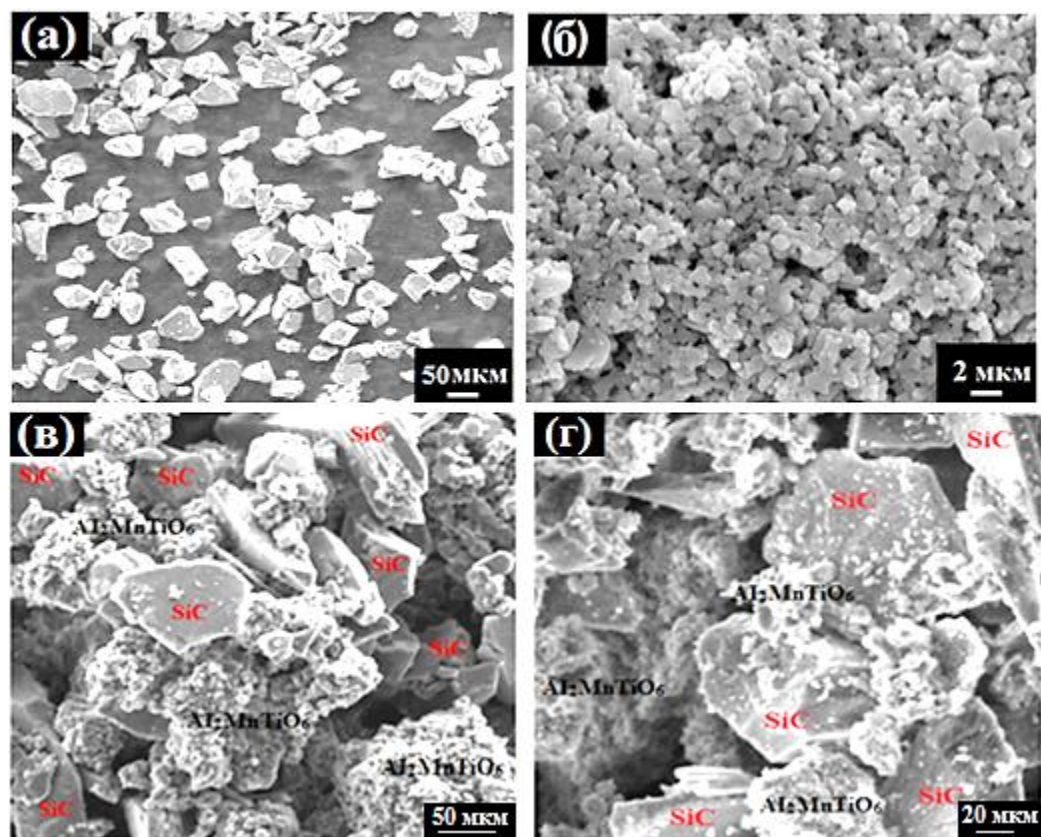


Рисунок 2.5. Фотографии микроструктуры порошков (а) α –SiC, (б) эвтектики в системе Al_2O_3 – TiO_2 – MnO , и (в,г) шихты после смешения в шаровой мельнице

На рисунке 2.5 показана микроструктура исходных порошков и шихты после смешения на валковой мельнице. Порошок карбида кремния состоит из крупных кристаллов осколочной формы, средний размер которых составляет 100 мкм (см. рис. 2.5, а). Частицы порошка добавки мелкие и агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка 2 мкм (рис. 2.5, б). При смешении на валковой мельнице происходит разрушение крупных агрегатов добавки на более мелкие и отдельные частицы соответственно, как показано на рис. 2, в и г, где среди осколочных кристаллов α –SiC наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки, равномерно распределенных по зернам карбида

кремния. Порошок добавки смешивали в мольном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{MnO}$, которые по результатам химического анализа составило 0,235; 0,465 и 0,716 соответственно. На рис. 2.6 а и б приведены результаты РФА порошка добавки эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$ состава А и В, прокаленной при температуре 1100°C с выдержкой 120 минут. По данным экспериментов, в данной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$, существует три стабильные фазы: ромбическая со структурой перовскита, кубическая со структурой шпинели и тройное соединение $\text{Al}_2\text{MnTiO}_6$ [155].

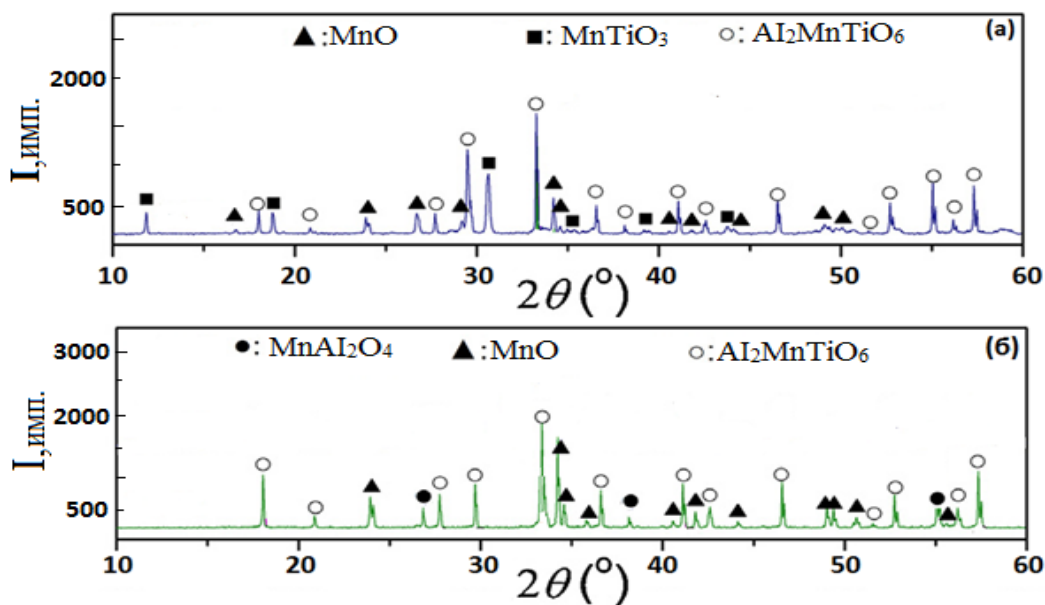


Рисунок 2.6. Рентгенограммы порошка эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$, синтезированный при температуре 1100°C , выдержка 2 ч. (а) состава В; (б) состава А

Из данных рис. 2.6 следует, что преобладающей фазой эвтектики состава А и В при температуре синтеза 1100°C является тройное соединение $\text{Al}_2\text{MnTiO}_6$, соответствующее составу эвтектики.

На рис. 2.7 представлены зависимости пористости композита на основе зернистого карбида кремния, обожженного при $T=1350^{\circ}\text{C}$, от содержания эвтектической добавки состава А и В и давления прессования.

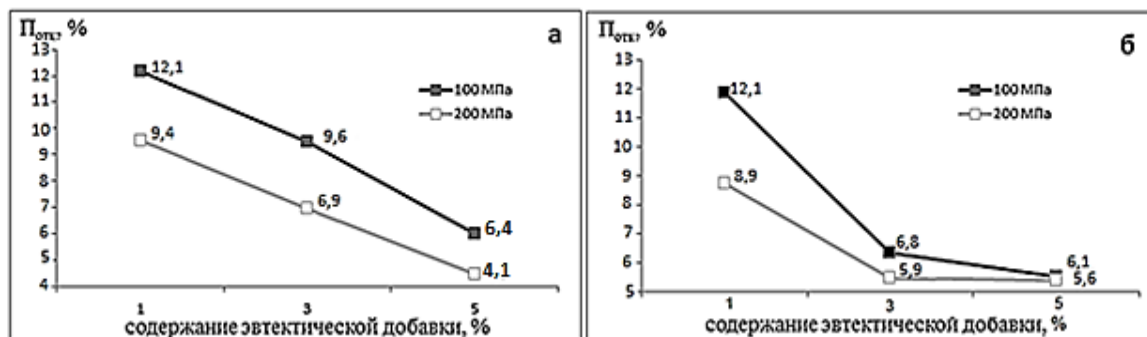


Рисунок 2.7. зависимость пористости керамоматричного композита на основе зернистого карбида кремния, обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 ч от содержания эвтектической добавки и давлении прессования а) — для состава эвтектики (В); б) — для состава эвтектики (А)

С увеличением концентрации добавки эвтектики пористость снижается линейно. При содержании добавки 5 масс.% для состава эвтектики (В) четко видна зависимость — с увеличением давления прессования пористость уменьшается. Для состава (А) с увеличением давления прессования изменяется мало, а при увеличении добавки снижается. Таким образом наименьшей пористостью (4,1%) обладает композит, содержащий 5 масс.% эвтектической добавки состава (В).

Зависимость средней плотности и прочности при изгибе образцов композитов, обожженных при температуре 1350°C с выдержкой 3 часа, от концентрации эвтектической добавки и давления прессования представлена на рис. 8 и 9. Композиты на основе зернистого карбида кремния состава SiC – 5 % эвтектики (В) при давлении прессования 200 МПа обладают более высокими значениями прочности при изгибе, чем композиты состава SiC – 5 % эвтектики (А). Подобную зависимость, имеющая линейный характер, можно объяснить, если

предположить, что взаимодействие зерен карбида кремния с расплавом эвтектики (В) приводит к образованию более прочных межзеренных связей, чем в композитах при прочих равных условиях с расплавом эвтектики(А). Зерна карбида кремния неплотно прилегают друг к другу чем и объясняется большая пористость и размер пор более 20 мкм.

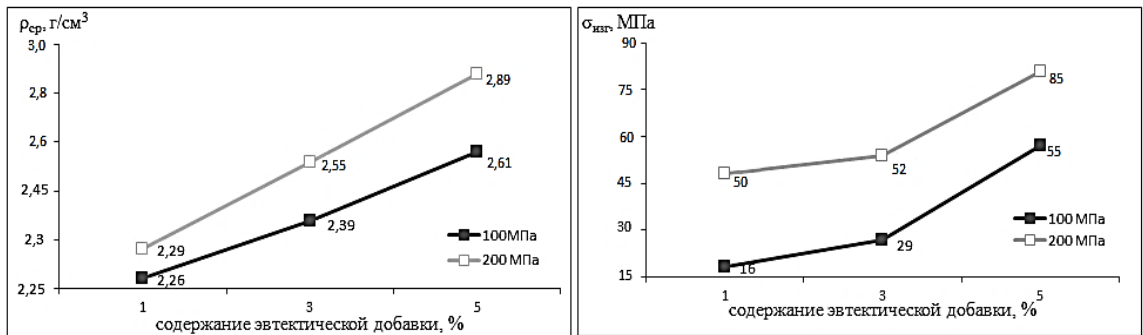


Рисунок 2.8. Зависимость средней плотности и прочности при изгибе образцов керамоматричного композита, обжиг при температуре 1350°С с выдержкой 3 часа от концентрации добавки эвтектики (В) и давления прессования.

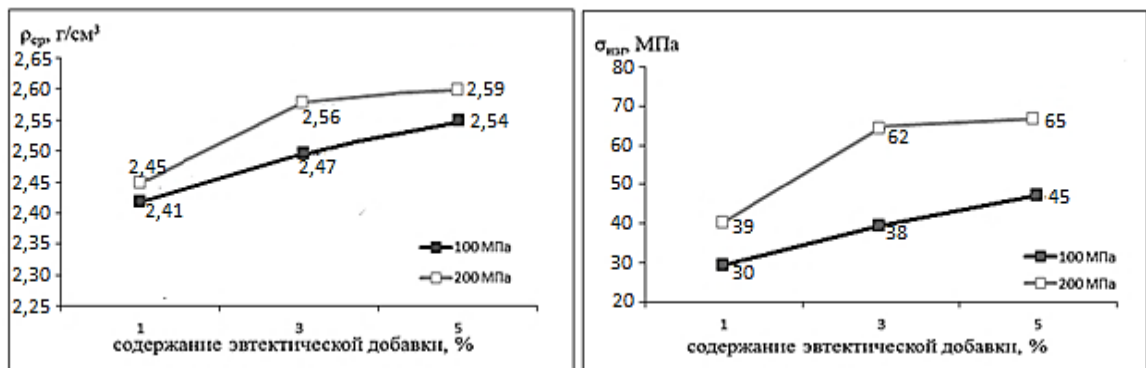


Рисунок 2.9. Зависимость средней плотности и прочности при изгибе образцов керамоматричного композита, обжиг при температуре 1350°С с выдержкой 3 часа от концентрации добавки эвтектики (А) и давления прессования.

Для композитов на основе SiC, полученных жидкофазным спеканием, важным является то, что их микроструктура обязательно характеризуется наличием вторичной фазы по границам зерен в тройных точках (рис. 2.10 а). С ростом концентрации добавки до 5 масс.% возрастает количество жидкой фазы, в виде непрерывных прослоек, что способствует активному уплотнению по механизму скольжения частиц SiC по межзеренным границам (рис. 2.10 б). Увеличение количества добавки до 5 масс.% интенсифицирует процесс уплотнения материала до остаточной пористости около 4 %.

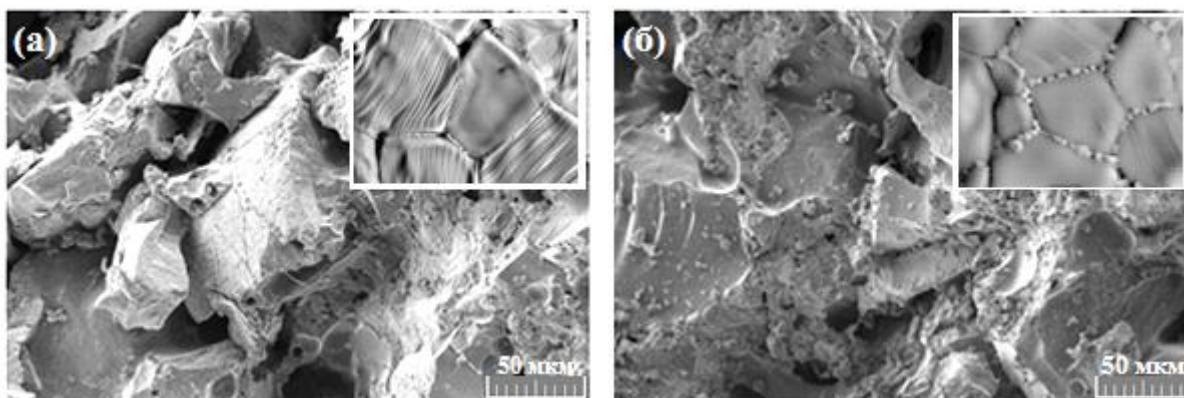


Рисунок 2.10. РЭМ - фотографии микроструктуры композита на основе зернистого карбида кремния, обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 ч: (а) – 1 % добавки; (б) – 5 % добавки

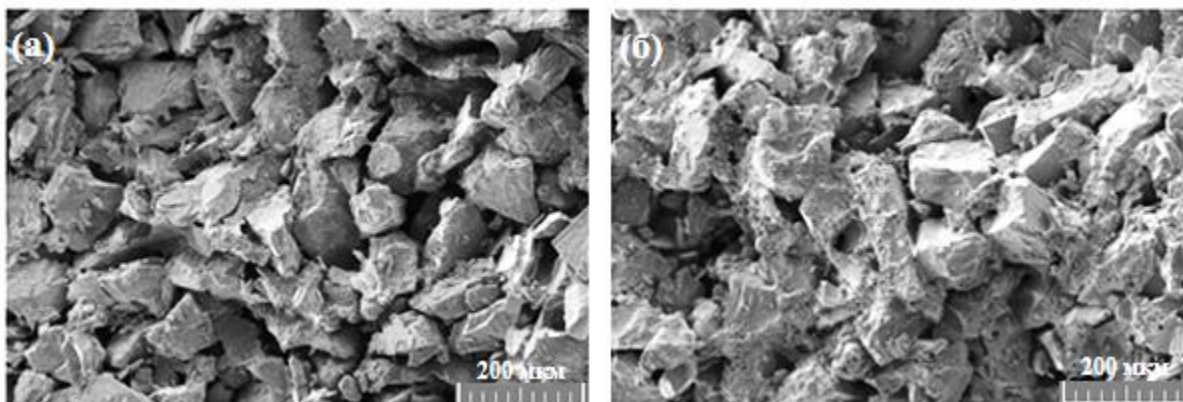


Рисунок 2.11. РЭМ - фотографии микроструктуры композита на основе зернистого карбида кремния, упрочненного субмикронными частицами эвтектики $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ (А) в количестве 3 масс.%, обжиг при температуре $1350^{\circ}C$ с выдержкой 3 ч: (а) – давление прессования 100 МПа; (б) - давление прессования 200 МПа

С повышением прилагаемого давления каркас уплотняется и упрочняется, защищая не входящие в него области от уплотнения (рис. 2.11 а) [156, 157]. Каркас образуют наиболее плотные и прочные области заготовки. Повышение содержания добавки способствует выдавливанию частиц добавки из каркаса в прилегающие более плотные области. Поэтому при содержании эвтектической добавки 5 масс.% прочность увеличивается.

Анализ результатов показывает, что давление прессования способствует формированию каркаса, обеспечивающего прочность образцов после спекания. Области, не входящие в каркас, вносят основной вклад в пористость керамики. Эвтектическая добавка содержит более мелкие частицы порошка, чем наполнитель из SiC. Содержание мелких частиц будет увеличивать внешнее и внутреннее трение, способствующее образованию плотного каркаса (рис. 2.11 б). Увеличение количества добавки меняет структуру каркаса и окружающих его областей. При спекании жидкая фаза (ее количество и свойства) также способствует процессам перераспределения компонентов. Это изменяет структуру керамики и уменьшает влияние давления прессования на пористость и среднюю плотность керамики.

Совместное использование зернистого порошка карбида и оксидных эвтектических добавок дает возможность создать керамические материалы с высокими физико-техническими характеристиками. Ультрадисперсные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, а кристаллизация придает материалу необходимую прочность и трещиностойкость. Необходимо выбрать такие добавки, которые образуются расплав при сравнительно низких

температурах, который обеспечивал бы хорошее смачивания зерен карбида кремния, стягивая их в процессе обжига, а при кристаллизации расплава образуются дисперсные соединения, обеспечивая прочность керамики.

Определение термической стойкости композита с эвтектической добавки состава "В" в условиях термоудара 1200°C - вода на дисках диаметром 30 мм и толщиной 5 мм после 20 теплосмен не обнаружено ни-каких видимых посечек и трещин.

Определение прочности балочек размерами 40x6x5 мм после теплосмены 1200°C- вода показали уменьшение прочности при изгибе на 5 %. Эти данные свидетельствуют о высокой термической стойкости композиционной керамики, изготовленной с дисперсной добавкой эвтектического состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$.

Влияние содержание добавки эвтектического состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MnO}$ на микроструктуру, плотность и прочность керамоматричных композитов на основе зернистого карбида кремния в процессе жидкофазного реактивного спекания подвергнуто систематическому исследованию. Установлено, что: (1) при термолизе 1100°C гомогенной эвтектической смеси, методом РФА подтверждено присутствие основной фазы эвтектики $\text{Al}_2\text{MnTiO}_6$, вторичные фазы MnAl_2O_4 для состава (В) и MnTiO_3 для состава (А) присутствуют до 1,5 %. (2) Наибольшие величины прочности были получены на образцах композитов с содержанием 5 масс.% добавки эвтектики состава (В), обожженных при температуре 1350°C с выдержкой в течение 3 ч. и составили 85 ± 5 МПа. Влияние давление прессование на уплотнение композитов для составов, упрочненных эвтектической добавкой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ (В), оказалось значительно выше, чем для составов, упрочненных эвтектической добавкой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ (А). (3) В процессе жидкофазного спекания отсутствует рост зерна карбида кремния, средний размер кристаллов в композитах идентичен размеру

зерна исходного порошка и составляет 100–120 мкм, а пористость уменьшается с увеличением концентрации добавки эвтектики состава (В), однако при увеличении концентрации добавки эвтектики состава (А) меньше сказывается на изменении пористости, по видимому это связано с вязкостью образующего эвтектического расплава.

Определение термостойкости образцов композита SiC с эвтектической добавкой состава В показали высокую термическую стойкость.

Продолжение раздела по добавке $Al_2O_3-TiO_2-MnO$. В рассмотренном разделе приведены результаты экспериментов, проведенных для образцов после обжига при 1350 °С. После обжига этих составов при 1300 °С и 1400 °С пористость составляла на уровне 18-20 %. После обжига при 1300 °С не наблюдается уплотнения из-за отсутствия жидкой фазы, а после обжига при 1400 °С происходит увеличение пористости за счет вспучивания расплава.

Для того, чтобы установить достоверность этих результатов, были проведены эксперименты по спеканию образцов с большим содержанием эвтектической добавки - на первом этапе содержание добавки увеличили до 7% и 10% масс., на втором этапе до 15% и 20% масс.

Добавки указанных количествах вводили составов А и В. Давление прессования во всех экспериментах составляло 100 МПа.

Образцы с добавкой состава А при всех температурах обжига имели пористость около 25 %. Образцы с добавкой состава В имели пористость после обжига при 1400 °С около 12 %, возможно, из-за различия в вязкости расплавов.

Образцы с добавками составов А и В в количестве 15 % и 20 % масс., отпрессованные при 100 МПа, обжигали при температурах 1300 °С и 1350 °С. Все образцы после обжига имели низкую плотность 2,12~2,15 г/см³ и пористость на уровне 25 %.

Кроме указанных опытов были проведены эксперименты по изучению спекания образцов композитов, состоящих из карбида кремния разной зернистости 100 мкм и 50 мкм, которые использовали как основу при соотношении 65-35 %. Добавки эвтектики составов А и В вводили в шихту в количествах 1, 3 и 5 % масс. Образцы прессовали при давлении 100 и 200 МПа и обжигали при 1250-1400 °С. Наилучшие результаты по уплотнению показали образцы, обожженные при 1350 °С, отпрессованные при 200 МПа, содержащие 5 % добавок. Образцы с добавкой состава А имели пористость на уровне 8-9 %, а с добавкой состава В ~ 7 %. Прочность при изгибе образцов составляла 40-50 МПа.

Таким образом, результаты экспериментов по изучению уплотнения и упрочнения образцов композитов на основе зернистого SiC с добавками эвтектических составов в системе Al₂O₃-TiO₂-MnO показали возможность получения керамики на основе SiC зернистого 100 мкм с добавкой состава В, вводимой в количестве 5 % масс. при прессовании образцов при 200 МПа и при температуре обжига 1350 °С с пористостью на уровне 4-5 % и прочностью при изгибе 85 МПа.

2.5. Изготовление порошков добавок эвтектических составов в системе Al₂O₃-MnO-SiO₂, подготовки шихты, изготовление и исследование структура и свойств образцов керамики на основе SiC

Керамика из карбида кремния широко применяется в различных областях техники в качестве разнообразных изделий благодаря прекрасными физико-механическим свойствам. Карбид кремния отличается высокой твёрдостью, низкой плотностью. Из него изготавливают фильтры, торцевые уплотнения, теплообменники, детали авиакосмической техники, элементы броневой защиты [158, 159]. Широко применяются в печах с рабочей температурой до 1500°С

нагреватели из карбида кремния, которые являются основными изделиями для получения указанных температур в воздушной среде.

Одним из перспективным направлений может быть использование керамических ножниц из карбида кремния для дозирования капель расплава стекла при центробежном формования стеклоторы.

Получение керамических изделий из карбида кремния связано с особенностями кристаллического строения и их изготавливают по различным технологиям.

В последние годы для получения изделий из карбида кремния использует субмикронные порошки эвтектических составов оксидных систем. Совместное использование зернистого порошка карбида кремния и оксидных эвтектических добавок дает возможность создать керамические материалы с высокими физико-техническими характеристиками. Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания и придают материалу необходимую прочность и трещиностойкость.

В данной разделе композиционную керамику из зернистого карбида кремния получали жидкофазовым реактивным спеканием на воздухе. Подробно исследовано влияние концентрации эвтектической добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO—SiO}_2$ на фазовый состав, микроструктуру и механическую прочность керамики.

Состав эвтектики следующий: Al_2O_3 -19 %, MnO -30 %, SiC -51 %. Температура плавления эвтектики составляет 1140 °С. Эта эвтектика как добавка для снижения температуры спекания керамических материалов является весьма интересной как с точки зрения ее состава, так и величины температуры образования расплава. Эвтектический расплав кристаллизуется в виде, дисперсных кристаллических фаз муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, шпинели $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и кристобалита.

Добавку эвтектического состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$ ранее применяли для получения плотной керамики из оксида алюминия. Использовали глинозем с дисперсностью 1–3 мкм, добавку вводили в количестве до 4 масс.% температура спекания составляла до 1450°C. В настоящей работе изготавливали керамику из SiC с размером зерен 100 мкм, т.е. зернистого строения. Поэтому количество добавки вводили больше, в пределах 5–15 % масс. для получения минимальной открытой пористости. Оказалось, что добавки эффективно действуют на уплотнение уже при температурах 1200–1250°C.

Композиционную керамику, из зернистого карбида кремния дисперсионно упрочненную субмикронными частицами эвтектики в системе: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$ с концентрацией, изменяемой от 5 до 15 масс.%, получали обжигом на воздухе при температурах 1200°C и 1250°C. В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок $\alpha\text{-SiC}$ Волжского абразивного завода марки F120, состав которого представлен в табл. 2.3. Порошок добавки эвтектического состава системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ получали термолизом гомогенной шихты приготовленной из гидроксида алюминия, углекислого марганца и аморфного диоксида кремния марки БС-120. Компоненты с учетом потери при прокаливании перемешивали на валковой в ацетоне в течение 3 ч. После высушивания суспензии порошок прокаливали при 1000 °C с выдержкой 2 ч. После синтеза порошок измельчали в бисерной мельнице шарами из диоксида циркония до субмикронного состояния (размер агрегатов ~0,5 мкм). Компоненты композиции зернистый карбид кремния и субмикронный порошок эвтектики смешивали в этаноле на валковой мельнице с применением барабанов и шаров из корунда в течение 2 часов, с добавлением 5-ти % водного раствора поливинилового спирта в качестве временного технологического связующего. Полученную суспензию сушили при температуре 70°C в течение 4 ч в сушильном шкафу и пропускали через сито 300 меш с размером ячейки ~ 140 мкм. Затем из

полученного порошка одноосным прессованием формовали штабики размером 40×6×5 мм и диски диаметром 20 мм и высотой 3 мм при давлении 200 и 250 МПа.

Подготовленные таким способом заготовки обжигали в температурном интервале 1200 – 1250°C на воздухе с выдержкой 3 час в печи с хромит-лантановыми нагревателями. Скорость нагревания составляла 4 °С/мин, охлаждения – 5 °С/мин. Фотографии микроструктуры исходных порошков и шихты получали с помощью электронной сканирующей микроскопии (РЭМ, модель VEGA 3, TESCAN, Словения). Фазовый состав в прокаленном порошке эвтектики определяли методом РФА (модель D/max2200, Rigaku, Япония). Кажущуюся плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Прочность при изгибе образцов определяли методом трехточечного изгиба на разрывной машине FM–500.

Таблица 2.3. Исходный состав промышленного порошка карбида кремния Волжского абразивного завода марки F–120

Химический состав		РФА-количественный состав	
Вещество	Содержание, масс.%	Вещество	Содержание, масс.%
SiC	≥ 99,649	6H-SiC	≥ 89,92
Fe ₂ O ₃	≤ 0,176	15R-SiC	≤ 7,57

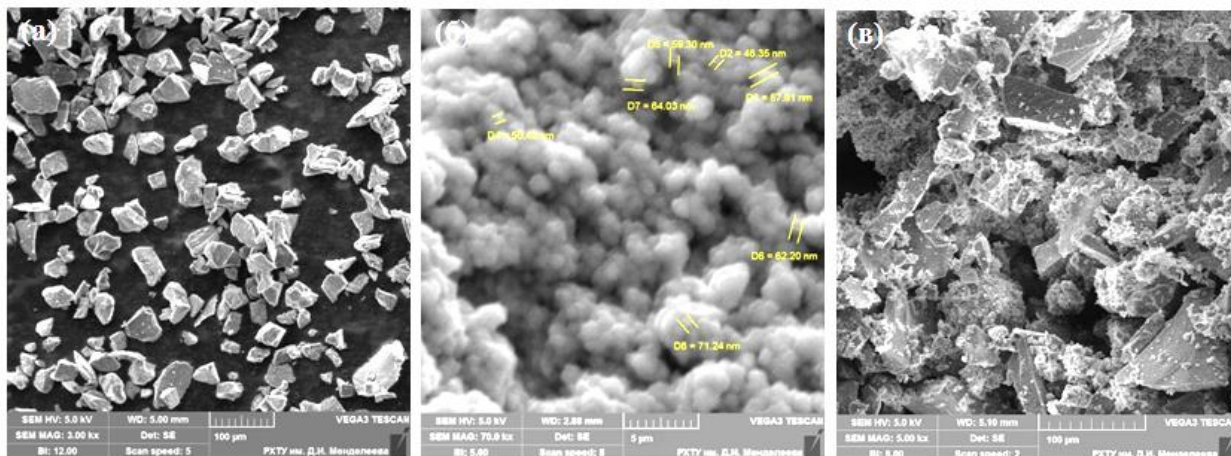


Рис. 2.12. Фотографии микроструктуры порошков (а) α -SiC, (б) Al_2O_3 -MnO-SiO₂, и (в) шихты после смешения в шаровой мельнице

На рисунке 2.12 показана микроструктура исходных порошков и шихты после смешения на валковой мельнице. Порошок карбида кремния состоит из крупных кристаллов осколочной формы, средний размер которых составляет 100 мкм (см. рис. 2.12, а). Частицы порошка добавки мелкие и агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка 2 мкм (рис. 2.12, б). При смешении на валковой мельнице происходит разрушение крупных агрегатов добавки на более мелкие фрагменты и отдельные частицы соответственно, как показано на рис. 1, в, где среди осколочных кристаллов α -SiC наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки, равномерно распределенных между зернами карбида кремния. Среднюю плотность сформованных штабиков, определенные по геометрическим размерам и массе на образцах из SiC + X масс.% (Al_2O_3 -MnO-SiO₂), где X принимает значения (см. табл. 2.4). Значение средней плотности прессовок при давлении прессования 200 и 250 МПа, составили 2,01; 2,03; 2,05; 2,21; 2,25; 2,32 г/см³ соответственно.

Таблица 2.4. Свойства исследуемых образцов композитов с эвтектической добавкой в системе Al_2O_3 -MnO-SiO₂ при различных температурах спекания

Состав	Давление прессования, (МПа)	Плотность, (г/см ³)	Пористость, (%)	Прочность при изгибе, (МПа)
<i>Температура обжига 1200°C</i>				
SiC + 5 масс.%	200	2,51	14,0	38 ±5
Al_2O_3 -MnO-SiO ₂	250	2,67	9,0	54 ±5
SiC + 10 масс.%	200	2,65	10,4	52 ±5
Al_2O_3 -MnO-SiO ₂	250	2,77	8,2	67 ±5

SiC + 15 масс.%	200	2,71	9,1	70 ±5
Al ₂ O ₃ –MnO–SiO ₂	250	2,85	6,1	88 ±5
<i>Температура обжига 1250°С</i>				
SiC + 5 масс.%	200	2,53	13,8	40 ±5
Al ₂ O ₃ –MnO–SiO ₂	250	2,70	8,5	60 ±5
SiC + 10 масс.%	200	2,68	9,5	55 ±5
Al ₂ O ₃ –MnO–SiO ₂	250	2,74	7,9	70 ±5
SiC + 15 масс.%	200	2,70	8,5	75 ±5
Al ₂ O ₃ –MnO–SiO ₂	250	2,89	4,8	95 ±5

Образцы композитов с содержанием эвтектической добавки 15 масс.%, полученные при 1200 и 1250°С (рисунок 2.13, б и в), представляют собой плотно упакованные зерна карбида кремния, вокруг которых распределены области, содержащие закристаллизованный эвтектический расплав. Эти области невелики и равномерно распределены по всему объему материала. В процессе спекания отсутствует рост зерна карбида кремния, соответственно его конечный размер идентичен размеру зерна исходного порошка и составляет ~ 100-120 мкм. Таким образом, увеличение температуры спекания при прочих равных условиях по данным таблицы 2.4, приводит к повышению плотности образцов. При температуре обжига 1250°С величина плотности достигает 96,8 % от плотности монокристалла.

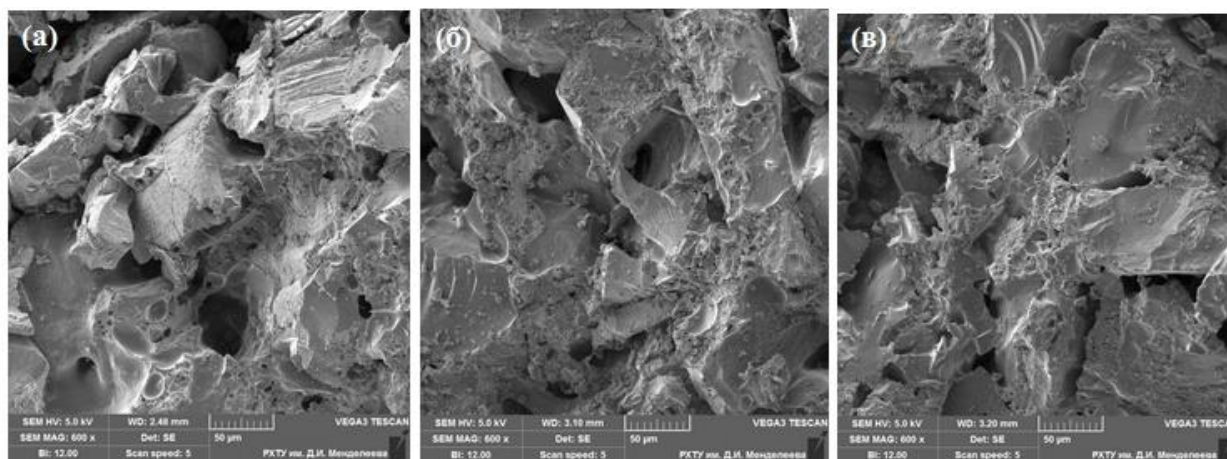


Рисунок 2.13. РЭМ-изображения сколов керамоматричных композитов: (а) – 5 масс.% эвтектической добавки, обжиг при $T=1200^{\circ}\text{C}$; (б) – 15 масс.% эвтектической добавки, обжиг при $T=1200^{\circ}\text{C}$; (в) – 15 масс.% эвтектической добавки, обжиг при $T=1250^{\circ}\text{C}$

На спеченных образцах композитов проводили определения прочности при изгибе, полученные значения представлены в таблице 2.4. Из таблицы видно, что наибольшее значение получено для образца композита, содержащего 15 масс.% эвтектической добавки, спеченного при 1250°C , и составляет 95 МПа. Также стоит отметить, что при используемой нагрузке на индентор 3,5 Н на поверхностях образцов не образовалось никаких трещин, что свидетельствует об высокой трещиностойкости образцов. Для сравнения, в работах [160, 161] композиты SiC содержащие 10 и 25 масс.%. добавки на основе оксида алюминия-диоксида титана, изготовленные спеканием в аргоне при температуре 1550°C имели значения прочности при изгибе 65 и 80 МПа, соответственно. Композит SiC с 5 масс.% Al_2O_3 , полученный горячим прессованием [162] имел значение прочности 74 МПа.

В ходе исследования установлено, что добавка эвтектического состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$ оказалась очень эффективной для спекания и упрочнения керамики из зернистого карбида кремния при температуре обжига

1250°C. С увеличением температуры спекания от 1200 до 1250°C наблюдается повышение плотности и прочности керамоматричных композитов на основе зернистого карбида кремния, дисперсионно–упрочненного субмикронными частицами эвтектики в системе $Al_2O_3-MnO-SiO_2$. Синтезированная керамика из зернистого карбида кремния при давлении прессования 250 МПа имеет прочность при изгибе до 95 ± 5 МПа, пористость 4,8 %.

Для расширения представления о действии добавок эвтектики в системе $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ были проведены эксперименты по изготовлению композита на основе SiC, содержащего SiC зерна размером 100 мкм и зерна 50 мкм при соотношении 65:35 %. Количество эвтектической добавки вводили 1,3,5 и 7 масс. в состав шихты, чтобы установить степень уплотнения и упрочнения при меньшем содержании добавки и введении в состав шихты более мелкого карбида кремния.

Образцы из приготовленных смесей прессовали при давлении 100 и 200 МПа и обжигали при температурах 1250-1300 °С в воздушной среде с выдержкой 3 ч.

При рассматриваемых условиях обжига образцы композита с добавками 5 и 7 %, отпрессованные при давлении 200 МПа имели пористость 15-18 %, а величина прочности при изгибе составляла около 60 МПа.

Применение в составе композита уменьшенного количества эвтектической добавки не приводит к уплотнению и получению пористости образцов менее 15 %. Увеличение количества добавки эвтектики до 15 %масс. в составе шихты, содержащей зерна SiC 100 мкм и 50 мкм, образцы из которой отпрессованные при 200 МПа, после обжига при 1250 °С имеют пористость 3,5 - 4%, а прочность отдельных образцов достигает 100 МПа.

Таким образом добавка эвтектического состава в системе $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ является эффективным компонентом композита на основе SiC зернистого

строения для получения образцов композита с достаточно низкой пористостью ~ 4 % и прочностью при изгибе до 95-100 МПа.

2.6. Изготовление порошков добавок в системе Al_2O_3 -(MgO)-SiC-MgO, подготовка шихты, изготовление образцов и изучение уплотнения и упрочнения керамики в процессе обжига

Обращает на себя керамики на основе SiC на кремнеземистой связке с точки зрения улучшения свойств этой керамики.

Керамику на основе зернистого SiC на кремнеземистой связке изготавливают с введением в шихту дисперсного (с размером зерен 3-5 мкм) SiC в количестве до 5-7 %масс. Во время обжига изделий при температуре 1400 °С дисперсный SiC окисляется и переходит в дисперсный и аморфный - SiO₂. Этот SiO₂, подправляясь, связывает более крупные зерна SiC, что приводит к упрочению изделия.

Однако в процессе службы такие изделия постепенно подвергается разрушению, так как аморфный SiO₂ переходит в кристобалит с увеличением объема. Поэтому возникла идея ввести в состав шихты совместно с дисперсным SiC порошок дисперсного оксида магния, который образует с SiO₂ стабильный клиноэнстатит MgO-SiO₂. Если в состав шихты дополнительно ввести дисперсный оксид алюминия, то возможно образование эвтектики в системе Al_2O_3 -MgO-SiO₂ с температурой плавления 1355 °С. При определенном сочетании этих добавок можно получить стабильный по своим свойствам керамический материал на основе зернистого SiC.

Первоначально в данном разделе провели эксперименты по изучению влияния на спекание зернистого SiC добавок смеси SiC-MgO, которому вводили в состав шихты в количестве 1,3,5 и 7 %масс. Образцы прессовали при 200 МПа и обжигали при 1300-1400 °С. После обжига при 1400 °С образцы с добавкой 7

%масс смеси SiC-MgO имли пористость 18 % и прочность около 40 МПа. Добавки в таком количестве на обеспечивает удовлетворительное спекание. В связи с тем, что при введении добавок смеси SiC-MgO не получены удовлетворительные результаты проводили эксперименты по изучению уплотнения и упрочнения керамики на основе SiC зернистостью 100 мкм с добавками различных составов, состоящих из дисперсного оксида алюминия, легированного 0,3 %масс. MgO, и смеси SiC и MgO (соотношение 2:1), вводимые при различных количествах.

Дисперсный оксид алюминия, легированный MgO, получали из гидроксида алюминия, который предварительно подвергали измельчению в среде этанола совместно с $Mg(OH)_2MgCO_3$, вводимом в количестве 0,3 % в пересчете на MgO. Суспензию высушивали и прокаливали при 1350 °С для получения твердого раствора MgO в αAl_2O_3 . Затем этот порошок подвергали измельчению в среде этанола до размера частиц ~0,5 мкм.

Для получения смеси SiC с MgO использовали порошок SiC с размером частиц 3 мкм и порошок MgO, который был получен при прокаливании $Mg(OH)_2.MgCO_3$ при температуре 700 °С. Порошки SiC и MgO перемешивали всухую на валковой мельнице.

На первом этапе было проведено изучение уплотнения и упрочнения образцов, составы которых включали SiC - основа с размерами зерен 100 мкм, 20 %масс. оксид алюминия и добавки 1,2,3,5 и 7 % смеси SiC и MgO. Итого 5 составов. Компоненты шихты перемешивали всухую на валковой мельнице. В качестве связки вводили 7 % пятипроцентного раствора ПВС. Образцы прессовали при давлении 200 МПа и обжигали при 1350 и 1400 °С в воздушной среде с выдержкой 3 ч.

Наилучшие результаты получены для образцов, обожженных при 1400 °С, содержащих 7 % смеси SiC и MgO. Пористость образцов составляла 5,8 %, а прочность при изгибе достигала 85 МПа.

Для более широкого представления и влияния этих добавок на уплотнение и упрочнение образцов керамики на основе SiC были приготовлены образцы, содержащие 10,20,30 %масс дисперсного оксида алюминия и 3 %масс смеси SiC и MgO. Образцы, отпрессованные при 200 МПа и обожженные при 1350 °С, имели пористость около 20 % и прочность при изгибе 35-40 МПа.

Далее проведены эксперименты с составами 10-30 %масс Al₂O₃, в которые ввели не 3 %, а 10 % смеси SiC и MgO.

Образцы прессовали при 200 МПа и обжигали при 1350 °С и 1400 °С. После обжига при 1350 °С образцы, содержащие 30 %масс Al₂O₃ и 10 %масс смеси SiC и MgO имели пористость около 10 %, а после обжига при 1400 °С - 4,5 %. Прочность при изгибе при этом составляла около 90 МПа.

Таким образом, можно считать, что добавка смеси дисперсных порошков SiC и MgO совместно с дисперсным оксидом алюминия, легированным 0,3 %масс MgO, является эффективной для получения достаточно плотной и прочной керамики на основе SiC.

В конечном итоге наиболее перспективной добавкой в данной серии образцов является использование составов, содержащих 20 %масс оксида алюминия и 7 %масс смеси SiC и MgO - наименьшее количество добавок при достаточно высоких показателях свойств.

2.7. Определение смачиваемости поверхности разработанных образцов композитов расплавом тарного стекла

Керамические композиционные материалы на основе SiC с добавками эвтектических составов, которые использованы в настоящей работе характеризуются пористостью на уровне 4,5-6 %, прочностью 80-100 МПа, очень высокой термостойкостью и химической стойкостью. По результатам выполненной работы возникло направление применения полученного композита в

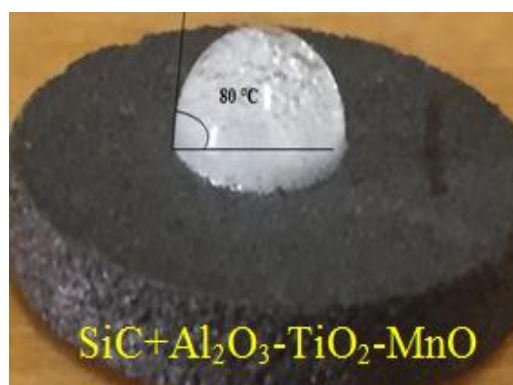
качестве керамических ножниц для дозирования (отрубание) капель расплава при центробежном формовании тарного изделий. В данном случае имеет важное значение смачивания расплавом стекла поверхности керамики.

Для оценки смачиваемости расплавом тарного стекла поверхности разработанных композиционных материалов использовали прозрачное бутылочное стекло.

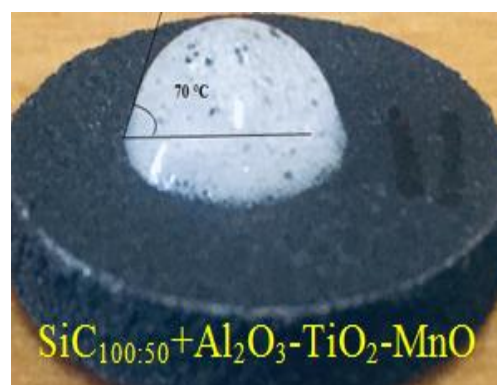
Такое стекло имеет следующий состав: SiO_2 -72%, CaO -11%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ -14, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2,5 \%$, $\text{SO}_3 \sim 0,5 \%$. Температура размягчения такого стекла составляет около 800°C .

Проведение эксперимента: на корундовую подставку укладывали опытные образцы композитов разных составов и на них помещали кусочки прозрачного бутылочного стекла. Подготовленную конструкцию помещали в нагретую после до температуры 1200°C и выдерживали 30 мин. Затем подставку с образцами вынимали из печи и охлаждали.

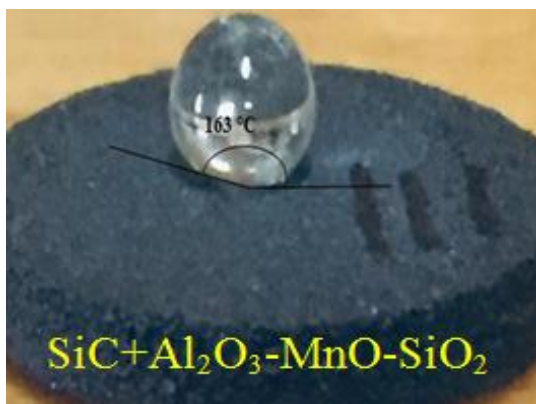
Результаты опытов приведены на фотографии, где указаны составы керамических образцов, расположенные расплава и угол смачивания поверхности образцов.



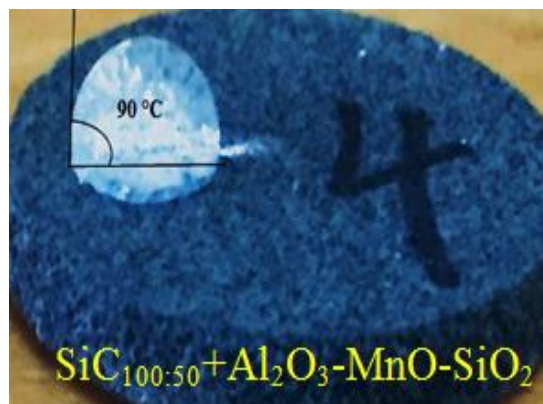
а



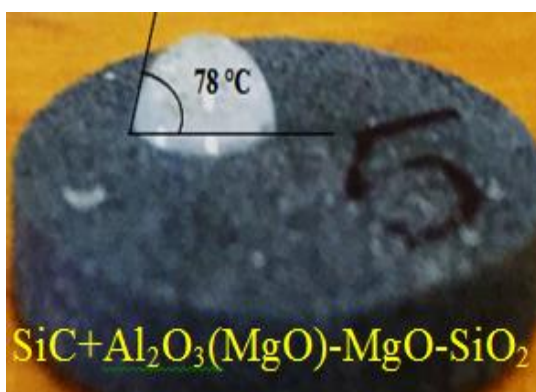
б



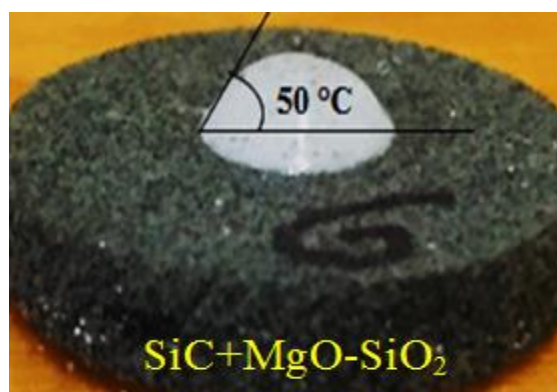
В



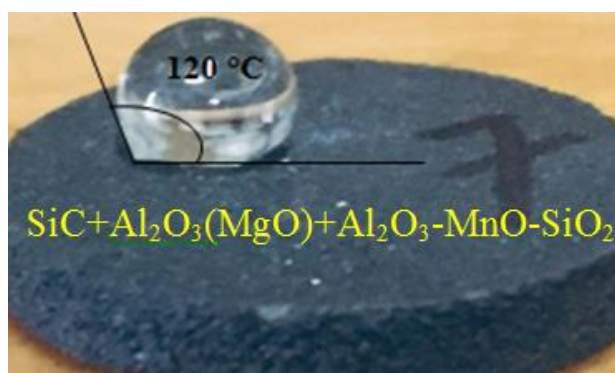
Г



Д



е



Ж

Практически полное отсутствие смачивания показал образец с добавкой эвтектического состава системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{SiO}_2$, который и был принят для изготовления керамических ножниц.

Различие в поведении расплава стекла на поверхности опытных образцов зависит от фазового состава величины пористости, размера пор. Подробно влияние этих образцов не исследовали.

2.8. Изготовление образцов керамических ножниц и элементов газовых горелок из композиционных материалов на основе SiC

Для изготовления керамических ножниц был использован состав, содержащий SiC с зерном размером 100 мкм и 15 % добавки эвтектического состава системы Al_2O_3 -MnO-SiO₂. Ножницы изготавливали по образцу, применяемого на производстве тарного стекла. Такие ножницы на производстве используют металлические, температура расплава стекла 1100-1200°C. Периодически ножницы смазывают машинным маслом. Все дымит.

Керамические ножницы можно использовать без всякой смазки. Нет дыма и гари.

Подготовленную шихту со связкой из ПВС с повышенным содержанием - до 12 %масс., использовали для набивки на деревянной оснастке, которая выполнена по конфигурации металлических ножниц. После подсушивания изделия в отформованном виде в течение суток, обжигали на керамической подставке при температуре 1300 °C с выдержкой 2 часа. Изготовленные изделия показаны на фотографии.



Для изготовления элементов газовых бытовых горелок использовали состав композита, включающий SiC с размером зерен 100 мкм и 30 % масс дисперсного оксида алюминия 7 % смеси SiC и MgO. В качестве связки использовали 5%-ной раствор ПВС.

Формовали образцы в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 5 мм при давлении 200 МПа и обжигали при 1400 °С с выдержкой 2 ч. С одной стороны с краев дисков вытачивали на шлифовальном круге проточки для выхода газа. Элементы горелок приведены на фотографии.

Изготовленные элементы были использованы в виде верхней накладке на горелочное устройство.



Выводы

1. Использование в количестве добавок порошков эвтектических составов оксидных систем позволяет получать композиты на основе карбида кремния с размером зерен ~ 100 мкм с пористостью на уровне 4-7 % и прочностью при изгибе ~ 85 МПа.
2. Наиболее эффективными добавками с точки зрения уплотнения и упрочнения являются добавки, содержащие MnO. Температуры активного уплотнения для добавок эвтектических составов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ составляют 1250°C и 1350°C соответственно всего на 100°C выше температуры образования эвтектического расплава, который, по всей вероятности, хорошо смачивает поверхность зерен SiC, способствуя их стягиванию в более плотную упаковку, что и приводит к понижению пористости. Кристаллизация расплава при охлаждении после обжига способствует упрочнению композита.
3. При использовании добавок $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ совместно с SiC-MgO при обжиге имеют место сложные процессы образования клиноэнстатита, муллита, расплава, что положительно отражается на процессе уплотнения и упрочнения.
4. Определение смачиваемости поверхности образцов разработанных композитов расплавом прозрачного тарного стекла показало практически полное отсутствие смачивания у образцов композита, содержащих добавку эвтектики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$, ввиду отсутствия взаимодействия с закристаллизованным фазами.
5. Изготовлены из разработанных составов ножницы для дозирования расплава стекла при формовании тарных изделий и элементов бытовых газовых горелок.

3. Список литературы

1. 1 Izhevskiy VA, Genova LA, Bressiani JC, et al. Review article: Silicon carbide. Structure, properties and processing. *Ceramica* 2000, 46: 4–13.
2. Willander M, Friesel M, Wahab Q, et Al. Silicon carbide and diamond for high temperature device applications. *J Mater Sci: Mater El* 2006, 17: 1–25.
3. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения [Текст] / Т.В. Андреев, Т.С. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Г.Н. Макаренко // М.: Металлургия, - 1985. – 224 с.
4. Mulla, M.A. Pressureless Sintering and Mechanical Properties of β -SiC with Alumina Additions // Ph.D. Thesis. Queen's University, Canada.
5. Guichelaar PJ. Acheson process. In: Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Weimer AW, Ed. Springer Netherlands, 1997: 115–129.
6. Chiew YI, Cheong KY. A review on the synthesis of SiC from plant-based biomasses. *Mat Sci Eng B* 2011, 176: 951–964.
7. Wang L, Hu X, Xu X, et al. Synthesis of high purity SiC powder for high-resistivity SiC single crystals growth. *J Mater Sci Technol* 2007, 23: 118–122.
8. Gitzhofer F. Induction plasma synthesis of ultrafine SiC. *Pure Appl Chem* 1996, 68: 1113–1120.
9. Inoue Y, Nariki Y, Tanaka K. Mechanism of production of ultra-fine silicon carbide powder by arc plasma irradiation of silicon bulk in methane-based atmosphere. *J Mater Sci* 1989, 24: 3819–3823.

10. Ko S-M, Koo S-M, Cho W-S, et al. Synthesis of SiC nano-powder from organic precursors using RF inductively coupled thermal plasma. *Ceram Int* 2012, 38: 1959–1963.
11. Guo JY, Gitzhofer F, Boulos MI. Induction plasma synthesis of ultrafine SiC powders from silicon and CH₄. *J Mater Sci* 1995, 30: 5589–5599.
12. Zhu CW, Zhao GY, Revankar V, et al. Synthesis of ultra-fine SiC powders in a d.c. plasma reactor. *J Mater Sci* 1993, 28: 659–668.
13. Kong PC, Pfender E. Formation of ultrafine β -silicon carbide powders in an argon thermal plasma jet. *Langmuir* 1987, 3: 259–265.
14. Lee HJ, Eguchi K, Yoshida T. Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma. *J Am Ceram Soc* 1990, 73: 3356–3362.
15. Leconte Y, Leparoux M, Portier X, et al. Controlled synthesis of β -SiC nanopowders with variable stoichiometry using inductively coupled plasma. *Plasma Chem Plasma Process* 2008, 28: 233–248.
16. Singh SK, Stachowicz L, Girshick SL, et al. Plasma synthesis of SiC from rice hull (husk). *J Mater Sci Lett* 1993, 12: 659–660.
17. Maity A, Kalita D, Kayal TK, et al. Synthesis of SiC ceramics from processed cellulosic bio-precursor. *Ceram Int* 2010, 36: 323–331.
18. Yukhymchuk VO, Kiselev VS, Belyaev AE, et al. Synthesis, morphological and properties of bio-SiC ceramics. *Funct Mater* 2010, 17: 520–527.
19. Galvagno S, Portofino S, Casciaro G, et al. Synthesis of beta silicon carbide powders from biomass gasification residue. *J Mater Sci* 2007, 42: 6878–6886.

20. Singh SK, Stachowicz L, Girshick SL, et al. Plasma synthesis of SiC from rice hull (husk). *J Mater Sci Lett* 1993, 12: 659–660.
21. Yukhymchuk VO, Kiselev VS, Belyaev AE, et al. Synthesis, morphological and properties of bio-SiC ceramics. *Funct Mater* 2010, 17: 520–527.
22. Galvagno S, Portofino S, Casciaro G, et al. Synthesis of beta silicon carbide powders from biomass gasification residue. *J Mater Sci* 2007, 42: 6878–6886.
23. S. Prochazka, “The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide”; pp. 171–81 in *Special Ceramics 6*. Edited by P. Popper. Br. Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, U.K., 1975.
24. Y.-W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, and J. G. Lee, “Effect of Initial Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [12] 3136–40 (1998).
25. Y. Zhou, H. Tanaka, S. Otani, and Y. Bando, “Low-Temperature Pressureless Sintering of SiC with Al₄C₃–B₄C–C Additions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 1959–64 (1999).
26. J. Y. Kim, Y.-W. Kim, M. Mitomo, G. D. Zhan, and J. G. Lee, “Microstructure and Mechanical Properties of β -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminum Garnet and Silica,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [2] 441–44 (1999).
27. T. B. Jackson, A. C. Hurford, S. L. Bruner, and R. A. Cutler, “SiC-Based Ceramics with Improved Strength”; pp. 227–40 in *Ceramic Transactions, Vol. 2, Silicon Carbide '87*. Edited by J. D. Cawley and C. E. Semler. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.

28. Z. C. Jou, A. V. Virkar, and R. A. Cutler, "High Temperature Creep of SiC Densified Using a Transient Liquid Phase," *J. Mater. Res.*, 6 [9] 1945–49 (1991).
29. T. B. Jackson, A. C. Hurford, S. L. Bruner, and R. A. Cutler, "SiC-Based Ceramics with Improved Strength"; pp. 227–40 in *Ceramic Transactions, Vol. 2, Silicon Carbide '87*. Edited by J. D. Cawley and C. E. Semler. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
30. D. Chen, M. E. Sixta, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe, and R. O. Ritchie, "Role of the Grain-Boundary Phase on the Elevated-Temperature Strength, Toughness, Fatigue, and Creep Resistance of Silicon Carbide Sintered with Al, B, and C," *Acta Mater.*, 48, 4599–608 (2000).
31. E. Liden, E. Carlstrom, L. Eklund, B. Nyberg, and R. Carlsson, "Homogeneous Distribution of Sintering Additives in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [7] 1761–68 (1995).
32. M. Keppeler, H.-G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. Aldinger, "High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 521–26 (1998).
33. A. Zangvil and R. Ruh, "Phase Relationships in the Silicon Carbide–Aluminum Nitride System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [10] 884–90 (1988).
34. G. D. Zhan, M. Mitomo, H. Tanaka, and Y.-W. Kim, "Effect of Annealing Conditions on Microstructural Development and Phase Transformation in Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [6] 1369–74 (2000).
35. A. Zangvil and R. Ruh, "Phase Relationships in the Silicon Carbide–Aluminum Nitride System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [10] 884–90 (1988).

36. I. B. Cutler, P. D. Miller, W. Rafaniello, H. K. Park, D. P. Thompson, and K. H. Jack, "New Materials in the Si-C-Al-O-N and Related Systems," *Nature (London), Phys. Sci.*, 275 [5679] 434–35 (1978).
37. M. Keppeler, H.-G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. Aldinger, "High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 521–26 (1998).
38. M. Nader, F. Aldinger, and M. J. Hoffmann, "Influence of the SiC Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, 34, 1197–204 (1999).
39. M. Keppeler, H.-G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. Aldinger, "High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 521–26 (1998).
40. Stein R.A., Lanig P., Leibenzeder S., (1992), Influence of surface energy on the growth of 6H- and 4H-SiC polytypes by sublimation, *Materials Science and Engineering B*, 11, pp: 69–71.
41. Muranaka T., Kikuchi Y., Yoshizawa T., (2008), Akimitsu J., Super-conductivity in carrier-doped silicon carbide, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, 044204, pp: 1–8.
42. A.H. Mesquita de Gomes, *Ada Crystallogr. (Denmark)*, vol.23, 1967, p.610.
43. A. Taylor, R.M. Jones, *Proc. Conf. on Silicon Carbide, Boston, USA, 1959* (Pergamon Press, New York, 1960, p. 147.
44. A.H. Mesquita de Gomes, *Ada Crystallogr. (Denmark)*, vol.23, 1967, p.610.

45. Rashed A. H. Properties and Characteristics of Silicon Carbide/ Rashed A. H. // Poco Graphite, Inc. 2002. –19 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.poco.com>., свободный.
46. Izhevskiy V.A. Liquid Phase Sintered SiC. Processing and Transformation Controlled Microstructure Tailoring / Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani A.H., Bressiani J.C.// Materials Research. – 2000. - v. 3. - № 4. - P. 131–138.
47. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. - М: Металлургия. 1977. - 208 с.
48. Evans R. S. Reaction Bonded Silicon Carbide / Evans R. S., Bourell D. L., Beaman J. J // SFF, Process Refinement and Applications. Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at Austin, Solid Freeform Fabrication Proceedings. – 2003, P. 414 – 422.
49. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.
50. Virial: [сайт]. URL: <http://www.virial.ru/materials/91/>.
51. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.
52. Поляк Б.И. Исследование и разработка технологии производства крупноразмерных электронагревателей из карбида кремния // Дис. ... к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. 224 с.

53. Агалямова Э.Н. Кристаллическая структура полиморфных и политипных модификаций карбида кремния // Автореф. дис. ... к.ф.–м.н. Челябинск, 2011. 19 с.
54. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. - М: Металлургия. 1977. - 208 с.
55. Балкевич В.Л. Техническая керамика / Балкевич В.Л. – М.: Стройиздат. 1984. – 256 с.
56. Narciso–Romero F.J. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide / Narciso–Romero F.J., Rodriguez–Reinoso F., Diez M.A.// Carbon/ - 1999. - v. 37. - № 11. - P.1771–1778.
57. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. - М: Металлургия. 1977. - 208 с.
58. Rashed A. H. Properties and Characteristics of Silicon Carbide/ Rashed A. H. // POCO Graphite, Inc. 2002. –19 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.poco.com>., свободный.
59. Elliot R.P. Constitution of Binary Alloys / Elliot R.P. - McGraw–Hill, New York, 1965. - p. 227.
60. Evans R. S. Reaction Bonded Silicon Carbide / Evans R. S., Bourell D. L., Beaman J. J // SFF, Process Refinement and Applications. Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at Austin, Solid Freeform Fabrication Proceedings. – 2003, P. 414 – 422.

61. Bhaumik S. K. Synthesis and sintering of SiC under high pressure and high temperature / Bhaumik S. K., Divakar C., Usha Devi S. // J. Mater. Res. Soc.. - v. 14. - № 3. - P. 901–906.
62. Mentz J. Processing of porous C/SiC via “inner siliconizing” / J. Mentz, M. Muller, H.-P. Buchkremer et al. // Carbon Conference. – Lexington, KY July 14-19, 2001.
63. Поляк Б.И. Исследование и разработка технологии производства крупноразмерных электронагревателей из карбида кремния // Дис. ... к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. 224 с.
64. Xu Huiwen, Bhatia Tania, Deshpande Swarnima A., Padture Nitin P., Ortiz Angel L., Cumbreira Francisco L. Microstructural Evolution in Liquid–Phase–Sintered SiC. Pt I. Effect of Starting Powder // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 7. P. 1578.
65. Nader M., Aldinger F., Hoffmann M.J. Influence of the α/β -SiC Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. N. 6. P. 1197 – 1204.
66. Stephen E. Sadow Anant Agarwal «Advances in Silicon Carbide Processing and Applications». Artech House. Inc., 2004. 229 p.
67. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.
68. Семченко Г.Д. Конструкционная карборундовая керамика с повышенной трещиностойкостью // Стекло и керамика. 1990. №12. С. 16 – 17.

69. A. Taylor, R.M. Jones, Proc. Conf. on Silicon Carbide, Boston, USA, 1959 (Pergamon Press, New York, 1960, p. 147.
70. E.L. Kern, D.W. Hamil, H.W. Deem, H.D. Sheets, Mater. Res. Bull (USA) vol.4, 1964, p.S25.
71. R.F. Adamsky, K.M. Merz, Z Kristallogr. (Germany), vol.3, 1959, p.350.
72. A.H. Mesquita de Gomes, Ada Crystallogr. (Denmark), vol.23, 1967, p.610.
73. Синельников, Б.М. Описание структуры кристаллических решеток карбида кремния с позиции высокомолекулярных соединений [Текст] / В. А. Тарала, И.С. Митченко // VIII Международная конференция. Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии.: Кисловодск-Ставрополь, - 2008. – 458 с.
74. Shinozaki, S. Microstructural Developments in Pressureless-Sintered β -SiC Material with Al, B and C Additions // R.M. Williams, B.N. Juterbock, W.T. Donlon, J. Hangan, C.R. Peters // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1985. – v. 64. - №10 – p. 1389-1393.
- 75.5 Williams, R.M. Effects of Sintering Temperatures on the Physical and Crystallographic Properties of β -SiC // B.N. Juterbock, S.S. Shinozaki, C.R. Peters, T.J. Whalen // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1985. – v. 64. - №10 – p. 1385-1389.
- 76.6 Sakai, T. Effects of Carbon on Phase Transformation of β -SiC with Al₂O₃ // H. Watanabe, T. Aikawa // J. of Mater. Science Letters. – 1987. – v. 71. - №7. – p. 865-866.
77. Tajima, Yo Solid Solubility of Aluminum and Boron in Silicon Carbide // W.D. Kingery // J. Amer. Ceram. Soc. – 1982. – v. 65. - №2. – p. C-27-C-29.

78. Ryswtik, W. Effects of Carbon as a Sintering Aid in Silicon Carbide // D.J. Shanefield // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – v. 73. - №1. – p. 148-150.
79. Adamiano, A. Stabilization of Cubic Silicon Carbide // L.S. Staikoff // J. Phys. Chem. Solid – 1965. – v. 26. – p. 669-672.
80. Jepps, N.W. The $6H \rightarrow 3C$ «Reverse» Transformation in Silicon Carbide Compact // T.F. Page // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – v. 64. - №12. – p. C-177-C-178.
81. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. - М: Металлургия. 1977. - 208 с.
82. Evans R. S. Reaction Bonded Silicon Carbide / Evans R. S., Bourell D. L., Beaman J. J // SFF, Process Refinement and Applications. Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at Austin, Solid Freeform Fabrication Proceedings. – 2003, P. 414 – 422.
83. Rashed A. H. Properties and Characteristics of Silicon Carbide/ Rashed A. H. // POCO Graphite, Inc. 2002. –19 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.poco.com>., свободный.
84. Munro R.G. Material Properties of a sintered α -SiC / Munro R.G. // J.Phys.Chem. Ref. Data. – 1997. - v. 26. - № 5. - P 1205–1203.
85. Войценья В.С. Перспективы использования SiC/SiC-композитов в термоядерных реакторах (по анализу международных баз данных INIS, MSC1, INSPEC) / Войценья В.С., Шепелев А.Г., Пономаренко Т.А.// Вопросы атомной науки и техники. – 2007, № 2, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, С. 160–163.

86. Snead L. L. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling/ L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Kato, T.S. Byun, S. Kondo, D. A. Petti//Journal of Nuclear Materials.-2007.- № 371.- p. 1-3.
87. Helary D. Advanced characterization techniques for SiC and PyC coatings on hightemperature reactor fuel particles/ D. Helary, O. Dugne, X. Bourrat// Journal of Nuclear Materials.-2008.-v.373.-pp. 150-156.
88. Калинина Е.В. Управление электрофизическими параметрами слоев карбида кремния и создание приборов для эксплуатации в экстремальных условиях/ Калинина Е.В. // Автореферат , 2008. - 34 стр. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.eltech.ru>, свободный.
89. Лебедев А.А. Радиационная стойкость SiC и детекторы жёстких излучений на его основе. Обзор. / Иванов А.М., Строкан Н.Б. // Физика и техника полупроводников. – 2004, т. 38, С. 129–150.
90. Афонин В.К. Металлы и сплавы. Справочник/ В.К. Афонин, Б.С. Ермаков, Е.Л. Лебедев, Е.И. Пряхин, Н.С. Самойлов, Ю.П. Солнцев, В.Г.Шипш//Изд-во НПО «Профессионал» СПб 2003 Металлы и сплавы, справочник.// 2003. - 1066 с, илл.
91. Виргильев Ю.С. Влияние нейтронного облучения на свойства углерод-углеродных композиционных материалов/ Виргильев Ю.С.// Обзорная информация ОАО «НИИГрафит» 2011 – 35 стр.
92. Manocha L.M. SiC fibers and composites by chemical vapor reaction (CVR) of host carbon materials/ L.M.Manocha, Bharat Patel, S. Manocha. // Composites and nanostructures– 2010. № 1. - p. 21-29

93. Kim W. Fabrication and material issues for the application of SiC composites to LWL fuel cladding nuclear engineering and technology/ W. Kim, D. Kim, J.Y. Park// 2013 august, VOL.45 № 4.
94. Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Ю.М. Мосин, Б.С. Скидан \\Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2011. – 204 с.
95. Патент РФ 2031886, 1995 \ Шизта для получения пористого термостойкого керамического материала\\ Лукин Е.С., Попова Н.А., Курикова С.Е, Масвж В.Н и др.
96. Горшин А.П., Карш В.В., Олейник Г.С., Островерхов В.И.\Конструкционные карбидкремниевые материалы. Машиностроение, 1975.
- 97.L.G. Matus, L. Tang, M. Mehregany, DJ. Larkin, P.G. Neudeck, Inst. Phys. Conf Ser. (UK) no.137 (1993) ch.3 p.185–8.
98. Grosa J.R. Sintering of Nanocrystalline Powders // International Journal of Powder Metallurgy. 1999. V. 35. N. 7. P. 59 – 66.
99. Bhaduri S.B. Recent Developments in Ceramic Nanocomposites // Journal of Metals. 1998. P. 44 – 51.
100. Самсонов Г.В., Ковальченко М.С. Горячее прессование. – Киев: Гос. изд. техн. лит., 1962. 212 с.
101. Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы // Пер. с нем. М.: Металлургия, 1983. 520 с.

102. Шевченко А.В., Рубан Ф.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №9. С.2–8.
103. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учеб. Пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
104. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 212 с.
105. 100.Laner W., Yuhong C., Yong J., Youjun L., Zhenkun H. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN-Re₂O₃ Additives // In: Properties and Applications of Silicon Carbide. 2011. Part 21. P. 457 – 468.
106. 101.Bhaumik S.K., Divakar C., Usha Devi S., Singh A.K. Sintering of α – SiC at High Pressures and Temperatures / In: Advances in High Pressure Science and Technology. Ed. by A.K. Singh. Tata McGraw-Hill, New Delhi. P. 263 – 280.
107. 102.M. Y. Balshin: ‘Fundamentals of powder metallurgy and metallurgy of fibers’, 336; 1972, Moscow, Metallurgy.
108. H. Gleiter: in ‘Deformation of polycrystals: mechanisms and microstructures’, (ed. N. Hansen et al.), 15–21; 1981, Roskilde, Riso National Laboratory.
109. E. N. Yakovlev, G. M. Gryaznov, V. I. Serbin, V. N. Lapovok, L. I. Trusov, V. Y. Ganelin, E. V. Kapitanov, N. B. Kukhar and V. B. Begoulev: Surf. Phys. Chem. Mech., 1983, (4), 138–141.
110. M. J. Mayo, D. C. Hague and D.-J. Chen: Mater. Sci. Eng. A, 1993, A166, 145–149.

111. R. Vaßen, A. Kaiser, J. Forster, H. P. Buchkreiner, and D. Stover, “Densification of Ultrafine SiC Powders,” *J. Mater. Sci.*, 31, 3623–37 (1996).
112. Y. Shinoda, T. Nagano, H. Gu, and F. Wakai, “Superplasticity of Silicon Carbide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2916–18 (1999).
113. Mitomo, Y. W. Kim, and H. Hirotsuru, “Fabrication of Silicon Carbide Nanoceramics,” *J. Mater. Res.*, 11, 1601–604 (1996).
114. C. E. Borsa, H. S. Ferreira, and R. H. Kiminami, “Liquid Phase Sintering of Al₂O₃/SiC Nanocomposites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 615–21 (1999).
115. J. M. Wu and Z. Z. Li, “Nanostructured Composite Obtained by Mechanically Driven Reduction Reaction of CuO and Al Powder Mixture,” *J. Alloys Compd.*, 299, 9–16 (2000).
116. L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, and S. D. Torre, “SiC–ZrO₂(3Y)–Al₂O₃ Nanocomposites Superfast Densified by Spark Plasma Sintering,” *Nanostruct. Mater.*, 11, 43–49 (1999).
117. R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic, and C. J. Maggiore, “Synthesis of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying,” *Mater. Sci. Eng.*, A155, 75–83 (1992).
118. Chanthapan, S.; Rape, A.; Gephart, S.; et al., Field assisted sintering of SiC using extreme heating rates, *Advanced materials & processes*, 169 [7] 21-26 (2011).
119. Kingery W.D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory // *J. Appl. Phys.* 1959. V. 30. N. 3. P. 301 – 306.
120. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984. 312 с.

121. Пинес Б.Я., Бадьян Е.Е. Дефекты в кристаллах // Сб. тр. Киев: Изд-во АН УССР, 1967. 220 с.
122. Prochazka, S. Ceramics for High Performance Applications // J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz // Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts. – 1974. – p. 239.
123. Гегузин, Я.Е. Физика спекания [Текст] // М.: Наука, - 1984. – 311 с.
124. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы [Текст] // М.: Metallurgy, - 1977. – 216 с.
- 125.
126. Datta M.S., Bandyopadhyay A.K., Chaudhuri B. Sintering of Nano Crystalline α -Silicon Carbide by Doping with Boron Carbide // Bull. Mater. Sci. V. 25. N. 3. 2002. P. 181 – 189.
127. Tanaka, H. Sintering of Silicon Carbide. In Silicon Carbide Ceramics – 1. Fundamental and Solid Reaction // S. Somiya, Y. Inomata // Elsevier Applied Science. Inc. USA. – 1991. – p. 213-238.
128. Suzuki, H. Boron Transport and Change of Lattice Parameter during Sintering of β -SiC // T. Hase // J. Amer. Ceram. Soc. - 1980. - v. 63. - №5-6. – p. 349-350.
129. Zhao, C. Pressureless Sintering of Silicon Carbide with Additives of Samarium Oxide and Alumina // Material Letters. – 1993. – v. 17. - №1-2. – p. 27-30.
130. Kingery, W.D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase // II. Experimental. J. App. Phys. – 1959. – v. 3. – №3. – p. 307-310.

131. Gang Wang Densification and Mechanical Properties of β -SiC with Alumina and Yttria Additions // Ph.D. Thesis. Queen's University, Kingston, Ontario, Canada. – 1999. – p. 164.
132. Орданьян, С.С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения [Текст] // СПбГТУ // СПб. - с.1-11.
133. Патент США, №778251
134. Патент США, №4829027 от 09.05.1989
135. Dijen F.K., Mayer E. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. N. 16. P. 413 – 420.
136. Tanak H. Polytypes, Grain Growth and Fracture Toughness of Metal Boride Particulate SiC Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1995. N. 78. P. 1223 – 1229.
137. Zhun G.–D., Xie R.–J., Mitomo M., Kim Y.–W. Effect of α - or β - Phase Transformation on Microstructure Development and Mechanical Properties of Fine-Grain Silicon Carbide Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 5. P. 945 – 950.
138. Tanaka H., Somiya S., Inomata Y. Silicon Carbide Ceramics–1. New York: Elsevier Applied Science, 1991. P. 213 – 238.
139. Zawrah M.F., Shaw L. Liquid-Phase Sintering of SiC in Presence of CaO // J. Ceram. Inter. 2004. N. 30. P. 721 – 725.
140. Патент США, №5855841 от 05.01.1999.
141. Патент США, № 4354991 от 19.02.1982.
142. Патент США, № 4876226 от 24.02.1989.

143. Hilmas, G.E. Effect of AlN and Al₂O₃ Additions on the Phase Relationships and Morphology of SiC // Tseng-Ying Tien // J. Mater. Sci. – 1999. - №34. – p. 5605-5612.
144. Huang, Z.H. A new Sintering Additive for Silicon Carbide Ceramic // D.C. Jia, Y. Zhou, Y.G. Liu // J. Cer. Inter. – 2003. - №29. – p. 13-17.
145. Самсонов, Г.В. Карбиды и сплавы на их основе [Текст] / Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич // К.: Наукова Думка, - 1976. – 283 с.
146. Derre, A. System Si-Al-Mg-O: Thermodynamic Aspects of its Influence on the Oxidation Resistance of Silicon Carbide at High Temperature // M. Ducarroi, M. Allibert // J. of the Eur. Cer. Soc. – 1994. - №14. – p. 53-59.
147. Орданьян С.С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения // Химический журнал Армении. 2009. Т. LXII. № 5. С. 547 – 556.
148. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.
149. Abraham T. Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
150. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
151. Лемешев Д.О., Макаров Н.А. Методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 120 с.

152. Практикум по технологии керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. М.:ООО РИФ «Стройматериалы», 2004. 195 с.
153. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986. 272 с.
154. Бочвар А.А. Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956. 495 с.
155. Лабораторный практикум по методам исследования материалов электронной техники и наноматериалов: учеб.пособие / Н.Г. Горащенко, О.Б. Петрова, И.В. Степанова. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 109 с.
156. Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al-SiC //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 373–380.
157. Беляков, А. В. Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов //Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 56–61.
158. Беляков, А. В. Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 55–62.
159. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе карбида кремния для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
160. Wilkes T.E., Harder B.J., Almer J.D., Faber K.T. Load partitioning in honeycomb-like silicon carbide aluminum alloy composites // Acta Materialia. 2009. V. 57. N 20. P. 6234–6242.

161. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. // *Composites Science and Technology*. – 2001. V. 61. P. 1899–1912.
162. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives / Agnieszka Gubernat, Ludosław Stobierski, Paweł Łabaj // *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 27, Iss. 2/3. 2007. P. 781--789.