

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



Седанова Елизавета Павловна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ SiC-КЕРАМИКИ ПРИ ИСКРОВОМ
ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Лидер Андрей Маркович

Томск – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Получение карбидокремниевой керамики с различными структурой, составом и свойствами	11
1.1 Кристаллическая структура карбида кремния	11
1.2 Свойства политипов карбида кремния.....	16
1.3 Применение материалов на основе карбида кремния	17
1.4 Получение карбидокремниевой керамики	20
1.4.1 Твердофазное спекание	21
1.4.2 Жидкофазное спекание.....	23
1.4.3 Реакционное спекание	23
1.4.4 Спекание под давлением	24
1.4.5 Искровое плазменное спекание	25
1.4.6 Получение пористой керамики.....	30
1.4.7 Физико-механические свойства карбидокремниевой керамики.....	34
1.5 Особенности формирования керамических материалов из прекерамических бумаг	36
1.5.1 Производство прекерамических бумаг	38
1.5.2 Получение и свойства керамики из прекерамических бумаг на основе SiC	42
Выводы по главе 1	44
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	46
2.1 Материалы исследования	46
2.1.1 Производство прекерамической бумаги.....	46
2.1.2 Получение SiC-керамики	49
2.2 Методы исследования структуры и состава материалов	53
2.2.1 Пробоподготовка.....	54
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ.....	54
2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	55

2.2.4	Определение плотности и пористости материала	55
2.3	Методы исследования физико-механических свойств материалов.....	56
2.3.1	Определение микротвёрдости по Виккерсу	56
2.3.2	Определение модуля Юнга	57
2.3.3	Определение предела прочности при изгибе	59
Глава 3.	Формирование структуры и фазового состава SiC-керамики, полученной из прекерамических бумаг методом ИПС	61
3.1	Закономерности ИПС прекерамических бумаг на основе SiC.....	61
3.2	Усадка материала при ИПС прекерамических бумаг на основе SiC.....	65
3.3	Структурно-фазовое состояние SiC-керамики.....	71
3.3.1	Исследование фазового состава SiC-керамики в зависимости от температуры и давления ИПС	71
3.3.2	Исследование влияния температуры и давления ИПС на микроструктуру SiC-керамики	74
	Выводы по главе 3.....	81
Глава 4.	Физико-механические свойства SiC-керамики, полученной из прекерамических бумаг	83
4.1	Исследование влияния структуры на величину твердости и модуля Юнга SiC-керамики.....	84
4.2	Исследование влияния структуры на величину предела прочности SiC-керамики.....	86
	Выводы по главе 4.....	91
	Заключение	92
	Список использованной литературы	94
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	111

Введение

Актуальность темы исследования. Интенсивное развитие авиакосмической техники, судостроения, атомной и водородной энергетики обуславливает необходимость создания новых материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами. Керамические материалы на основе карбида кремния (SiC) отличаются высокими значениям механических характеристик, стойкостью к высоким температурам, коррозии и радиации, что обуславливает широкий спектр их применения в промышленности.

Перспективность применения SiC-керамики по конкретному назначению обусловлена ее структурой и комплексом свойств, что преимущественно определяется морфологией и составом керамического сырья, а также технологией его консолидации. В настоящее время для получения SiC-керамики используются порошковые материалы и технологии их последующего спекания, такие как горячее прессование, искровое плазменное спекание (ИПС), реакционное спекание. Однако традиционные порошковые методы, как правило, не позволяют получать изделия с градиентной микроструктурой, ламинированные композиционные материалы и изделия со сложной формой. При этом такие материалы являются востребованными, так как позволяют повысить физико-механические и придать функциональные свойства SiC-керамике [1].

Применение прекерамических бумаг – композиционного материала, состоящего из целлюлозной матрицы с порошковым неорганическим наполнителем – позволяет создавать многослойные структуры для спекания изделий требуемой формы, послойного армирования заготовки перед спеканием для повышения механических свойств изделий и создания градиентных структур при чередовании слоев бумаги с разным составом.

Ввиду возможности контролировать отдельные параметры в процессе и точно задавать режим спекания – скорость нагрева, температуру спекания, длительность изотермической выдержки и величину давления – ИПС характеризуется большой гибкостью технологического процесса. Данная

технология позволяет получать керамику из тугоплавких соединений высокой плотности за короткий по времени цикл спекания, способствуя этим формированию ее мелкозернистой структуры и, как следствие, улучшению прочностных свойств [2].

Применение прекерамических бумаг в качестве исходного материала и определение оптимальных параметров ИПС может стать новым подходом к производству SiC-керамики с контролируемой структурой и свойствами. Описанное предположение требует проведения ряда комплексных исследований.

Следуя из вышесказанного, **целью данной работы** являлось установление закономерностей влияния параметров искрового плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамики, полученной из прекерамических бумаг на основе SiC.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установление закономерностей кинетических процессов искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе SiC.
2. Установление закономерностей изменения микроструктуры и фазового состава SiC-керамики в зависимости от режимов ИПС (температура, давление).
3. Анализ влияния режимов ИПС на физико-механические характеристики (твердость, модуль Юнга, прочность на изгиб) формируемой SiC-керамики.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день выполнено значительное количество работ, посвященных получению SiC-керамики методом искрового плазменного спекания. Эффективность метода ИПС для получения высокоплотных мелкозернистых SiC-керамик, результаты исследований влияния параметров ИПС, фазового состава и морфологии спекаемых порошков и использования спекающих добавок на структуру с свойства керамики представлены в работах российских и зарубежных авторов: Перевислов С.Н., Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Феоктистов А.В., Кардашова Г.Д., Московских Д.О., Olevsky E., Goller G., Tamari N., Hayun S., Hojo J.

В международных публикациях существующий опыт получения керамических материалов из прекерамических бумаг освещен достаточно узко.

Основоположниками данного направления исследований следует считать научный коллектив под руководством Travitzky N. В опубликованных коллективом работах прекерамические бумаги с наиболее часто встречаемыми наполнителями – Ti_3SiC_2 , Al_2O_3 и SiC – подвергались пиролизу с последующей инфильтрацией пористой заготовки. В работах детально описаны технология и химико-физические основы производства прекерамических бумаг, проведены исследования структуры керамики из бумаг с волокнами разной длины, установлена анизотропия механических свойств в полученных материалах в зависимости от ориентации бумажных слоев. Однако, комплексных исследований формирования керамики при спекании многослойных структур из прекерамических бумаг методом ИПС не проводилось.

Научная новизна работы. Достижение поставленной в работе цели в полной мере отражает научную новизну полученных результатов:

1. Впервые методом искрового плазменного спекания была получена керамика из прекерамических бумаг на основе SiC .
2. Установлены закономерности протекания кинетических процессов при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе SiC : описаны основные стадии уплотнения материала.
3. Установлены закономерности влияния температуры и давления ИПС на плотность, пористость и микроструктуру SiC -керамики.
4. Установлены корреляционные зависимости, описывающие влияние параметров ИПС на физико-механические свойства SiC -керамики, полученной из прекерамических бумаг.

Положения, выносимые на защиту:

1. Усадка материала в процессе искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с концентрацией порошкового SiC наполнителя 90 масс. % увеличивается от 7 % до 55 % (2100 °C) и от 20 % до 55 % (2200 °C) при повышении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа.
2. Плотность спеченной SiC -керамики увеличивается в 1,6 и 1,2 раза при повышении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа при температуре

изотермической выдержки 2100 °С и 2200 °С, соответственно. Увеличение плотности от 2,43 г/см³ до 2,91 г/см³ сопровождается уменьшением среднего размера пор от 8,3 мкм² до 4,3 мкм².

3. Искровое плазменное спекание прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из SiC (90 масс. %) при температурах 2100 °С и 2200 °С и давлениях прессования (5 – 100 МПа) приводит к уменьшению соотношения фаз 6Н-SiC/4Н-SiC от 11,5 до (3 – 5,6), обусловленное влиянием углерода, образованного при разложении целлюлозных волокон.

4. Увеличение давления прессования ИПС до 100 МПа при температурах 2100 °С и 2200 °С приводит к повышению механических характеристик полученной из прекерамических бумаг SiC-керамики: твердости до 17,1 ГПа, модуля Юнга до 335 ГПа, предела прочности на изгиб до 360 МПа, обусловленное снижением пористости и распределением пор по размерам.

Теоретическая значимость работы. Результаты диссертационной работы вносят вклад в понимание процессов искрового плазменного спекания керамических материалов на основе SiC с применением высоконаполненных прекерамических бумаг с органическими целлюлозными волокнами, дают представления об условиях их формирования и микроструктурных особенностях.

Практическая значимость работы заключается в установлении режимов искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе SiC, позволяющих формировать керамику с контролируемым структурно-фазовым состоянием и физико-механическими свойствами. Установленные закономерности формирования SiC-керамики могут найти применение при разработке материалов фильтрующих элементов и конструкционных материалов водородной и ядерной энергетики.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Соглашение между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Томским политехническим университетом № 075-03-

2021-287/6 по теме исследования «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем».

2. Соглашение между ТПУ и Российским Научным Фондом № 19-19-00192 «Разработка научных основ синтез градиентных керамических материалов на основе МАХ-фаз из прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания».

3. Соглашение между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Томским политехническим университетом № 075-15-2021-1308/4, Приоритет-2030-НИП_ЭБ-041-1308-2022, по теме исследования «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода».

Результаты использовались при подготовке лекционных материалов и методических указаний к лабораторным работам по дисциплинам «Экспериментальные методы исследования конденсированного состояния», ««Приборы и установки для анализа твердого тела», реализуемым в Отделении Экспериментальной Физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Методология и методы исследования. В качестве объекта исследования использовались высоконаполненные (90 масс. %) прекерамические бумаги с порошковым наполнителем на основе SiC. Предметом исследования являлись закономерности формирования структуры и физико-механических свойств SiC-керамики при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг. Исследование кинетических процессов спекания осуществлялось на основе дилатометрических данных усадки материала в процессе ИПС. Измерение кажущейся плотности, пористости и водопоглощения проводилось по методу гидростатического взвешивания. Исследования фазового состава и микроструктуры осуществлялись методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, соответственно. Измерение микротвердости проводилось по методу Виккерса, модуля Юнга – по методу Оливера-Фарра. Анализ прочностных характеристик проводился на основе результатов механических испытаний на трехточечный изгиб.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов и методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора заключается в проведении большинства экспериментальных исследований (планировании экспериментов, подготовке спекаемых материалов, исследовании микроструктуры и механических характеристик), обработке результатов исследований, их анализе на основе существующих представлений физики конденсированного состояния; в самостоятельном написании и сопровождении опубликования большинства научных статей по теме диссертационной работы.

Апробация результатов работы и публикации. Материалы были представлены на международных и всероссийских конференциях: V Международная конференция по инновациям в неразрушающем контроле «SIBTEST-2019» (Екатеринбург, 2019 г.); Конференция молодых специалистов «Инновации в атомной энергетике (Москва, 2019 г.); Научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (Москва, 2019 г.); Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (Томск, 2019 г.); XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2020 г.); XXI Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск, 2020 г.); Material Science and Engineering Congress (MSE-2020) (Saarbrücken, 2020 г.); X Школа-конференция Молодых атомщиков Сибири (Томск, 2020); XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2021 г.); XXII Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск, 2021 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 22 работы, из них 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК, 8 статей в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (в том числе 2 статьи в журналах II квартиля).

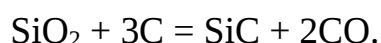
Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Общий объем диссертации составляет 112 страниц, включая 42 рисунка, 11 таблиц, 164 библиографических источника.

Глава 1. Получение карбидокремниевой керамики с различными структурой, составом и свойствами

1.1 Кристаллическая структура карбида кремния

Карбид кремния – неорганическое бинарное соединение углерода (C) и кремния (Si).

На сегодняшний день существует ряд технологий получения порошка карбида кремния. Наибольшее распространение имеет классический метод Ачесона [3], применяемый для производства порошков технической чистоты. Синтез протекает согласно реакции нагрева особо чистого кварца (более 99,5% SiO₂) и нефтяного кокса в диапазоне температур (1600 – 2500) °C:



Нагрев осуществляется в печах электрического сопротивления с графитовыми нагревателями. Синтезированные кристаллы SiC измельчают в порошки необходимых фракций. Для получения кристаллов SiC высокой чистоты применяются альтернативные методы синтеза, как метод Лели, физического переноса пара, химическое осаждение из паровой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, реакции с плазмой [4].

Первая диаграмма состояния системы Si-C была опубликована Н.Н. Новотным в 1954 году [5]. Позднее диаграмма была дополнена В.Ф. Функе [6] и В.Ф. Книппенбергом [7]. На рисунке 1.1 приводится обобщенный вид диаграммы SiC при нормальном давлении в зависимости от температуры.

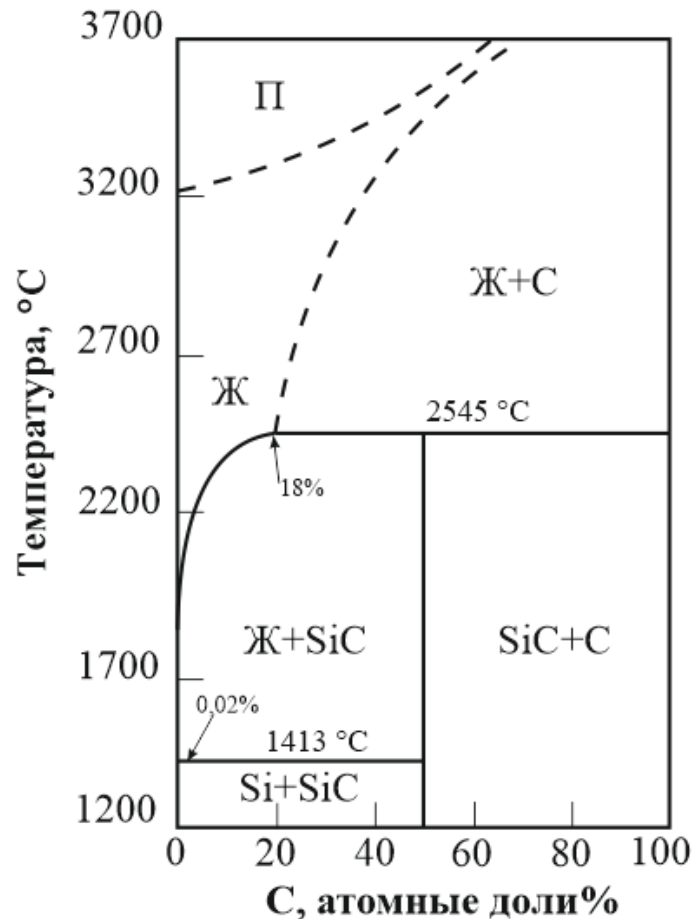


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Si-C при 10^5 Па [8]

Из анализа диаграммы следует, что карбид кремния – единственное соединение, образующееся в системе. На диаграмме обозначены эвтектическое превращение при 1413 $^{\circ}\text{C}$ и перетектическое разложение при 2545 $^{\circ}\text{C}$ для эквимольного (50% Si + 50% C) соединения [9, 10]. Карбид кремния не имеет конгруэнтной точки расплава, в закрытой системе разлагаясь на графит и кремниевый расплав (Ж). В открытой системе разложение начинается от 2300 $^{\circ}\text{C}$, SiC разлагается на газообразный кремний и графит [10]. Растворимость углерода в жидком кремнии при температуре эвтектики составляет 0,02 %, а при достижении перетектической температуры возрастает до 18 % [11]. Температура кипения Si определяется равной ~ 3227 $^{\circ}\text{C}$, температура сублимации углерода ~ 3798 $^{\circ}\text{C}$ [10].

Кристаллическая решетка SiC образована аналогично решетке алмаза: имеет вид тетраэдра, состоящего из атомов углерода, в который заключен атом кремния (SiC_4), и наоборот (CSi_4). Связь атомов кремния и углерода на 88% ковалентная и

на 12% ионная, ковалентная связь характеризуется sp^3 гибридизацией, среднее расстояние между двумя атомами Si или двумя атомами C составляет 3,08 Å, между атомами Si и C – 1,89 Å [12, 13].

Структура карбида кремния строится из элементарных слоев, состоящих из одинаково ориентированных тетраэдров SiC_4 и CSi_4 , и имеет в основе плотную упаковку [14, 15].

Карбид кремния существует в следующих структурных модификациях: кубической β -SiC, имеющей форму сфалерита, и α -SiC (вюрцитная), для которой характерно явление политипизма – способности вещества кристаллизоваться в нескольких модификациях, структурные особенности которых проявляются в одном направлении. Политипизм объясняется тем, что одни и те же атомы вещества могут образовывать различные устойчивые кристаллические решётки, которые соответствуют минимумам энергии Гиббса [16]. Параметры решеток SiC неизменны в плоскости слоя и различны в плоскости, перпендикулярной слоям структуры [12–16]. Политипы α -SiC отличаются периодом повторяемости слоев. Для обозначения политипов карбида кремния Л.С. Рамсделлом [17] были введены символы, состоящие из цифры, характеризующей число слоев в упаковке, и буквы латинского алфавита для определения сингонии. Так, кубическая модификация SiC записывается в форме 3C-SiC, а гексагональная в чистом виде имеет запись 2H-SiC. Остальные политипы формируются при комбинации этих двух структур. Наиболее распространены на производстве гексагональные политипы 4H-SiC и 6H-SiC и ромбоэдрический 15 R-SiC [12].

Стабильность политипов SiC при производстве кристаллов и в процессе их применения в первую очередь зависит от температуры [18]. На рисунке 1.2 показана диаграмма политипического состава карбида кремния. Простейшая гексагональная модификация 2H-SiC – самая нестабильная – при температуре выше 400 °C переходит в двухфазное состояние (2H+3C) [19] и сохраняется до температуры 1400 °C [20]. Кубическая форма 3C-SiC считается более стабильной, чем гексагональная до значений температур 1600 °C [21] – 2100 °C [22].

Повышение температуры до 1800 °C ведет к плавному переходу 3C-SiC в 6H-SiC [20]. 4H-SiC политип наблюдается от 1600 °C, 15R – выше 2200 °C [12, 20].

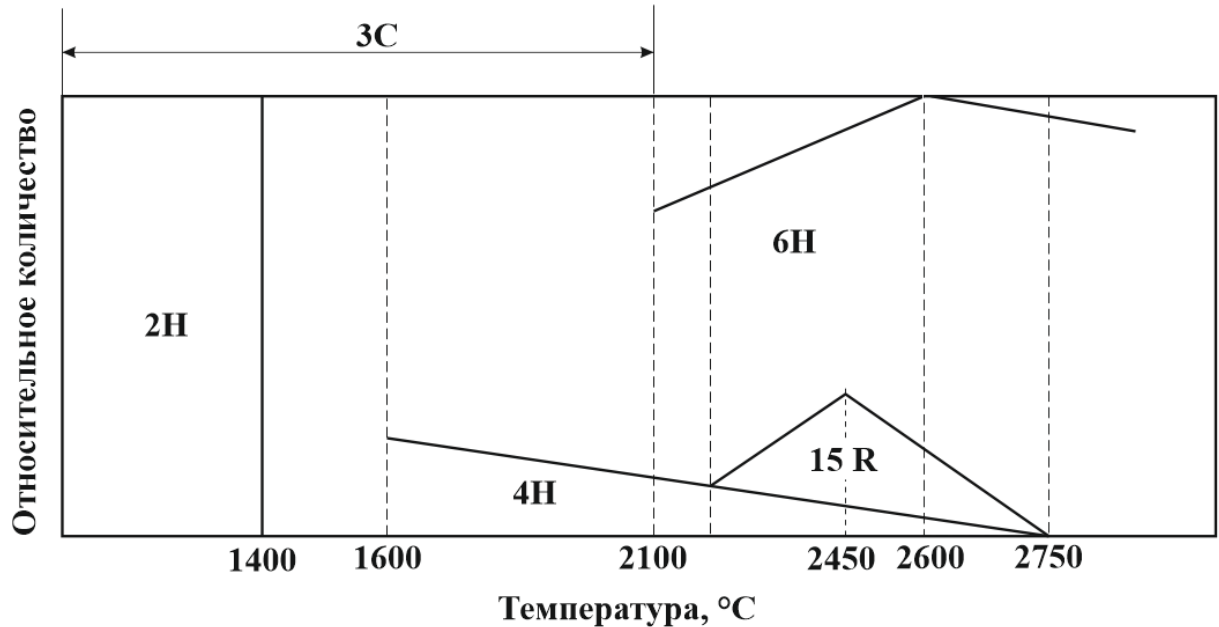


Рисунок 1.2 – Диаграмма фазовой стабильности политипов SiC [20]

Помимо температурной зависимости, выявлено влияние на формирование структуры SiC небольшого количества примесей алюминия, углерода и бора, способствующих стабилизации политипа 4H-SiC при переходах 3C→6H→4H [22–25]. Так в работе [25] было показано, что при нагреве до температур (2000 – 2200) °C чистый порошок кубического 3C-SiC приобретает гексагональную структуру, представленную преимущественно политипом 6H-SiC. Введение в нагреваемую смесь добавки алюминия в количестве от 0,01 масс. % до 0,46 масс. % привело к увеличению отношения количества фаз 4H-SiC/6H-SiC от 0,04 до 3,26, соответственно. В случае нагрева порошка 6H-SiC до тех же температур и с введением добавки Al от 0,06 масс. % до 0,34 масс. % значение 4H-SiC/6H-SiC также изменяется от 0,28 до 1,49.

Влияние добавок бора и углерода на фазовой состав материалов, полученных путем изотермической выдержки при температуре 1900 °C в течение 1 часа спрессованной под 50 МПа смеси 3C-SiC (76 %) и 6H-SiC (24 %), показано в работе

[22]. Добавление 3 масс. % углерода привело к появлению на дифрактограммах пиков 4Н-SiC, и следующему перераспределению фаз: 3С-SiC (36 %), 6Н-SiC (27 %) и 4Н-SiC (37 %). При добавлении 0,9 масс. % бора кубическая модификация полностью переходит в гексагональную, при этом содержание фаз 6Н-SiC и 4Н-SiC составило 3 % и 97 %, соответственно. Комплексное исследование фазового перехода 6Н→4Н при температурах (1900 – 2200) °С в присутствии добавок В₄С до 0,5 масс. % описано авторами [24].

Механизм перехода политипа 6Н-SiC в 4Н-SiC обусловлен образованием дефектов упаковки в кристаллической структуре при его взаимодействии с атомами примесей [26]. Преобразование политипа 6Н в 4Н может быть результатом соответствующих смещений слоев, вызванных зарождением и расширением вакансионных дефектов в отдельных близко расположенных двойных слоях Si и C. Во время спекания при добавлении примесей, а также в результате повышения температуры, происходит образование вакансий, что способствует интенсификации процессов диффузии атомов кристаллической решетки и их миграции. Впоследствии это приводит к образованию частичных дислокаций и смещению атомных слоев с формированием политипа с меньшей свободной энергией Гиббса [27].

Повышенное давление, прикладываемое к материалу, также влияет по процессы перехода одного политипа в другой, что подтверждается рядом исследований [28–31]. Авторами [29] установлено, что при спекании порошков чистого 3С-SiC при повышенных давлениях – от 4,5 ГПа до 6,5 ГПа – температура начала перехода 3С→6Н составляет 2500 °С, что значительно выше значений, приведенных на рисунке 1.2. В свою очередь нагрев 6Н-SiC до 2500 °С под давлением от 4,5 ГПа до 6,5 ГПа ведет к началу протекания обратного перехода 6Н→3С. Переход α -SiC в β -SiC, как указано авторами [30, 31], характерно при нагружении без нагрева кристаллов α -SiC давлениями выше 65 ГПа. Механизмы таких переходов также обусловлены образованием дефектов упаковки, связанных с интенсификацией диффузии атомов SiC [29, 31].

1.2 Свойства политипов карбида кремния

Вследствие различий структуры, политипы карбида кремния обладают свойствами, разнящимися по своим значениям. Некоторые свойства политипов 3C, 4H и 6H представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики политипов карбида кремния

Характеристика политипа	3C-SiC (β -SiC)	4H-SiC (α -SiC)	6H-SiC (α -SiC)
Параметры решетки, Å [32]	a=4,359	a = 3,079 c = 10,254	a = 3,082 c = 15,118
Плотность, г/см ³ [13]	3,215	3,217	3,217
Микротвёрдость, ГПа [33 – 35]	(25 – 30)	27	(20 – 28)
Коэффициент Пуассона [35]	0,267	0,231	0,231
Модуль Юнга, ГПа [36]	340	(350 – 400)	(350 – 400)
Теплопроводность, Вт/(см·°C) [36]	3,6	3,7	4,9
Коэффициент теплового расширения, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ [37]	(3,8 – 5,5)	(5,12 – 5,77)	(5,12 – 5,77)
Потеря массы при коррозии, мг/см ² ·день [38]			
в кислотах	0,01<0,1	<0,01	<0,01
в щелочах	0,01<0,1	<0,01	<0,01

Карбид кремния является твердым веществом, для него характерны высокие модуль упругости, теплопроводность и низкий коэффициент термического расширения, что объясняется сильными ковалентными связями между атомами кремния и углерода в кристаллической решетке.

Карбид кремния относится к химически инертным при нормальных условиях веществам. Он устойчив к воздействию минеральных кислот, щелочей. Взаимодействие SiC с кислородосодержащими газами происходит при температурах выше 800 °C с образованием на поверхности защитной кварцевой пленки SiO₂. Разрушение пленки происходит при нагреве выше 1600 °C [3]. В диапазоне температур (1200 – 1400) °C наблюдаются реакции с фтором, хлором, монооксидом углерода, азотом. Также карбид кремния взаимодействует с

расплавами карбонатов, гидроксидов и сульфатов щелочных металлов [3, 12, 38]. Как видно из таблицы 1.1, α -SiC более устойчив к воздействию агрессивных сред. Также в [38] отмечается, что при наличии большого количества примесей устойчивость к коррозии SiC снижается.

Радиационная стойкость материалов во многом зависит от их структуры. Плотнупакованные структуры карбида кремния с высокой симметрией характеризуются пороговой энергией дефектообразования от (25 – 35) эВ до 100 эВ [39]. Различия в поведении разных политипов SiC при облучении достоверно не выявлены [40].

В большей степени структурные различия влияют на электрофизические свойства, химическую стойкость и температурную стабильность, что делает ту или иную модификацию предпочтительной для конкретного применения.

1.3 Применение материалов на основе карбида кремния

Благодаря высоким значениям механических характеристик, стойкости к высоким температурам, коррозии и радиации карбид кремния находит применение в машиностроении, ядерной, металлургической, оборонной, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности [41].

Объем пор, их размер и распределение в структуре керамики оказывают большое влияние на такие ее свойства, как прочность, температурная стойкость, кислотоупорность, теплопроводность и проницаемость.

Пористость керамики принято характеризовать рядом показателей [42, 43],:

- истинную плотность – массу одного кубического сантиметра материала, исключая поры;
- кажущуюся плотность – массу одного кубического сантиметра материала, включая поры;
- открытую пористость – объем пор, заполняемых жидкостью;

– водопоглощение – весовое количество жидкости, заполняющей поры материала;

– дифференциальные и интегральные кривые распределения пор по их размерам.

Согласно [43], исходя из значений открытой пористости, керамика подразделяется на пористую и спекшуюся (до 5% пористости). В настоящее время в различных областях промышленности для фильтрации растворов щелочей, кислот, литейных сплавов и горячих газов крайне востребована термостойкая пористая (от 20% до 95% [44]) керамика. Для использования керамических материалов в качестве фильтров необходимо наличие разветвленной сети открытых пор по возможности разного размера и с высоким показателем удельной поверхности [45]. Карбидокремниевые фильтры с рабочими температурами (1500 – 1700) °С применяются для фильтрации сплавов сталей и расплава чугуна [44], горячих дымовых газов [45], в качестве дизельных сажевых фильтров [46, 47]. Также высокопористые керамики SiC выступают в качестве основного материала пористых горелок [48, 49], носителей катализаторов для окисления газов [50], термоизоляторов [44].

На сегодняшний день карбид кремния относится к важнейшим компонентам современной конструкционной и инструментальной керамики [42]. Несмотря на то, что SiC обладает целым комплексом полезных механических свойств, его основной недостаток – хрупкость. Пористость в свою очередь существенно снижает показатели прочности материала. Для получения плотной керамики используют ряд подходов, способствующих интенсификации спекания, среди которых использование порошков SiC мелкой фракции и применение спекающих добавок [51]. Увеличение вязкости разрушения керамики достигается при армировании матрицы SiC непрерывными и дисперсными наполнителями, например, карбидокремниевыми или углеродными волокнами, что позволяет существенно расширить область применения керамики [52–54].

Высокопрочные жаростойкие карбидокремниевые материалы стойкие к коррозии применяются при производстве брони для защиты спецтехники и военнослужащих [55, 56], автомобильных систем торможения, печных футеровок в металлургии, вставок сварочных и газовых сопел [57], деталей теплообменной аппаратуры и насосов для перекачки коррозионноактивных жидкостей [57, 58].

За счет значительных стойкости к высокотемпературному окислению и прочности при небольшой плотности керамоматричные композиты SiC_f/SiC , армированные SiC волокнами, являются перспективными материалами для замены жаропрочных никелевых сплавов в качестве материалов лопаток газотурбинных двигателей [59], внутренней облицовки корпусов турбин и других элементов устройств и аппаратов авиакосмической техники [60–62].

В виду своей стабильности в широком температурном диапазоне и плотной кристаллической структуры кубический 3C-SiC рассматривается как наиболее подходящая модификация карбида кремния для его применения в ядерной энергетике [63]. В [64] спеченный SiC предлагается как основной материал пеналов для изоляции высокоактивных ядерных отходов и отработавшего ядерного топлива в геологических формациях. Электронные датчики, применяемые в помещениях и камерах приборов с повышенными температурой и радиацией, работают преимущественно на карбидокремниевых полупроводниках [63, 65]. Значимая роль карбиду кремния отводится в исследованиях, посвященным созданию «толерантного» ядерного топлива для энергетических реакторов с водным теплоносителем [66]. Этот тип топлива должен в течение длительного времени сохранять целостность и не вступать в реакцию с перегретым водяным паром в условиях аварии с потерей теплоносителя, вызывающей сильный разогрев оболочек топливных элементов. Достигнуть таких качеств возможно путём модификации или создания новых оболочек топливных элементов, традиционно выполняемых из сплавов циркония. На сегодняшний день существует ряд технологий производства оболочечных труб на основе композитов SiC_f/SiC , защитных покрытий SiC для циркониевых оболочек, активно ведутся исследования

свойств получаемых материалов как в Российской Федерации, так и за рубежом [58, 66–73].

1.4 Получение карбидокремниевой керамики

Как указывалось, ранее, в зависимости от показателя пористости керамические материалы подразделяются на пористые и спеченные (плотные). Понятие спекания в общей формулировке может быть определено, как превращение конгломерата из слабосвязанных частиц в единое твердое тело с заданными свойствами. В качестве признаков спекания обычно рассматриваются повышение плотности и механической прочности материала после его термической обработки. Зачастую термины «спекание» и «уплотнение» отождествляются, что, однако, не является универсальным подходом, так как в ряде случаев спекаемые материалы приобретают достаточную прочность и необходимый комплект свойств практически без уплотнения или даже при снижении плотности [43].

Применение различных способов консолидации порошков SiC приводит к получению керамик с разными свойствами. При рассмотрении их классификации и механизмов следует учитывать, какие фазы играют основную роль в переносе вещества при спекании. Исходя из этого выделяют две основные группы – жидкофазное (система «твердая фаза – жидкость – газ») и твердофазное (система «твердая фаза – газ») спекания [43, 57, 74]. Жидкофазное спекание описывается механизмами вязкого течения жидкости и его взаимодействия с твердой фазой спекаемого материала. Для твердофазного спекания характерны пластическая деформация частиц порошка, механизмы испарения-конденсации и диффузионный. Также при классификации способов спекания выделяют реакционное спекание и спекание под давлением, основным отличием которых является воздействие на спекаемый материал дополнительных – помимо температуры – факторов.

1.4.1 Твердофазное спекание

Главным источником энергии для протекания твердофазного спекания является свободная энергия поверхностей частиц на границе раздела кристалл – газ, которая уменьшается по мере консолидации порошка. Основным механизмом, определяющим твердофазное спекание, выступает диффузионный перенос вещества с большей поверхностной энергией на частицы с меньшей энергией. В твердом теле диффузия обусловлена наличием точечных дефектов (вакансий) в кристаллической решетке. В веществе существует определенная концентрация вакансий, зависящая от интенсивности теплового движения, а значит от температуры. Атом, переходящий при тепловом движении с узла решетки на ближайшую вакансию, создает новую вакансию, что поддерживает процесс диффузии.

Также на концентрацию вакансий влияет наличие механических напряжений: на сжатых участках она снижается, а на растянутых возрастает [43]. Пластическая деформация частиц порошка наблюдается при напряжениях, достигающих определенных значений – порядка 0,1 МПа для тугоплавких порошков с фракцией от 1 мкм до 3 мкм [42]. Поэтому более эффективным механизм пластической деформации становится при сжатии порошка в процессе спекания. При спекании без давления напряжения незначительны, так как в основном создаются силами поверхностного натяжения.

В самом начале технологического процесса спекания засыпка порошка может увеличиваться в объеме, что связано с тем, что из нее испаряется влага и происходит десорбция газов с поверхностей частиц. Начальная стадия твердофазного спекания характеризуется увеличением площадей контакта между соприкасающимися частицами порошка. При этом частицы сохраняют индивидуальную структуру. Дальнейшее увеличение температуры, усиливающее поверхностную диффузию, ведет к образованию «перешейков» между частицами. Поверхность «перешейков», растягиваемая силами поверхностного натяжения, становится местом концентрации вакансий, куда направляется поток атомов с

частиц порошка. «Перешейки» расширяются, а расстояния между центрами спекаемых частиц уменьшается. На следующем этапе спекаемая заготовка уже представляет собой две фазы – твердую фазу вещества и «фазу пустоты», то есть пор, сообщающихся между собой. Дальнейшее разрастание «перешейков» ведет к формированию изолированных пор, возможно их укрупнение при диффузионном взаимодействии между собой. Внутренняя поверхность пор так же за счет поверхностного натяжения становится источником вакансий, из-за чего происходит их сфероидизация и залечивание [43, 74–76].

Спекание карбидокремниевых порошков возможно при высоких температурах, достигающих значений 2500 °C [77]. При этом получение плотной керамики (более 98% от теоретической плотности) практически недостижимо из-за низкого коэффициента диффузии SiC и превалирования роста зерен над уплотнением. При большем повышении температуры спекание протекает уже преимущественно за счет переноса вещества при его испарении с поверхности частиц порошка и конденсации на поверхность контакта между ними (так называемый механизм испарения-конденсации) [41, 43]. Этот процесс не сопровождается перераспределением вещества, расстояния между центрами частиц не изменяется, а поры практически не залечиваются. Для уплотнения карбидокремниевых структур при более низких температурах путем интенсификации диффузии и замедления роста зерен вводятся добавки, образующие твердые растворы. В качестве таких добавок обычно выступают соединения бора, алюминия, бериллия и углерод [78–80]. Также большая плотность получаемых материалов наблюдается при спекании механо-активированных карбидокремниевых порошков мелких фракций (меньше 1 мкм) с высокой дефектностью кристаллической решетки, обладающих большим значением свободной энергии поверхности [43, 81].

1.4.2 Жидкофазное спекание

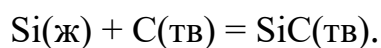
Принцип жидкофазного спекания керамики основывается на введении в спекаемую порошковую смесь добавок (5 – 20) масс. %, образующих жидкую фазу при температуре спекания. Роль спекающих добавок обычно выполняют оксидные расплавы металлов эвтектического состава.

Как правило, жидкофазное спекание протекает в три этапа: первый заключается в распределении расплава в порошковой засыпке под действием капиллярных сил и уплотнении спекаемого порошка в соответствии с механизмом межзеренного скольжения; на втором этапе процесс уплотнения становится интенсивнее, что происходит за счет граничного растворения зерен в расплаве и изменения их формы; заключительный этап характеризуется тем, что малые зерна порошка растворяются в жидкой фазе, насыщают расплав и осаждаются при охлаждении на крупных зернах, тем самым укрупняя их [51]. В результате формируется структура, состоящая из зерен и межзеренной фазы, заполнившей пустоты и кристаллизовавшейся при охлаждении. Эффективность добавок определяется равномерностью их распределения между зернами спекаемого порошка. В качестве добавок при жидкофазном спекании порошков SiC часто выступают оксиды Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, ZrO_2 , CaO, а также AlN [74, 82, 83].

Жидкофазное спекание делает возможным производство керамических изделий сложной формы и геометрии, при этом значительно снижая температуру спекания [51].

1.4.3 Реакционное спекание

Изготовление реакционноспеченного или самосвязанного карбида кремния включает в себя формование заготовки из порошков карбида кремния и графита и ее пропитку жидким кремнием при температуре (1500 – 1650) °C [57]. В процессе спекания жидкий кремний реагирует с графитом в соответствии с реакцией:



Синтезированный карбид кремния осаждается на частицы порошка SiC, тем самым формируя между ними контакты и заполняя поры.

Плотность получаемой керамики варьируется от 85% до 90% от теоретической, при спекании материал практически не усаживается, что позволяет получать изделия крупных габаритов и сложных форм [82]. Среди недостатков стоит отметить, что остаточный кремний снижает температурную стойкость керамики [85–87], а механическая прочность уступает керамике, полученным при спекании под давлением.

1.4.4 Спекание под давлением

К наиболее часто встречаемой в литературе технологии спекания под давлением можно отнести горячее прессование. Горячее прессование применяется для получения керамических изделий высокой плотности без образования жидкой фазы. Технология спекания основана на одновременном воздействии высоких температуры и внешней механической нагрузки на спекаемый материал, размещаемый между подвижными пуансонами в пресс-форме [41, 43]. Перенос вещества осуществляется через диффузионный механизм совместно с пластической деформацией, играющей существенную роль на последнем этапе спекания – заживлении изолированных пор. Под воздействием внешней нагрузки усиливается диффузионный поток атомов материала, значительно превосходящий тот, что создается за счет поверхностного натяжения.

Получение плотной керамики (> 95 % от теоретической плотности) из чистых порошков карбида кремния при горячем прессовании, согласно [77], возможно при значениях температур, достигающих 2500 °С, и при высоких давлениях порядка 1 ГПа. На практике спекание обычно осуществляется за счет дисперсности и предварительной активации порошков SiC, использования различных спекающих добавок [74, 88]. Из недостатков такой технологии отмечаются медленный нагрев, длительность выдержки (порядка нескольких часов) требуемая для получения плотных керамик, которая в совокупности с высокой температурой способствует

росту зерен, что негативно сказывается на прочностных свойствах материалов, существенная усадка при спекании и ограничение получаемых изделий по форме [88, 52]. Величину максимального давления, прикладываемого к материалу, ограничивает прочность используемых пресс-форм. Горячее прессование относится к энергоёмким технологиям с высокой себестоимостью и небольшой производительностью.

Описанных недостатков частично лишена технология горячего изостатического прессования, осуществляемая с использованием эластичных форм с подачей давления на материал через газ. Ограничение по давлению составляет ~ 400 МПа [74, 89]. Перспективны и другие разработки, направленные на увеличение показателей уплотнения порошков, снижения энергетических затрат и повышения эффективности процесса горячего прессования.

1.4.5 Искровое плазменное спекание

Принципиально искровое плазменное спекание представляет собой модифицированный метод горячего прессования, в котором импульсный постоянный ток используется для усиления консолидации порошков. Изобретение ИПС относят японскому ученому Киёси Иноуэ, исследовавшего и запатентовавшего в 1962 году метод спекания порошков твердых сплавов с использованием электрического тока [90, 91].

Внешний вид системы для спекания показан на рисунке 1.3. Система включает в себя водоохлаждаемую вакуумную камеру, конструкция которой позволяет напускать внутрь инертные газы, вертикальный пресс, источник тока и блоки управления и контроля параметров процесса: температуры, нагрузки, подаваемой через пресс, характеристики импульсов тока, уровня вакуума внутри камеры и перемещения пуансонов пресс-формы. Порошки перед спеканием засыпают в токопроводящие (преимущественно графитовые) пресс-формы, а после помещают в рабочую зону камеры между токоведущими поршнями пресса. Через материал пресс-формы передаются импульсы электрического тока (до 5000 А), а

подвижные пуансоны спрессовывают между собой порошок при заданной нагрузке. Длительность одного импульса постоянного тока может составлять от 10^{-5} с до 10^{-3} с [92].

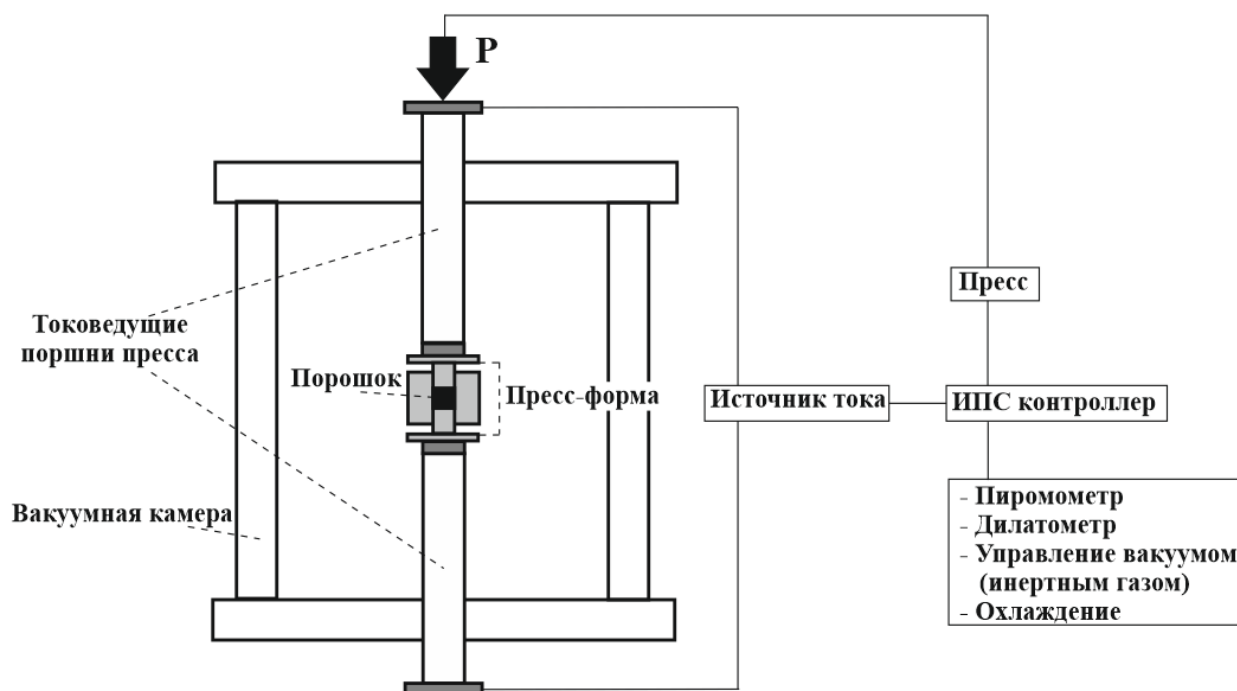


Рисунок 1.3 – Базовая конфигурации системы ИПС [93]

Так как процесс спекания осуществляется в токопроводящей пресс-форме, технология применима к широкому спектру материалов: практически любых металлов, порошков оксидов, карбидов, нитридов, боридов и фторидов, металлокерамики, интерметаллидов, органических соединений и композитов [93].

Несмотря на долгие годы исследований, механизм искрового плазменного спекания остается до конца неясным [93–96]. Обсуждаются две основные теории. Первая связана с возникновением искровой плазмы между частицами спекаемого порошка при пропускании через него тока, вторая – с отсутствием плазмы как таковой в течение всего процесса ИПС, как утверждает авторами [96] для порошков Al, Al_2O_3 , NaCl, Mg, Zn.

Общее объяснение механизма ИПС формулируется следующим образом. В основе процесса лежат тепловое и механическое воздействия на спекаемый

материал [97]. Импульсный ток, протекающий через порошок, заключенный в пресс-форме, инициирует два типа тепловых эффектов [98]. При наличии омических контактов между частицами порошка, нагрев между ними происходит за счет джоулева тепла (I^2Rt). При отсутствии контактов на границах разделов частиц и пустот, возникающих в спекаемой массе, накапливается электрический заряд, достижение критического значения которого инициирует возникновение искрового разряда – источника разрядной плазмы. При этом температура в области разряда достигает (7000 – 10000) °С [93], что вызывает интенсивное, хоть и кратковременное, нагревание пространства между частицами. Поверхности порошков в точках контакта значительно разогреваются, создавая температурный градиент, который вызывает термодиффузионный поток атомов из горячей области частиц в холодную. Далее атомы концентрируются в области с максимальной кривизной – растянутой силами натяжения – поверхности, образуя «перешеек» между частицами. На рисунке 1.4 показана схема образования «перешейков» между частицами порошка при ИПС, сплошными линиями показано движение атомов из разогретой области в холодную, пунктирными – атомов с поверхности к области с максимальной кривизной.

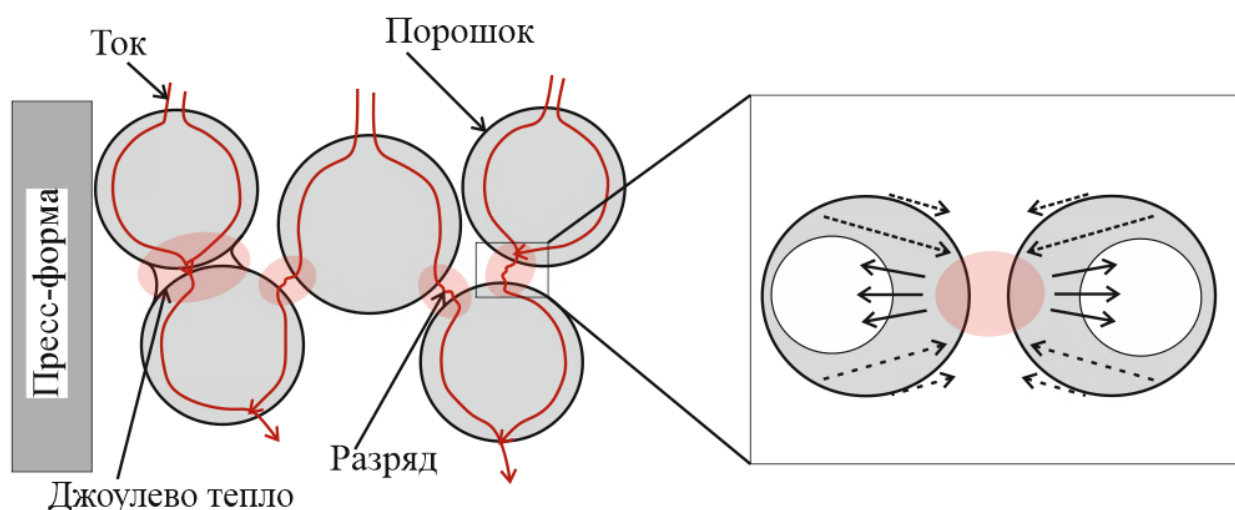


Рисунок 1.4 – Протекание импульсного тока через спекаемый порошок при ИПС [93, 98]

Таким образом основным механизмом переноса вещества при искровом плазменном спекании выступает поверхностная диффузия, стимулируемая быстрым нагревом, наличием электрического поля и пластической деформацией порошка. Под воздействием искровых разрядов с поверхностей порошка удаляются адсорбированные газы, оксидные пленки и загрязнения, что значительно улучшает спекаемость материала. Действие электромагнитного поля усиливает диффузию атомов за счет электромиграционного эффекта [93]. При протекании импульсного тока пресс-форма также разогревается за счет выделения джоулевого тепла, что дополнительно нагревает порошок.

Метод искрового плазменного спекания обладает рядом достоинств в сравнении с традиционно применяемым методом горячего прессования, среди которых возможность спекания керамик на основе тугоплавких соединений без добавок за короткий промежуток времени [97, 98], что в свою очередь позволяет минимизировать рост зерен и улучшить механические свойства спеченной керамики.

В работе [99] авторами были получены образцы керамики на основе порошков α -SiC, β -SiC, $(\alpha+\beta)$ -SiC. Микроструктура полученных материалов приведена на рисунке 1.5. Размер частиц порошков составлял от 0,6 мкм до 2 мкм, температура спекания варьировалась в диапазоне от 1900 °C до 2200 °C, давление – от 50 МПа до 150 МПа, скорость нагрева составляла 200 °C/мин, а время изотермической выдержки увеличивалось с 1 мин до 10 мин. Охлаждение осуществлялось естественным путем при отключении источника импульсного тока. Для β -SiC плотность (~ 97,4 % от теоретической) и значение твердости по Виккерсу 29 ГПа были достигнуты для образцов, полученных при режиме спекания 2200 °C, 50 МПа, 3 мин. При этом отмечается, что малая длительность выдержки позволила в большей степени сохранить кубическую структуру карбида кремния. Керамика α -SiC с плотностью ~ 89,5 % была получена при 2200 °C под давлением 100 МПа без выдержки, твердость образца при этом составила 14 ГПа. При спекании порошка смеси кубического и гексагональных политипов при 1950 °C

увеличение давления спекания от 100 МПа до 150 МПа в течение 10 минут привело к увеличению плотности полученных керамيك с $\sim 81,6\%$ до $\sim 94,0\%$, соответственно. Значение твердости при этом возросло с 18 ГПа до 27 ГПа.

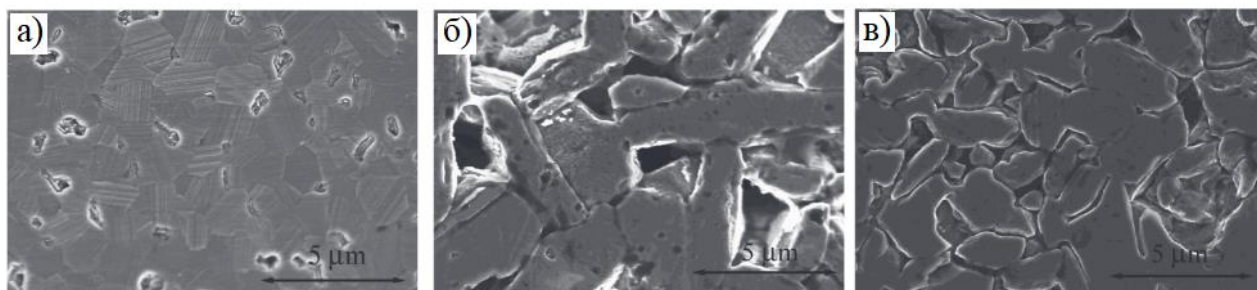


Рисунок 1.5 –Микроструктура поверхности SiC-керамики, полученной методом искрового плазменного спекания порошков:

а – β -SiC, б – α -SiC, в – $(\alpha+\beta)$ -SiC [99]

Стабильность поли типа β -SiC при температурах спекания выше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается авторами [100] в эксперименте с добавлением в спекаемую смесь 5,0 об.% Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ при давлении 127 МПа, что позволило получить керамику с плотностью $\sim 99\%$ и сохранить кубическую структуру SiC без образования гексагональной фазы.

Спекающие добавки, содержащие алюминий, бор или углерод, также могут вводиться для улучшения механических характеристик, а именно вязкости разрушения, получаемых керамiek. Авторами [101] была получена SiC керамика искровым плазменным спеканием порошков α -SiC с фракцией 0,8 мкм в чистом виде и с добавлением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Спекание чистого порошка SiC осуществлялось при температуре $1830\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом были получены образцы керамики с плотностью $\sim 88,3\%$ от теоретической. Структура керамики приведена на рисунке 1.6. Добавление $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ в количестве 10 масс.% в спекаемой смеси позволило снизить температуру спекания на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увеличить значение плотности образцов до $\sim 98,2\%$. Предел прочности на изгиб керамiek при использовании добавки вырос со 180 МПа до 450 МПа.

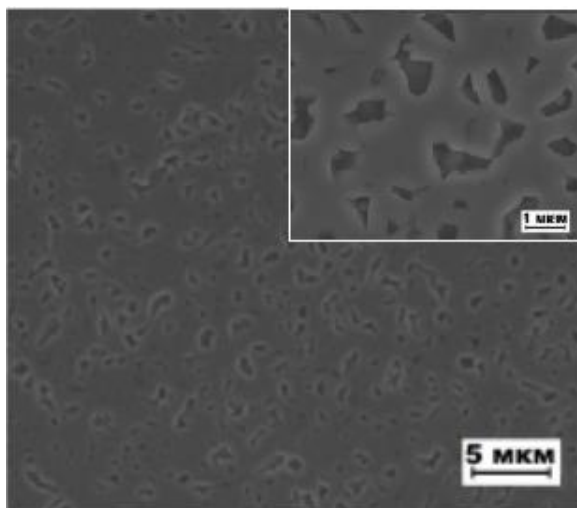


Рисунок 1.6 – Микроструктура спечённой ИПС-методом SiC-керамики без добавок [101]

В работе [102] плотная керамика ($\sim 99\%$) была получена при спекании порошков 6H-SiC с фракцией 1,2 мкм без добавок при температуре 2100 °C под давлением 70 МПа в течение 10 минут. Твердость составила 32 ГПа, модуль Юнга 440 ГПа, прочность на изгиб 490 МПа.

1.4.6 Получение пористой керамики

В связи с растущим спросом на пористую SiC керамику в промышленности разработано множество технологий, позволяющих контролировать характеристики пор в процессе производства, а, следовательно, и определять свойства получаемых материалов. К примеру, достоверно определено [103, 104], что с ростом пористости материала снижается его прочность на изгиб. При этом макропористая керамика с порами малых размеров оказывается прочнее, чем керамика с эквивалентным показателем пористости, но крупными порами [105].

Среди методов изготовления пористых керамик SiC можно выделить следующие [106]: частичное спекание порошков SiC, метод реплики, вспенивание, введение в спекаемый материал выгорающих, растворимых, испаряемых добавок.

Частичное спекание является наиболее простым в исполнении и распространенным методом изготовления пористой SiC керамики. Частицы порошкового конгломерата связываются механизмами твердофазного спекания. Пониженное уплотнение достигается за счет низких температуры спекания и давления, применения крупнодисперсных порошков, спекания без добавок. Размер пор и показатель пористости контролируются размером исходных порошков. Как правило, фракция порошка должна быть в два – пять раз больше требуемого размера пор [107]. На рисунке 1.7 приводится пример пористой структуры, полученной при частичном спекании.

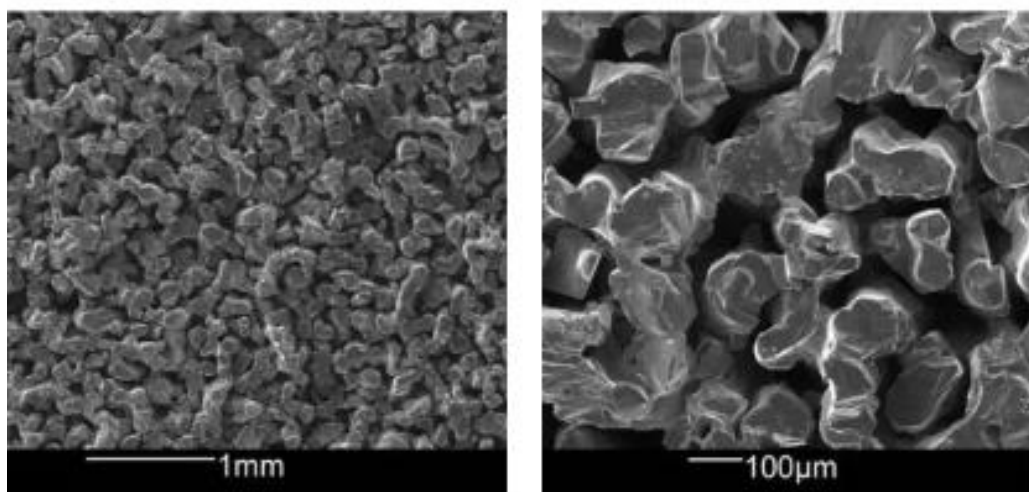


Рисунок 1.7 – Типичная микроструктура поверхности пористой SiC-керамики, полученной методом частичного спекания, при разных увеличениях [107]

Метод реплики основан на копировании структуры и формы пор высокопористых материалов. Для производства макропористой SiC керамики предложено три подхода: пропитка полиуретановых губок суспензией с порошком SiC [108, 109], химическое осаждение SiC из паровой фазы на полимерные пенопласты [110] и инфильтрация натуральной древесины после пиролиза или синтетических углеродных пен кремнием [111, 112]. Методом реплик обычно изготавливается керамика с высокими показателями открытой пористости и

средними размерами пор от 100 мкм до нескольких миллиметров. Изображения типичной структуры пористых SiC керамик, полученных описанными методами, представлены на рисунке 1.8.

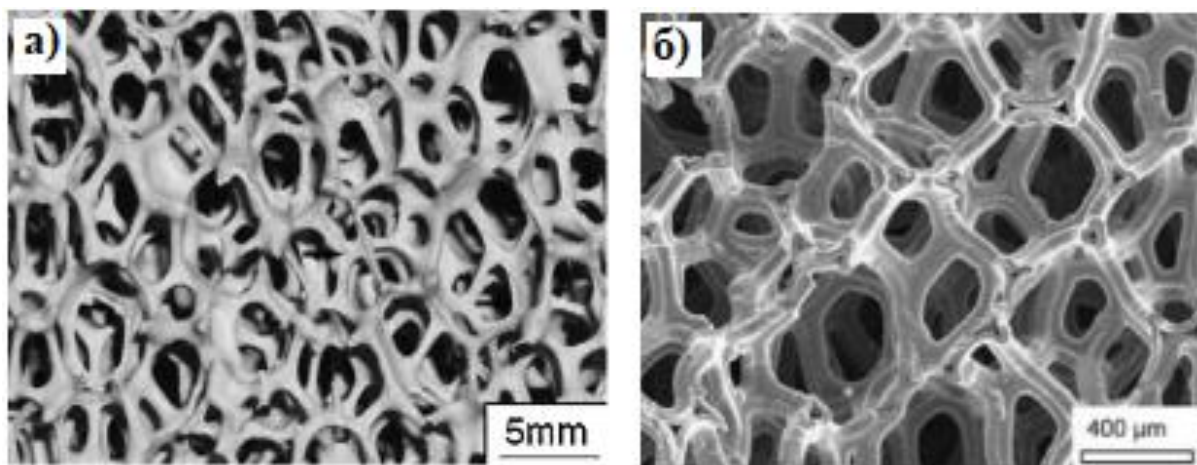


Рисунок 1.8 – Типичная микроструктура поверхности пористой SiC-керамики, полученной методом реплики : а – при пропитке полиуретановой губки [113], б – химическим осаждением SiC [111]

Вспенивание осуществляется путем смешивания суспензии, содержащей порошок карбида кремния, и газов или пен [114]. Образование пористой структуры происходит непосредственно в процессе смешивании компонентов, а ее закрепление при дальнейших сушке и обжиге. Вспенивающими агентами могут выступать летучие жидкости, газообразующие твердые вещества, реагирующие с веществами суспензии, или газы, которые могут быть добавлены при нагнетании. Пены получают при механическом воздействии на водные растворы поверхностно-активных веществ. На свойства керамики – плотность, пористость, усадку, структуру – влияют такие факторы, как концентрация порошка в суспензии, дисперсность порошка, содержание пены, влажность и pH суспензии. Пример структуры поверхности карбидокремниевой керамики, полученной методом вспенивания, показан на рисунке 1.9.

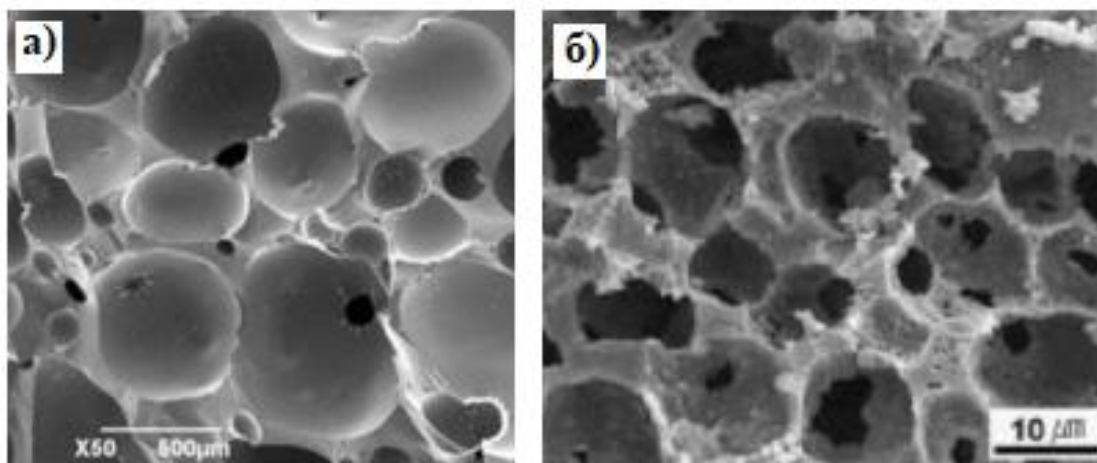


Рисунок 1.9 – Типичная микроструктура поверхности пористой SiC-керамики, полученной методом вспенивания при:

а – добавлении в суспензию азодикабонамида [116],

б – нагнетании в суспензию водяного пара [117]

Добавление выгорающих добавок подразумевает под собой изготовление пористой SiC керамики смешиванием определенных количеств выгорающего (растворимого, испаряемого) «порообразователя» с порошками SiC и формированием двухфазного композита с последующим удалением порообразователя до или во время консолидации материала [104]. Способ удаления добавок зависит в первую очередь от их типа. В качестве порообразователей используются самые разнообразные материалы, включая синтетические и органические волокна, жидкости, соли, металлы. Органические добавки разлагаются при термическом воздействии в диапазоне температур от 200 °C до 1000 °C [118]. Жидкости удаляются сублимацией после замораживания [119]. Добавки углерода и SiO₂ удаляются окислением и химическим выщелачиванием соответственно. Соли извлекаются выщелачиванием с использованием воды. Примеры структур керамики, полученной по описанным технологиям, приводятся на рисунке 1.10.

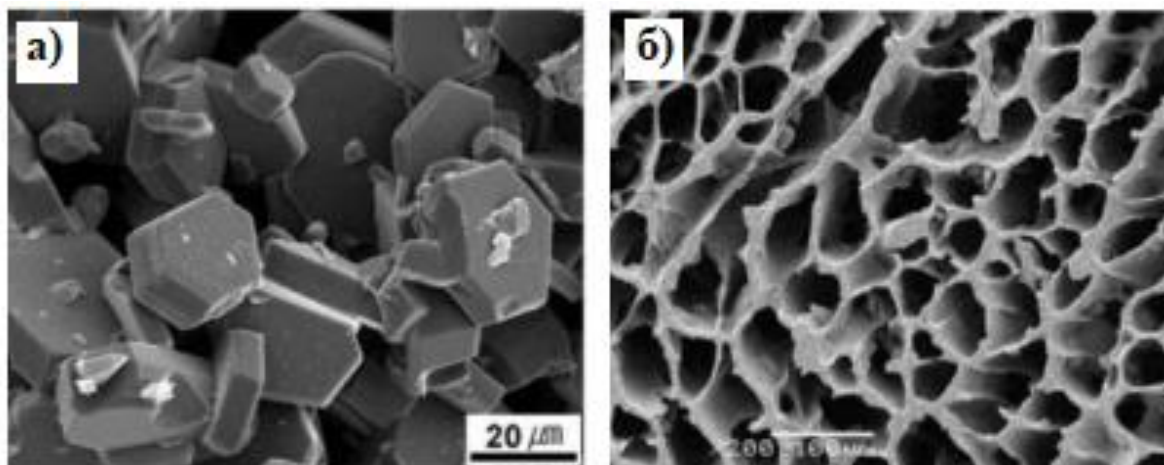


Рисунок 1.10 – Типичная микроструктура поверхности пористой SiC-керамики, полученной методом добавления выгорающих добавок:
 а – с использованием полимерных микрогранул и порошка SiC [120],
 б – при заморозке – сублимации жидкости [119]

1.4.7 Физико-механические свойства карбидокремниевой керамики

Физико-механические свойства керамик являются важнейшими показателями, характеризующими однородность их структуры и степень уплотнения, а также определяющими весь процесс производства от природных свойств исходного сырья и его подготовки к консолидации до обработки получаемого материала.

Прочностные свойства керамик обычно оценивают величинами стойкости ко кратковременной нагрузке при изгибе и сжатии. Усредненные значения некоторых характеристик приводятся в таблице 1.2 Для производства пористой SiC керамики предложен широкий спектр технологических процессов с использованием различного сырья из природных или искусственных материалов, что приводит к разнообразию микроструктуры и морфологии пор. Каждый метод производства подходит для получения конкретного диапазона размеров пор, распределения пор по размерам, общей пористости, которые в совокупности с составом связующих фаз и добавок определяют прочностные свойства материалов. В таблице 1.3

приводится сравнение описанных характеристик пористых керамик в зависимости от способов получения, описанных ранее.

Таблица 1.2 – Механические свойства карбидокремниевых керамик, спеченных разными методами [121]

Способ получения керамики	Средняя плотность, г/см ³	Пористость, %	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа (при 20 °С)	Твердость по Виккерсу, ГПа
Жидкофазное спекание	3,23	Менее 2	415	450	22
Реакционное спекание	3,05	До 20	350	370	21
Горячее прессование	3,20	Менее 5	450	640	23
Горячее изостатическое прессование	3,21	Менее 5	450	640	28
Искровое плазменное спекание	3,15	Менее 5	440	490	29

Таблица 1.3 – Свойства пористых карбидокремниевых керамик, полученных разными методами [106]

Способ получения керамики	Размер пор, мкм	Пористость, %	Предел прочности на изгиб, МПа
Частичное спекание: – жидкофазное спекание при низких температурах; – твердофазное спекание без давления и добавок	0,1 – 2,5	4 – 64	10 – 150
	0,1 – 1,5	30 – 65	
Вспенивание: – добавлением азодикабонамида; – нагнетанием водяного пара	416 – 1455 12 – 20	15 – 85 59 – 62	5

Продолжение таблицы 1.3

Способ получения керамики	Размер пор, мкм	Пористость, %	Предел прочности на изгиб, МПа
Метод реплики: – пропитка полиуретановой губки суспензией с SiC; – химическое осаждение SiC; – инфильтрация натуральной древесины после пиролиза или синтетических углеродных пен кремнием	1 – 5000 200 – 500 10 – 500 50 – 350	60 – 96 85 – 95 43 – 92 94 – 97	5 – 200
Введение добавок: – синтетические добавки; – органические добавки; – жидкости; – соль	1 – 150 100 – 700 12 – 147 10 – 40	15 – 88 27 – 65 74 – 86 –	5 – 175

1.5 Особенности формирования керамических материалов из прекерамических бумаг

Традиционно объемные изделия из карбида кремния заданной формы производятся следующими способами. Первый основан на непосредственном спекании керамической заготовки методами горячего прессования или реакционного спекания с последующей механической обработкой полученных материалов. Описанный способ обладает рядом недостатков, среди которых неизбежные механические повреждения хрупкой SiC-керамики, снижающие срок службы изделий, и использование дорогостоящих режущих инструментов при ее обработке [122]. Другой подход предполагает задание требуемой формы изделия на этапе формования заготовки шликерным, гелевым, ленточным литьем или литьем под давлением с её последующим спеканием без давления. К недостаткам такого подхода относят низкую плотность и прочность получаемых изделий, токсичность реагентов, используемых, например, при гелевом литье [123]. Также отмечается сложность выполнения изделий с внутренними отверстиями или поверхностями [124, 125].

Производство ламинированных объектов подразумевает под собой создание объемных изделий путем последовательной укладки, ламинирования (склеивания) и придания нужной формы слоям с определенными составом и характеристиками. Ламинированные материалы перспективны для применения в различных областях промышленности ввиду возможности получения изделий сложной формы и геометрии, улучшения прочностных свойств материалов при формировании слоистых или градиентных структур, сочетания уникальных свойств различных классов материалов при их послойном чередовании в ламинате [126]. Процесс производства ламинированных объектов делится на две технологические стадии: первая – производство самих слоев, а второй стадией является их объединение в слоистые структуры давлением и / или термической обработкой. Для производства керамических слоев ламинатов применяются технологии прессования, ленточного литья или осаждения керамической массы. Инновационный подход предложен в [127], где авторами рассматривалась возможность получения SiC-керамик с использованием прекерамических бумаг в качестве слоев ламината.

Прекерамическая бумага – относительно новый материал, состоящий из целлюлозной матрицы и порошкового наполнителя. Чаще всего целлюлозные волокна рассматриваются в качестве порообразователей при производстве пористой SiC-керамики методом выгорающих добавок. Такой подход обладают рядом преимуществ, среди которых, в первую очередь, доступность используемых материалов и регулирование пористости керамики варьированием длины волокон, их ориентацией и количеством в спекаемой заготовке [108]. Заключение порошков в матрицу из целлюлозных волокон создает дополнительные возможности для формования спекаемых заготовок, делая возможным построение ламинированных структур из слоев бумаг различных составов и формы, а также послойного чередования бумаг с другими материалами для создания керамических композитов [128–132].

Консолидация прекерамических бумаг на основе SiC при спекании под давлением, например, методом ИПС, позволит получать прочную SiC-керамику, а путем варьирования параметров спекания контролировать ее микроструктуру и

пористость. Описанный подход может стать предпосылкой к разработке новой технологии получения керамических материалов с контролируемой структурой и свойствами.

Далее в работе будет рассмотрена технология производства прекерамических бумаг и опыт получения керамики на их основе.

1.5.1 Производство прекерамических бумаг

Процесс изготовления прекерамических бумаг связан с использованием бумагоделательной машины (БДМ) и включает следующие этапы [127, 133–135]:

- приготовление слабоконцентрированной (0,5 % – 5 % твердого вещества) водной суспензии, содержащей целлюлозное волокно и наполнитель;
- введение в суспензию удерживающих добавок;
- формирование листа бумаги обезвоживанием суспензии.

Волокно целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ является одним из самых крепких и жестких органических соединений с теоретическими значениями модуля упругости до 145 ГПа и предела прочности на растяжение до 7,5 ГПа [136]. Сами волокна имеют ячеистую полую структуру, толщина стенок каждой клетки-ячейки составляет (2 – 5) мкм [137].

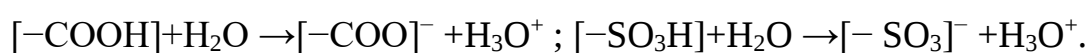
Для производства бумаги волокна целлюлозы извлекаются химическим, механическим или химико-механическим методами из древесины различных пород. Из-за разнообразия источников древесины, условий произрастания, химико-механической обработки свойства волокон изменяются в широких пределах. Для изготовления прекерамической бумаги выбор целлюлозного сырья зависит от требуемых механических характеристик получаемой бумаги или состава получаемого керамического материала. Так для синтеза карбидной керамики предпочтение отдается волокнам целлюлозы из хвойных пород, обеспечивающим более высокий выход углерода после пиролиза [138]. Влияние длины волокон целлюлозы на свойства получаемых материалов рассмотрено в работе [139]. При

термическом воздействии на прекерамические бумаги с порошковым наполнителем из Ti_3SiC_2 наблюдается увеличение показателя пористости с 19 % до 45 % при увеличении концентрации длинных волокон (1665 мкм) относительно коротких (657 мкм).

Размер частиц наполнителя не должен превышать 30 мкм, чтобы избежать его осаждения при формовке полотна, ведущего к градиенту структуры бумаги [134]. Порошки наполнителя должны иметь отрицательный поверхностный заряд в водной среде для надлежащего включения в структуру бумаги с помощью механизмов удерживания, описанных далее.

Формирование полотна бумаги из суспензии является важнейшим этапом производства. Необходимо обеспечить достаточное количество наполнителя в полотне, чтобы в сухом состоянии весовое соотношение «наполнитель-волокно» находилось в диапазоне (5:1 – 10:1) [133–135]. Достижение такого соотношения позволяет сохранить в бумаге высокие значения гибкости и прочности волокон при значительной концентрации наполнителя. Удержание наполнителя в бумажном листе представляет собой процесс фильтрации, то есть улавливания частиц наполнителя в матрице из волокон по мере того, как полотно формируется при обезвоживании. Поскольку размер частиц наполнителя значительно меньше, чем средний размер пор матрицы из волокон (от 70 мкм до 100 мкм) [133], в процессе производства прекерамических бумаг важное значение обретают процессы коагуляции и флокуляции – явлений, способствующих увеличению эффективного размера взвешенных в дисперсной среде частиц наполнителя и волокон за счет их «слипания» – агрегации – между собой.

Коагуляция является начальным этапом процесса агрегации. Основными механизмами являются нейтрализация поверхностных зарядов и экранирование электростатических отталкиваний между частицами порошково-волоконной взвеси. Целлюлозные волокна бумаги в воде имеют отрицательный поверхностный заряд в результате диссоциации карбоксильных и сульфокислотных групп [134, 140]:



Во время коагуляции электростатическая сфера заряда, которая окружает частицы и удерживает их разделенными, нейтрализуется катионным источником (коагулянт). Коагулянты представляют собой неорганические или органические полимеры. Сульфат алюминия является наиболее распространенным неорганическим коагулянтом для кислородных (pH 4,0 – 5,5) бумажных систем. Полимерные органические коагулянты с молекулярной массой < 200000 (поливиниламины, полиакриламиды, полиэтиленимины) предназначены для работы в системах с pH от 4,0 до 8,5 [133].

Катионы добавок прикрепляются к отрицательно заряженным поверхностям волокон и частиц порошка, образуя при этом положительно заряженные «пятна». Так за счет противоположно заряженных участков на поверхности электростатическими силами и силами Ван-дер-Ваальса [141] компоненты суспензии притягиваются друг к другу. Эффект коагуляции достигается, когда расстояние между частицами порошкового наполнителя достаточно мало, чтобы высокомолекулярный полимер (флокулянт) мог встать между поверхностями, образуя «мост», соединяющий частицы в агломерации, которые можно удерживать между волокон целлюлозы.

Флокулянты обычно представляют собой полиакриламидные, полиэтиленовые или полиэтилениминовые полимеры с молекулярной массой от $5 \cdot 10^5$ до десятков миллионов. В отличие от коагулянтов, которые всегда являются катионными, флокулянты могут быть катионными, анионными или неионными [135]. Неионные флокулянты с молекулярной массой не менее 10^6 соединяются с компонентами суспензии молекулярными цепями с образованием водородных связей и могут блокировать их движение относительно друг друга. Анионные флокулянты добавляются в суспензию для дополнительного взаимодействия с катионами на поверхности частиц порошково-волоконной взвеси с образованием дополнительных связей между компонентами взвеси. Катионные прикрепляются к отрицательно заряженным участкам частиц, создавая своего рода «мост», удерживающий частицы вместе. Флокуляция может быть дополнительно усилена

введением неионных добавок. Эти химические вещества представляют собой водорастворимые молекулы с длинной молекулярной цепью (молекулярная масса 10^7), которая закрепляется своими концами на волокнах целлюлозы и частицах наполнителя. Схема механизма процессов коагуляции и флокуляции показана на рисунке 1.11.

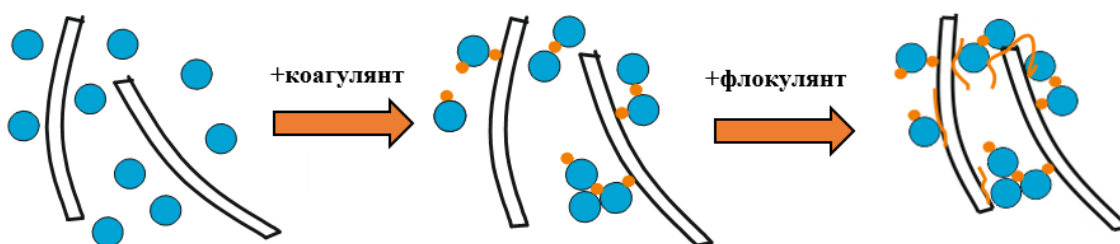


Рисунок 1.11 – Схема механизмов флокуляции и коагуляции между волокнами целлюлозы и частицами наполнителя в суспензии для производства прекерамической бумаги

В канцелярской бумаге в качестве наполнителей обычно используются тальк, каолин (белая глина), кремнезем, карбонат кальция или диоксид титана. Тип наполнителей и их содержание определяется исходя из назначения получаемого бумажного полотна [142]. Концентрация наполнителей в прекерамической бумаге существенно выше (до 90 масс.%), чем в писчей бумаге (до 20 масс.%). На рисунке 1.14 приводятся микрофотографии поверхностей бумаг.

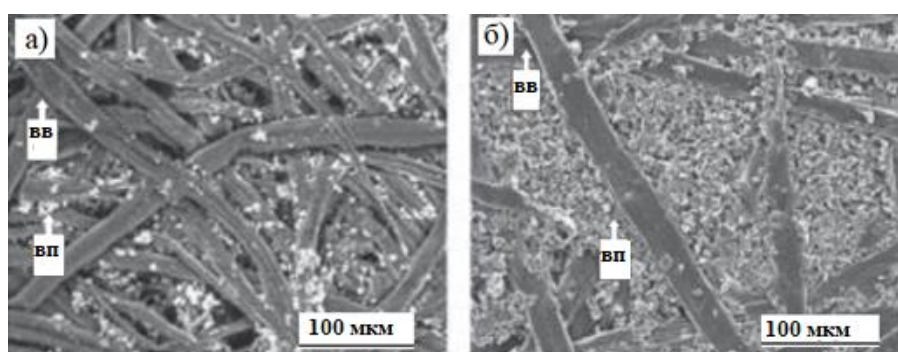


Рисунок 1.12 – Микроструктура поверхности бумаги (вв – участок сцепления волокна с волокном, вп – участок сцепления волокон с частицами наполнителя): а – канцелярской бумаги, б – прекерамической бумаги с наполнителем SiC [127]

Толщина писчей бумаги, производимой в промышленности на аналогичных установках, варьируется от 100 мкм до 300 мкм, а плотность, описываемая массой на единицу площади, колеблется от 70 г/м² до 80 г/м². Как отмечалось ранее, в прекерамической бумаге концентрация наполнителя может достигать 90 % от массы полотна, что существенно увеличивает значение ее плотности (> 300 г/м²).

1.5.2 Получение и свойства керамики из прекерамических бумаг на основе SiC

В работе [127] каждый слой прекерамической бумаги отдельно обрабатывался до нужной формы и приклеивался к предыдущему слою с помощью термопластичного клеевого покрытия на нижней стороне бумажного листа, которое активируется под действием тепла и давления (рисунок 1.13).

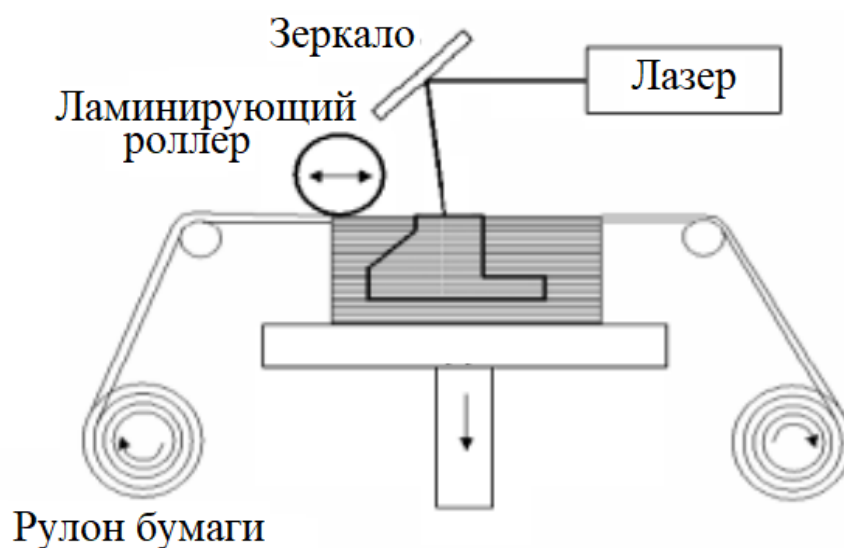


Рисунок 1.13 – Схема производства ламинированных объектов из прекерамической бумаги [127]

Преобразование бумаги в керамику включало удаление волокон и уплотнение неорганического наполнителя. Бумаги с концентрацией порошкового наполнителя 80 масс.% послойно уложенные в стопку подвергались пиролизу в течение 1 часа при температурах (350 – 800) °С в инертной среде (N₂) с разложением целлюлозных волокон до углерода и с последующей пропиткой

расплавом жидкого кремния при температуре 1450 °С. Макроскопические длинные связанные между собой поры, образованные при разложении целлюлозы, способствовали эффективной инфильтрации кремния с получением керамических материалов плотностью 2,6 г/см³, структура которых показана рисунке 1.14. Также предложен способ дополнительной пропитки кремнием путем нанесения на поверхности бумаг полиалкилсилоксана $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ в качестве клея для ламинирования. При отжиге выше 600 °С полиалкилсилоксан разлагается до аморфной фазы Si–O–C, оставляя более 70% неорганического остатка, который при температурах выше 1200 °С кристаллизуется в SiO₂, SiC и C.

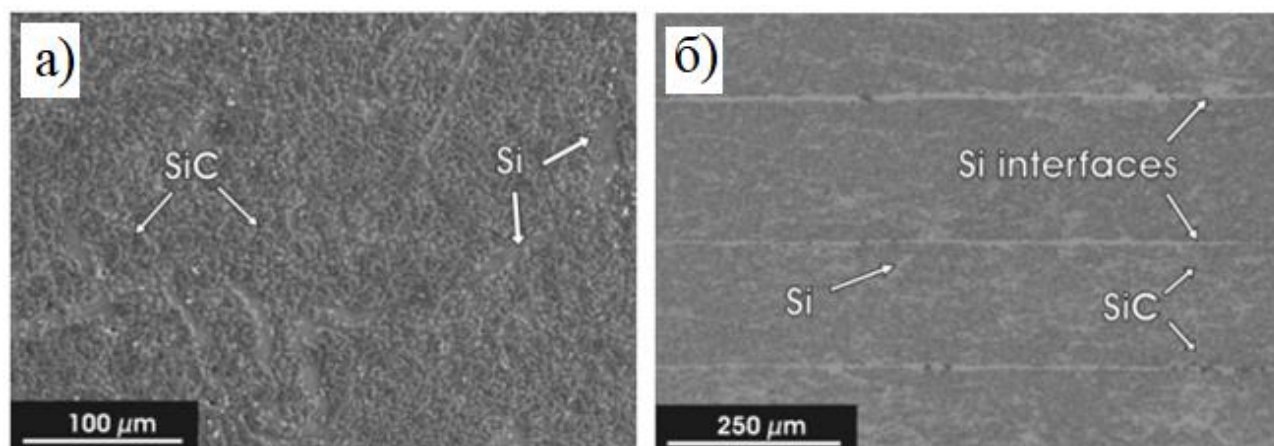


Рисунок 1.14 – Микроструктура керамики SiC, полученной при инфильтрации жидким кремнием пиролизированных прекерамических бумаг с наполнителем SiC: а – поверхность керамики, б – поперечное сечение [127]

При исследовании полученных материалов была установлена анизотропия механических свойств, которая объясняется слоистой структурой керамик, и зависит от направления нагружения (рисунок 1.15). Значения свойств приведены в таблице 1.4.

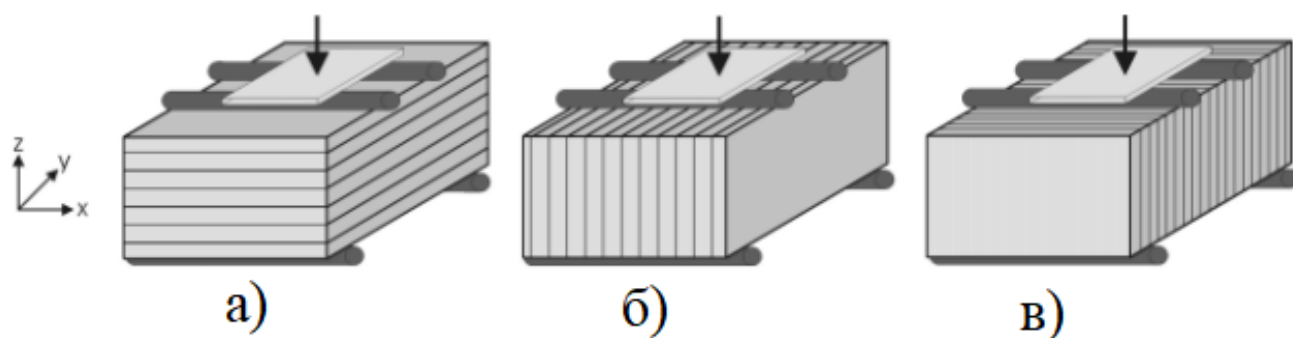


Рисунок 1.15 – Ориентация слоев в SiC-керамике и направление нагружения [127]

Таблица 1.4 – Механические свойства SiC-керамики, полученной при инфильтрации жидким кремнием пиролизированных прекерамических бумаг с наполнителем SiC [127]

Нагружение	Твердость по Виккерсу HV, ГПа	Предел прочности на изгиб, МПа	Коэффициент трещиностойкости, МПа/м ²
а	$13,6 \pm 1,1$	315 ± 38	$3,8 \pm 1,1$
б	$12,5 \pm 0,8$	315 ± 27	$3,5 \pm 0,8$
в	$12,5 \pm 0,8$	150 ± 39	$1,3 \pm 0,2$

Помимо карбида кремния в качестве наполнителей прекерамических бумаг могут выступать порошки металлов и интерметаллидов, неметаллов, их соединений, оксидов, нитридов [135]. Для получения керамик и металлокерамик на их основе применялись методы спекания без давления на воздухе и реакционного спекания.

Выводы по главе 1

Высокие значения механических характеристик, стойкости к высоким температурам, коррозии и радиации карбида кремния, обусловленные сильными ковалентными связями между атомами кремния и углерода, а также многообразие структур, получаемых на его основе, являются основными причинами востребованности SiC-керамики в промышленности.

Низкий коэффициент диффузии SiC является основной причиной сложности получения плотной керамики (95 % от теоретической плотности) при консолидации порошков SiC по твердофазному механизму массопереноса. Применение спекающих добавок и длительной выдержки при высоких температурах (порядка 2500 °С) ведет к снижению стойкости получаемых материалов к агрессивным средам и к ухудшению их прочностных свойств.

Искровое плазменное спекание – эффективная технология консолидации порошков тугоплавких соединений, позволяющая получать керамику высокой плотности за короткий по времени цикл спекания без внешнего нагревателя. Анализ опыта ИПС порошков карбида кремния фракций до 5 мкм без спекающих добавок показал, что для достижения значений плотности более 90% от теоретической оптимальная температура изотермической выдержки до 10 минут при давлении до 100 МПа составляет (2100 – 2200) °С.

Применение прекерамических бумаг в качестве спекаемого материала – инновационный подход к получению керамик и металлокерамик. Производство прекерамических бумаг подразумевает использование неорганических порошков с фракцией до 30 мкм различных составов в качестве наполнителей и возможность регулировать их концентрацию относительно целлюлозного волокна в бумажном полотне до 90 масс.%. Бумаги хорошо поддаются механической обработке и лазерной резке, позволяя формировать ламинированные структуры с неограниченным количеством слоев различных форм и составов и композиты, путем послойного чередования бумаг с другими материалами – фольгами, волокнами и порошками.

Согласно проведенному анализу литературы, физические аспекты формирования керамики при спекании многослойных структур из прекерамических бумаг под давлением в публикациях последних годов не освещены. В частности, работы, посвященные искровому плазменному спеканию прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC, ранее не проводились.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Материалы исследования

2.1.1 Производство прекерамической бумаги

При производстве бумаги для приготовления водной (1,2 масс.% твердого вещества) суспензии использовалась водопроводная вода (pH 7,6, концентрация щелочноземельных металлов 2,9 ммоль/л) и взвесь, состоящая из 40 масс.% целлюлозы из мягкой древесины хвойных пород (средний диаметр волокон ~ 22 мкм, средняя длина ~ 1665 мкм, Orion ECF, Zellstoff Pöls AG, Pöls, Австрия) и 60 масс.% целлюлозы из твердой древесины лиственных пород (средний диаметр ~ 15 мкм, средняя длина ~ 657 мкм, Celbi PP, Celulose Beira Industrial S.A., Португалия).

В качестве наполнителя применялся порошок SiC F 1200 D (ESK-SiC, Германия) с фракцией (4,0 – 5,5) мкм, который вводили в суспензию с получением 50 масс.% раствора на водной основе. После добавления анионных и катионных добавок (Fibraffin A5 и Fibraffin K72 соответственно, Südstärke GmbH, Германия) и полиакриламида (Percol 121L, BASF, Германия) суспензия подавалась на БДМ. Состав бумаги представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Соотношение компонентов прекерамической бумаги

Волокна целлюлозы	8,2 масс.%
Порошок SiC	90,0 масс.%
Удерживающие добавки	1,0 масс.%
Анионные добавки	0,1 масс.%
Катионные добавки	0,7 масс.%

Для изготовления листов прекерамической бумаги использовалась бумагоделательная машина Dynamic hand-sheet former D7 (Sumet Systems GmbH, Денглинген, Германия). Схема формирования листа бумаги показана на рисунке 2.1.

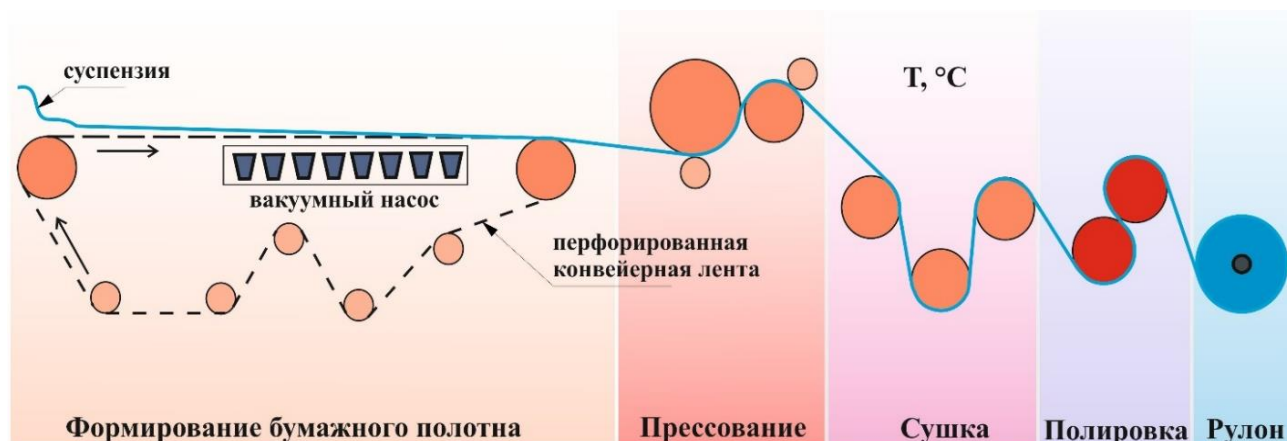


Рисунок 2.1 – Схема производства прекерамических бумаг

Устройство для формирования листов на данной модели представляет собой центрифугу с сетчатым барабаном, на который распылялась подготовленная суспензия. Скорость вращения барабана составляла 10^3 об/мин. Вода из суспензии удалялась вакуумным насосом (100 Па), расположенным в камере центрифуги. Образованное в результате дегидратации суспензии влажное полотно с барабана переносилось в прессовочную часть БДМ, где из него удалялись остатки влаги при механическом прессовании металлическими валиками. Далее бумажное полотно помещалось в сушильный отсек, где оно, двигаясь между металлическими цилиндрами, подвергалось воздействию нагретого воздуха температурой 110°C в течение 15 минут. На заключительном этапе высушенный лист прекерамической бумаги прокатывался на каландре (CA5/250-150-20, Sumet Systems GmbH, Denklingen, Германия) для полировки с нагрузкой 100 Н/мм при температуре 80°C и подачей бумаги со скоростью 0,5 мм/мин.

На рисунке 2.2 приведены микрофотографии поверхности полученных прекерамической бумаги при разных увеличениях, а также результаты элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На снимках определяются зерна $\alpha\text{-SiC}$ равномерно распределенные между волокнами целлюлозы. Размер зерен порошка варьируется от сотен нанометров до 10 мкм, средний размер составляет ~ 5 мкм. Элементный анализ показал присутствие порядка ~ 55 ат. % углерода, ~ 42 ат. % кремния и ~ 3 ат. % кислорода.

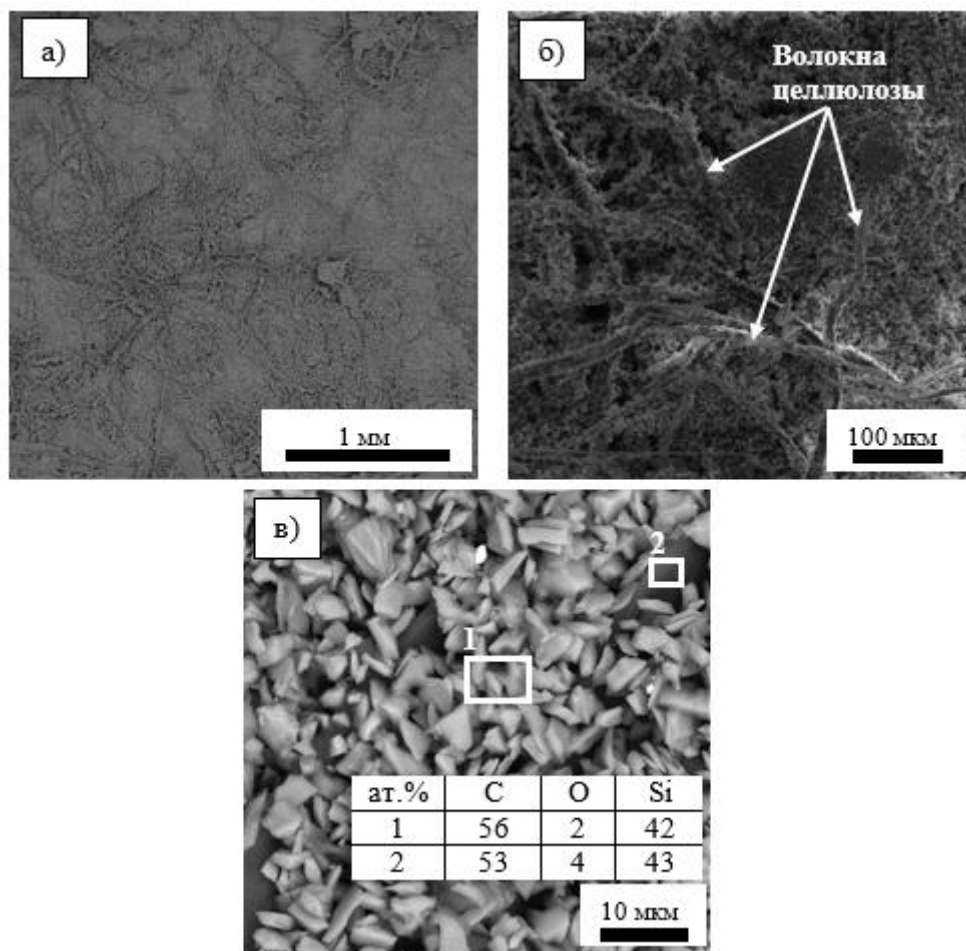


Рисунок 2.2 – Микроструктура поверхности прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC (90 масс.%) при увеличении:

а – 100х, б – 500х, в – 5000х

Значения толщины и плотности полученной прекерамической бумаги, измеренные с помощью аналитических весов и микрометра, составили ~ 450 мкм и ~ 150 г/м², соответственно.

При подготовке материалов для исследования был использован подход, основанный на формировании многоуровневых структур, состоящих из слоев прекерамической бумаги, с их последующим спеканием [128–132, 143–146].

2.1.2 Получение SiC-керамики

Синтез керамических материалов осуществлялся методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США), характеристики и внешний вид которой представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.3., соответственно. Установка обеспечивает спекание материалов при температурах до 2200 °С под нагрузкой до 10 тонн и при значениях импульсного тока до 4000 А. Спекание может осуществляться как в атмосфере защитных газов, так и в вакууме.

Таблица 2.2 – Характеристики установки искрового плазменного спекания SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США)

Общие характеристики системы	
Максимальная нагрузка пресса	10 тонн
Внутренние размеры камеры	ширина – 304 мм глубина – 342 мм высота – 355 мм
Максимальная температура	2200°С
Предельный уровень вакуума	0,1 Па
Используемые технологические газы	аргон/азот
Источник питания	
Импульсные источники постоянного тока	4000 А, 10 В
Вакуумная система	
Насос	Двухступенчатый лопастный форвакуумный насос Pfeiffer Model DUO 20M
Контрольно-измерительные приборы и автоматика	
Контроллер	Устройство Eurotherm Модель 2704
Сбор данных	ПК
ПО	SpecView



Рисунок 2.3 – Внешний вид установки искрового плазменного спекания SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США)

На рисунке 2.4 схематически показана процедура получения керамических материалов из прекерамических бумаг: бумажные диски, полученные при механической обработке полотна бумаги стальной просечкой диаметром 20 мм, были послойно уложены в стопку и помещены в графитовую пресс-форму. Ориентация слоев бумаги была выбрана исходя из результатов исследования анизотропии механических свойств керамик, приведенных в пункте 1.4. Для изготовления пресс-формы использовался высокопрочный графит марки С-7 (ЗАО «Виго Смит», Российская Федерация). Значение диаметра дисков ограничивал внутренний диаметр матрицы пресс-формы (20,0 мм) и диаметр пуансонов (19,7 мм), между которыми размещалось бумажное сырье. Высота матрицы пресс-формы составляет 40 мм, высота каждого пуансона 19,7 мм. Количество бумажных дисков в стопке составляло 12 штук для всех серий экспериментов. Для обеспечения хорошей проводимости и предотвращения протекания химических

реакций между спекаемым материалов и элементами пресс-формы были проложены листы графитовой фольги толщиной 0,05 мм в два слоя. Для снижения тепловых потерь и обеспечения однородности температурного распределения в объеме спекаемого материала внешнюю поверхность матрицы пресс-формы окутывали графитовым войлоком толщиной 8 мм, после чего собранная пресс-форма была помещена в рабочую камеру установки.

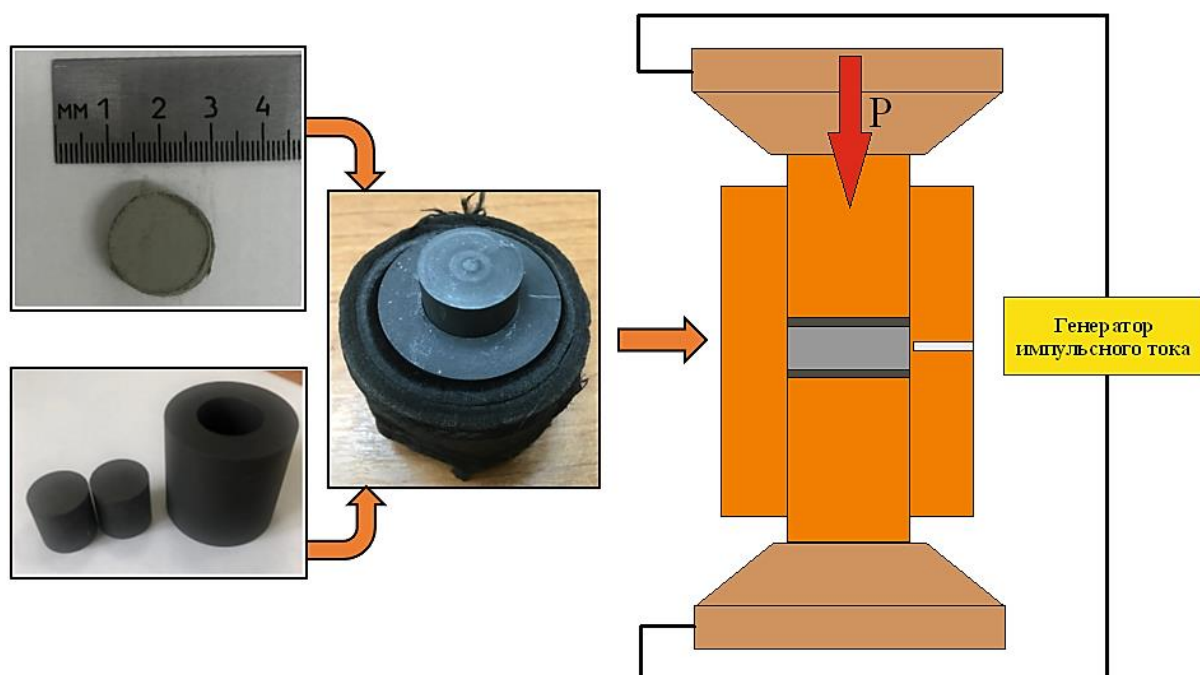


Рисунок 2.4 – Схема получение SiC-керамики из прекерамических бумаг методом ИПС

В рамках работы был проведен анализ экспериментальных данных процесса ИПС, которые следует разделить на входные, контролируемые и выходные. Под входными данными подразумеваются режим спекания – комплекс параметров ИПС, задаваемых на установке перед непосредственным спеканием материалов: скорость нагрева, температура и длительность изотермической выдержки, давление прессования, среда в рабочей камере установки. Выбранные режимы спекания прекерамических бумаг приводятся в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры спекания SiC-керамики методом ИПС

Температура спекания, °С	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, °С/мин	Среда спекания
2100	(5 – 100)	10	200	вакуум
2200	(5 – 100)			

Комплекс ИПС автоматизирован, работа установки осуществляется через программное обеспечение, обеспечивающее определенный алгоритм процесса спекания. При достижении в камере установки вакуума (~ 10 Па) для надежного контакта между токоведущими поршнями установки и пуансонами пресс-формы к последним прикладывается минимальная начальная нагрузка 5 МПа. Проводится проверка входных параметров, диаметра сечения пуансонов, выбор устройства для обратной связи по температуре – пирометра или термопары. После проверки инициируется начало работы генератора импульсного тока и пресса (скорость нагружения 40 МПа/мин). Длительность и скважность импульсов тока в эксперименте составляли 25 мс и 5 мс, соответственно, для каждого режима и на протяжении всего процесса спекания оставались постоянными.

Изменения значений, контролируемых в процессе ИПС параметров, регистрируются контрольно-измерительным устройством Eurotherm, входящим в комплекс ИПС. Данные об изменении мощности тока, пропускаемого через пресс-форму, давления в рабочей камере, температуры системы «прессформа – прекерамическая бумага» и перемещения верхнего пуансона пресс-формы относительно позиции, занимаемой до начала нагрева, использовались в работе при исследовании линейной усадки бумаг и физических процессов, протекающих в них при ИПС. Контроль температуры системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» осуществлялся через показания оптического пирометра с диапазоном рабочих температур (400 – 3000) °С. Для наведения пирометра в матрице пресс-формы было выполнено глухое отверстие диаметром 2,5 мм и глубиной 5,9 мм. Соответственно, сквозное отверстие такого же диаметра было выполнено в графитовом войлоке. Линейная усадка определялась согласно показаний дилатометра.

Рабочая камера установки в завершении процесса ИПС охлаждалась системой водного охлаждения в течение (10 – 15) минут, после чего в камеру нагонялся воздух, а с пресс-формы снималась нагрузка. Образцы извлекались из пресс-формы с помощью ручного пресса.

Целью проведения серии экспериментов являлось установление закономерностей формирования структурно-фазового состояния и физико-механических свойств SiC-керамики в зависимости от режимов ИПС. Давление прессования – фактор в большей степени определяющий величину уплотнения материала при ИПС [96], а также температура спекания были выбраны в качестве варьируемых параметров. Оценка влияния выбранных режимов ИПС на структуру и свойства SiC-керамики, то есть выходные параметры, проводилась при анализе следующих характеристик:

- фазового состава;
- микрофотографий поверхности и излома;
- водопоглощения, %;
- открытой пористости, %;
- кажущейся плотности, г/см³;
- микротвёрдости, ГПа;
- модуля Юнга, ГПа;
- прочности на изгиб, МПа.

2.2 Методы исследования структуры и состава материалов

Исследования свойств материалов требуют проведения обязательной процедуры пробоподготовки [147].

2.2.1 Пробоподготовка

Полученные после спекания прекерамической бумаги образцы керамики представляют собой плотные диски диаметром ~ 20 мм и высотой (2,0 – 2,5) мм без видимых расслоений и трещин (рисунок 2.5). Поверхность образцов покрыта графитовой оболочкой.

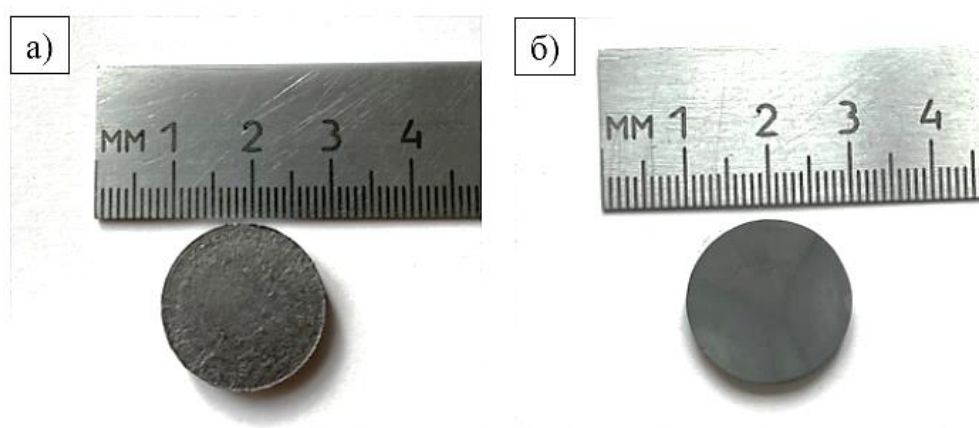


Рисунок 2.5 – Внешний вид образца SiC-керамики, полученного при ИПС прекерамических бумаг: а – до обработки поверхности, б - после обработки

Оболочка из графитовой фольги, образованная при спекании материала, была удалена с поверхности образцов при механическом шлифовании алмазным диском и карбидокремниевыми бумагами с маркировкой P120 по ISO-6344. После удаления графита поверхности образцов подверглись полировке бумагами P320, P600 и P1200. Вид образца после полировки представлен на рисунке 2.4 б. Механическая обработка осуществлялась с использованием шлифовальной машины MP-1S (Laizhou Lyric Testing Equipment Co, Ltd., Китай). Далее образцы керамики промывались ацетоном в ультразвуковой ванне в течении 15 минут каждый.

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ

Исследование влияния ИПС на фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированных образцов SiC осуществлялся на основе результатов, полученных

методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK α излучение, $\lambda = 0,154$ нм). Дифрактометр оборудован высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Измерения проводились при следующих параметрах: диапазон углов $2\theta - (10 - 90)^\circ$; скорость сканирования – $10^\circ/\text{мин}$; шаг сканирования – $0,0143^\circ$.

Анализ дифракционных картин проводился с использованием программы Slev+ и базы данных PDF-4+ (ICDD, США). При анализе были использованы карточки: 4H-SiC (#00-022-1317), 6H-SiC (#00-022-1273).

Количественный анализ содержания кристаллических фаз и параметров ячейки был выполнен по методу Ритвельда в программном пакете PowderCell 2.4 (Federal Institute for Materials Research and Testing, Германия).

2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры прекерамической бумаги и поверхности синтезированных материалов, а также фрактографический анализ излома проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN, Чехия). Были проанализированы СЭМ изображения, полученные во вторичных и отраженных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ. Глубина резкости составляла $\sim 0,5$ от линейных размеров образца.

С использованием изображений поверхности керамики была проведена оценка распределения пор по их размерам. Обработка изображений осуществлялась в программном пакете ImageJ.

2.2.4 Определение плотности и пористости материала

Кажущаяся плотность синтезированных материалов была определена методом гидростатического взвешивания, согласно ГОСТ 24409–80 [148]. Взвешивание проводилось с использованием аналитических весов ME 235 S (Sartorius, Германия). В качестве жидкости использовался керосин. Измерение

состояло из трехкратного взвешивания сухих образцов, образцов после их насыщения керосином в керосине, насыщенных керосином образцов на воздухе при 20 °С. Для насыщения образцы, помещенные в керосин, вакуумировались в вакуумном посту в течение (15-20) минут каждый для полного удаления воздуха с поверхности и заполнения открытых пор жидкостью.

Плотность определялась при расчете следующего соотношения:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_k}{(m_a - m_k)}, \quad (2.1)$$

где m – масса сухого образца на воздухе;

m_k – масса образца, насыщенного в керосине;

m_a – масса насыщенного керосином образца на воздухе;

ρ_k – плотность керосина.

Открытая пористость образцов была определена через соотношение:

$$\Pi = \frac{(m_a - m)}{(m - m_k)} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

Водопоглощение рассчитывалось как:

$$W = \frac{(m_a - m)}{m} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Плотность керосина измерялась ареометром АНТ-2.

2.3 Методы исследования физико-механических свойств материалов

2.3.1 Определение микротвёрдости по Виккерсу

Микротвёрдость поверхности синтезированных материалов определялась по методу индентирования пирамидой Виккерса (угол наклона 136°), согласно ГОСТ 9450-76 [149], на микротвердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия). Измерения проводились при нагрузке (50–70) Н. Время выдержки при каждой индентации составляло 15 секунд.

Значения микротвёрдости рассчитывались по формуле:

$$HV = \frac{k \cdot P}{d^2}, \quad (2.4)$$

где P – нагрузка на индентор;

d – диагональ отпечатка индентора на поверхности образца;

k – коэффициент для индентора, равный 1,854 [150].

2.3.2 Определение модуля Юнга

Наиболее эффективными с точки зрения простоты выполнения для определения модуля Юнга керамических материалов являются [151] методы индентирования и акустического резонанса – измерения скоростей распространения в материале продольной и поперечной звуковых волн. Точность результата акустического анализа определяется корректировками, учитывающими акустическую неоднородность материала [152]. Для полученных образцов керамики исследование таким методом может привести к большим погрешностям измерений.

Исходя из этого, модуль Юнга определялся по методу Оливера-Фарра [153] при наноиндентировании поверхности материала индентором Берковича (угол наклона $65,3^\circ$) размером 100 нм. При проведении серии экспериментов была подобрана оптимальная нагрузка ($P = 300$ мН), позволяющая установить влияние пористости исследуемого материала на значение его модуля Юнга. В процессе измерения в каждой точке индентации непрерывно фиксировалась глубина внедрения индентора в материал в зависимости от нагрузки с построением кривой нагружения-разгрузки $P(h)$ (рисунок 2.6).

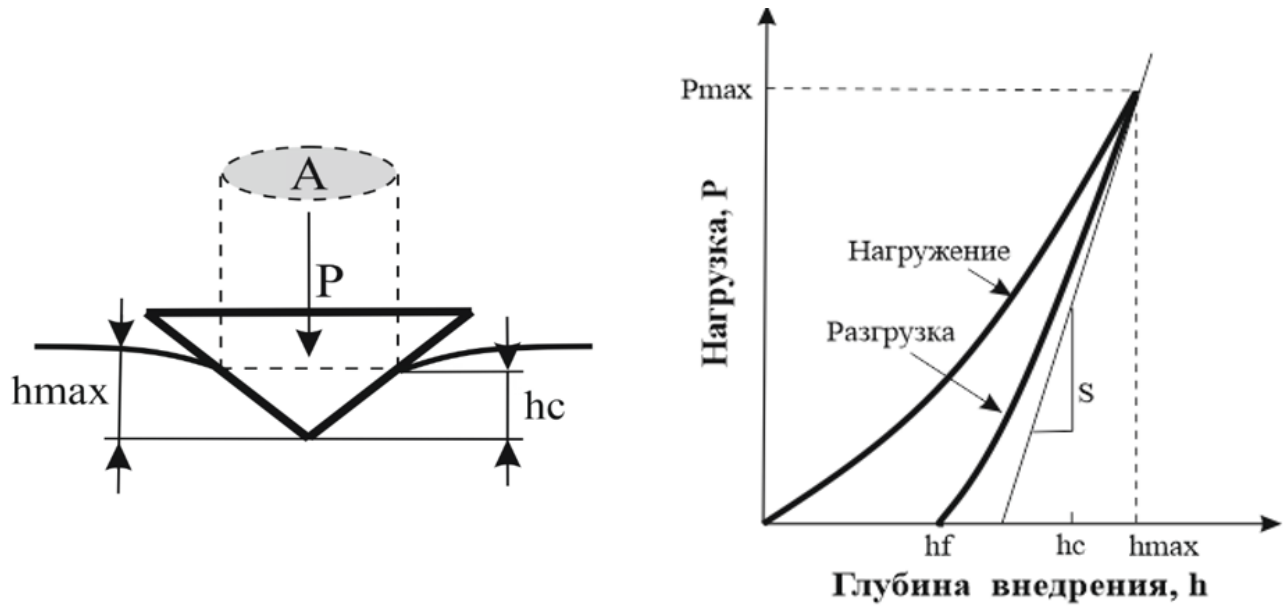


Рисунок 2.6 – Схема контакта индентора с поверхностью исследуемого материала и кривая нагружения-разгрузки индентора [153]

Метод Оливера-Фарра направлен на определение глубины контакта индентора с поверхностью материала, которая определяется на основе анализа построенных кривых по формуле:

$$h_c = h_{\max} - \frac{0,75 \cdot P_{\max}}{S}, \quad (2.5)$$

где $h_{\max}$ – максимальная глубина проникновения индентора;

$P_{\max}$ – максимальная нагрузка на индентор;

S – наклон кривой разгрузки, $S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h_{\max}}$.

Модуль Юнга определялся из угла наклона кривой разгрузки и рассчитывался из соотношения:

$$E = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \sqrt{A}}, \quad (2.6)$$

где A – площадь проекции индентора при $P_{\max}$, определяется как $A = 3 \cdot \sqrt{3 \cdot h_c^2} \cdot (\text{tg} 65,3)^2$.

Измерения проводились на нанотвердомере «Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X» (CSEM, Швейцария).

2.3.3 Определение предела прочности при изгибе

Механические испытания позволяют получить данные касающиеся влияния микроструктуры и плотности на прочностные характеристики и деформационное поведение полученных материалов. Механические испытания синтезированной SiC керамики проводились по методу трехточечного изгиба по ГОСТ Р 57749-2017 [154] на разрывной машине Al-7000M (GOTECH, Тайвань). Полученные при ИПС керамические диски были разрезаны с использованием алмазного диска на три бруска размерами 20 мм x 2,2 мм x 1,8 мм. Внешний вид представлен на рисунке 2.7. Скорость перемещения траверсы составляла 0,1 мм/мин. Расстояние между опорами – 16 мм.

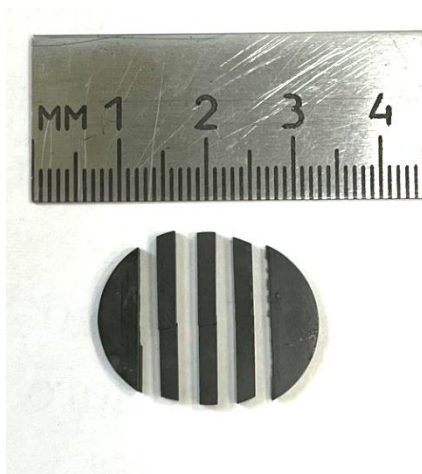


Рисунок 2.7 – Внешний вид образцов SiC-керамики для механических испытаний на изгиб

Величина прочности рассчитывалась по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2.7)$$

где F – максимальная нагрузка, Н;

L – расстояние между опорами, мм;

b – ширина образца, мм;

h – толщина образца, мм.

Отдельные детали экспериментальных методик и методик обработки результатов, не освещенные в данном разделе, будут приводиться по мере изложения.

Глава 3. Формирование структуры и фазового состава SiC-керамики, полученной из прекерамических бумаг методом ИПС

3.1 Закономерности ИПС прекерамических бумаг на основе SiC

Для иллюстрации процесса ИПС прекерамических бумаг на основе SiC были построены графики временных зависимостей значений контролируемых параметров, непрерывно фиксируемых в течение всей процедуры спекания. На рисунках 3.1 и 3.2 приведены обобщенные графики изменения давления, силы тока и температуры в процессе ИПС прекерамических бумаг. Спекание материала включает в себя три основных этапа – нагрев, изотермическую выдержку и охлаждение [144]. Так как нагрев системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» осуществляется через пропускание импульсов тока, каждый этап может быть охарактеризован поведением кривой силы тока (кривая 2).

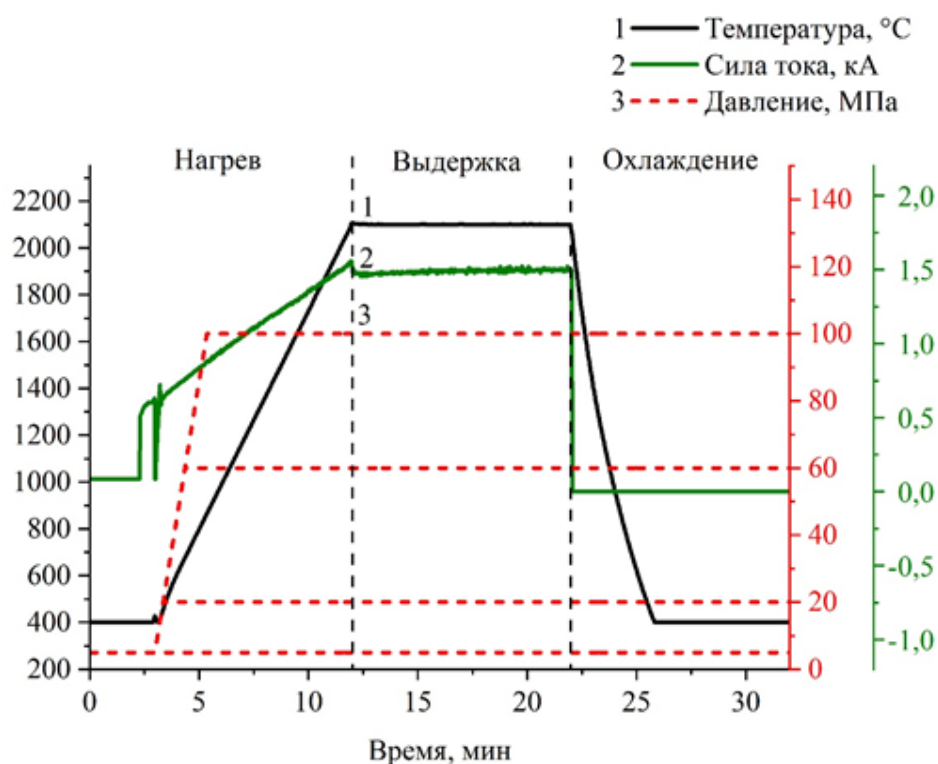


Рисунок 3.1 – Обобщенные графики временных зависимостей параметров ИПС прекерамических бумаг на основе SiC при температуре 2100 °C

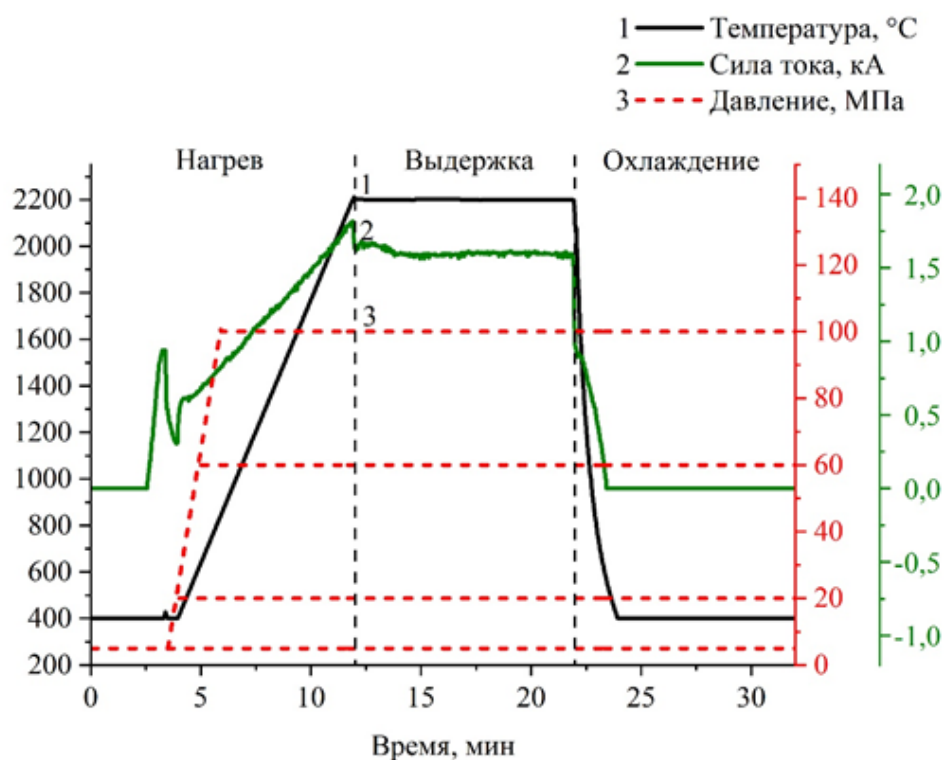


Рисунок 3.2 – Обобщенные графики временных зависимостей параметров ИПС прекерамических бумаг на основе SiC при температуре 2200 °C

После загрузки пресс-формы и ее предварительной подпрессовки давлением 5 МПа в рабочей камере устанавливается вакуум и начинается цикл спекания. На начальном этапе программным обеспечением проводится сбор введенных оператором входных параметров ИПС, данных о габаритах пресс-формы, определение средства контроля температуры. После проверки происходят подключение генератора импульсного тока и элементов блоков управления и контроля параметров спекания, регистрация начальных значений контролируемых параметров.

Как указывалось ранее, рабочий диапазон температур оптического пирометра начинается от 400 °C. Температура системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» в начале спекания остается в пределах комнатной, поэтому, на поршни пресса подается мощный импульс тока (до 30% от полной мощности установки), быстро разогревающий систему до момента отклика пирометра. После регистрации температуры, происходит корректировка и

стабилизация величины тока для обеспечения нагрева системы с заданной скоростью изменения температуры путем равномерного наращивания величины импульсов тока, согласно заданному режиму.

Отклик пирометра также инициирует подачу нагрузки прессом на верхний пуансон пресс-формы до заданной величины. Подпрессовка бумаг давлением выше 5 МПа именно при нагреве, а не перед ним, позволила минимизировать сопротивление механическому воздействию системы «пресс-форма – прекерамическая бумага», которое обусловлено следующими процессами.

Используемые прекерамические бумаги включают органические соединения (примерно 10 масс.%), термическое разложение или пиролиз которых подразумевает протекание ряда реакций. Волокна древесины включают в себя три основных компонента: макромолекулярную целлюлозу (~ 50 масс.%), гемицеллюлозу (~ 25 масс.%) и лигнин (~ 25 масс.%), а также неорганические включения (до 0,5 масс.%) и воду [156–159]. Каждый из компонентов вносит свой вклад в состав и количество продуктов реакции разложения. Повышение температуры до 100 °С характеризуется испарением влаги с поверхности и из структуры волокон, продолжающимся вплоть до 170 °С [157]. Разложение гемицеллюлозы протекает в температурном диапазоне (200 – 260) °С, лигнина – (280 – 500) °С, а целлюлозы от 300 °С [158]. В результате пиролиза каждого из компонентов происходит образование некоторого количества углерода (С) – порядка 20 % от массы целлюлозных волокон [157], смол и активное выделение газов, преимущественно CO_2 и CO . Основными составляющими смол выступают органические кислоты и фенольные соединения с температурами кипения не превышающими 300 °С, при которых они так же разлагаются с выделением метана, этана, монооксида и диоксида углерода.

Таким образом нагрев бумажной заготовки при искровом плазменном спекании до 400 °С приводит к разложению органических компонентов бумаги с выделением газообразных продуктов реакции – CO_2 и CO – а также с образованием углеродного остатка. Входящие в состав прекерамических бумаг органические удерживающие добавки полностью разлагаются до газов при температурах до 200

°C [160]. Так же, как было описано в пункте 1.3.5, пропускание электрического тока при ИПС способствует удалению адсорбированных газов с поверхностей частиц спекаемого материала и графитовой пресс-формы.

Высокая скорость нагрева интенсифицирует выделение газов в системе «пресс-форма – прекерамическая бумага», снижающих плотность спекаемой заготовки и в определенной степени компенсирующих своим давлением величину механической нагрузки на пуансоны системы. В результате предварительного быстрого нагрева системы значительная часть газообразных продуктов разложения целлюлозы и адсорбированные газы выделилась в рабочую камеру, что демонстрирует поведение кривой давления (рисунок 3.3). Таким образом дальнейшему нагреву и подпрессовке подвергались непосредственно порошок SiC и небольшое количество углерода, распределенного в структуре заготовки.

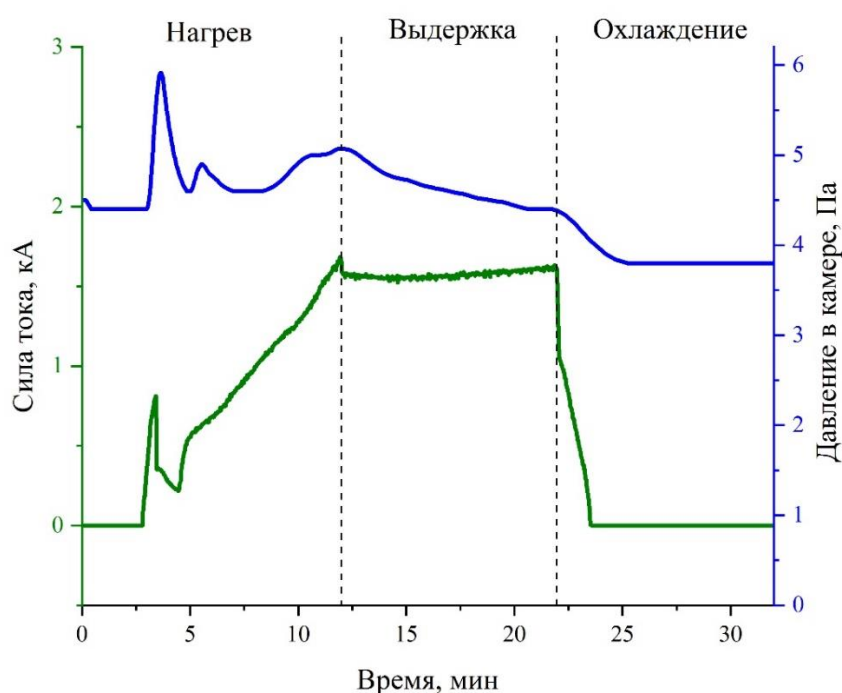


Рисунок 3.3 – Типичный график изменения силы тока и давления в рабочей камере комплекса ИПС в процессе спекания

Пресс-форма, находясь под давлением, равномерно разогревается до момента регистрации пирометром заданной температуры спекания, в связи с чем

величина импульсов тока стабилизируется до значений, достаточных для поддержания постоянной температуры в течение заданного времени. По окончании изотермической выдержки подача тока генератором резко прекращается. Охлаждение системы осуществляется естественным путем до комнатной температуры в течение (10 – 15) минут, после чего в камеру нагоняется воздух и снимается нагрузка с пресс-формы.

Линейная усадка Δh , определяемая как смещение верхнего пуансона пресс-формы относительно его позиции после предварительной подпрессовки и до начала нагрева h_0 – показатель ИПС, характеризующий уплотнение материала – требует детального анализа.

3.2 Усадка материала при ИПС прекерамических бумаг на основе SiC

Спекание в пресс-форме под давлением характеризуется усадкой материала в направлении прессования, и сохранением размеров по диаметру, ограниченному матрицей пресс-формы. На рисунках 3.4 – 3.7 приведены графики типичной для каждого режима линейной усадки материала. Для лучшего ориентирования в процессе ИПС на графиках отображены кривые изменения температуры и давления прессования. При анализе графиков для каждого режима были определены 4 стадии материала, каждая из которых обусловлена определенными физическими процессами, протекающими в бумажной заготовке при нагреве. Анализ кинетики осуществлялся путем введения величины скорости усадки, определяемой при дифференцировании кривых усадки по времени в программном пакете Origin. Рассчитанные скорость и относительная усадка, выраженная как отношение Δh к высоте спекаемой бумажной заготовки h на момент начала конкретной стадии усадки, для каждого режима ИПС представлены в таблице 3.1.

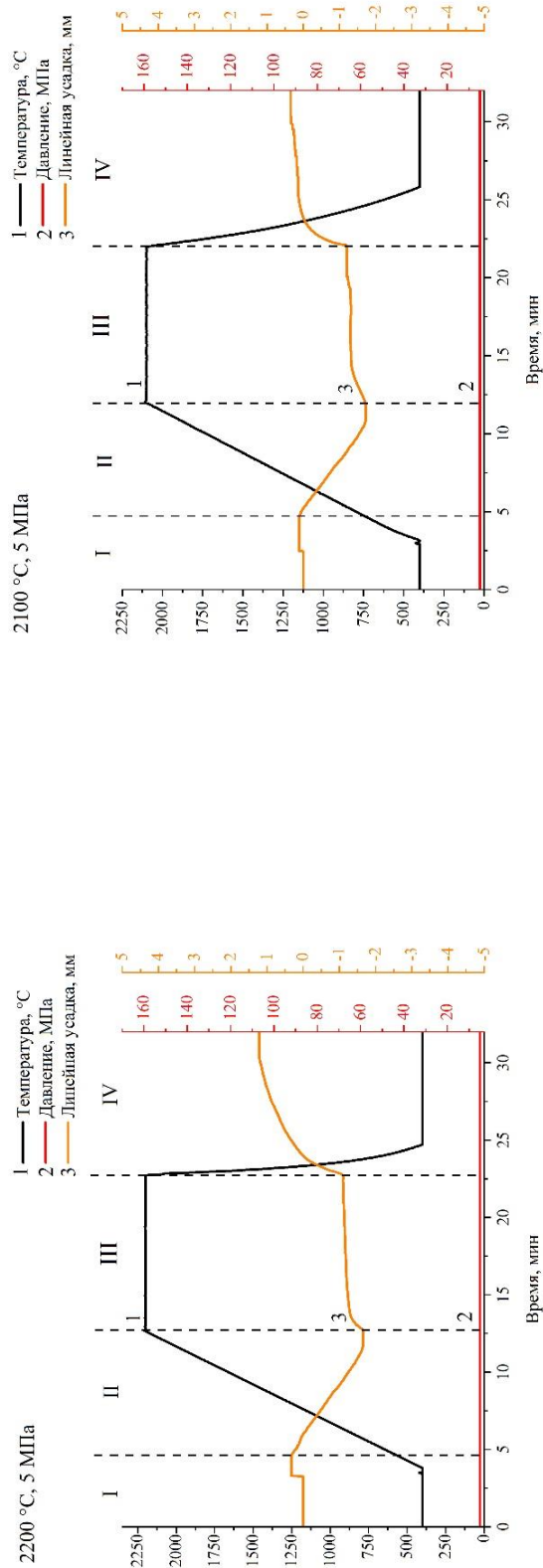


Рисунок 3.4 — Стадии линейной усадки материала в процессе ИПС при давлении 5 МПа

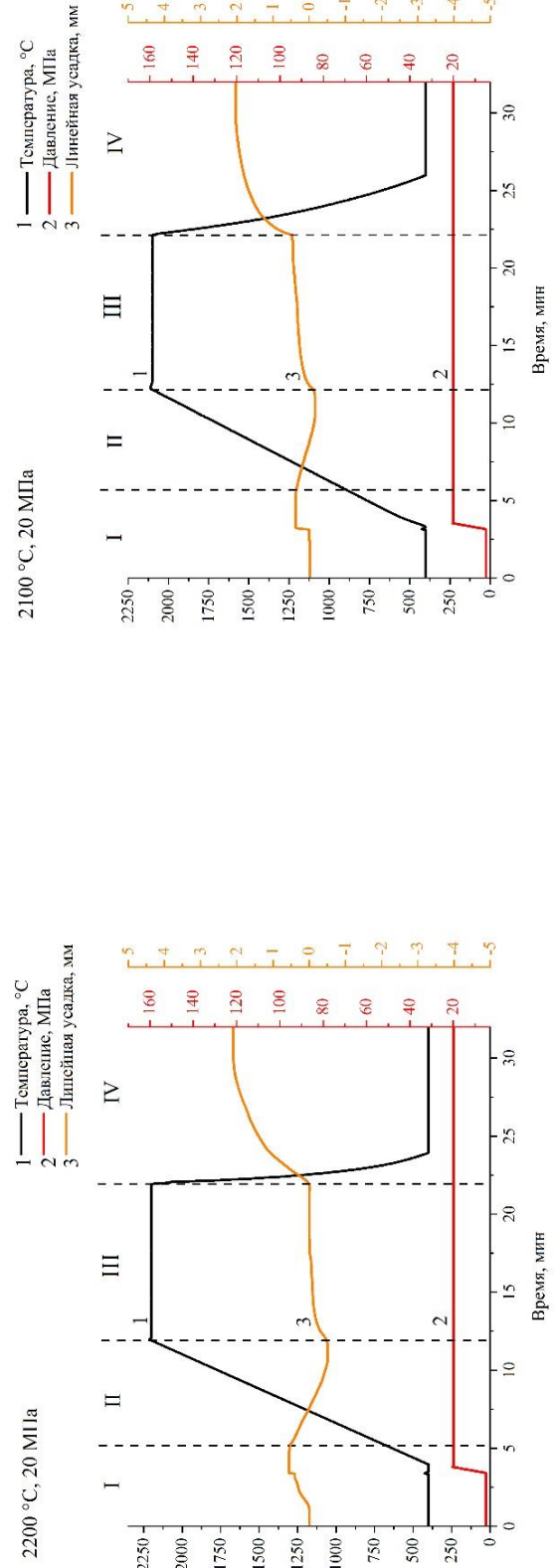


Рисунок 3.5 — Стадии линейной усадки материала в процессе ИПС при давлении 20 МПа

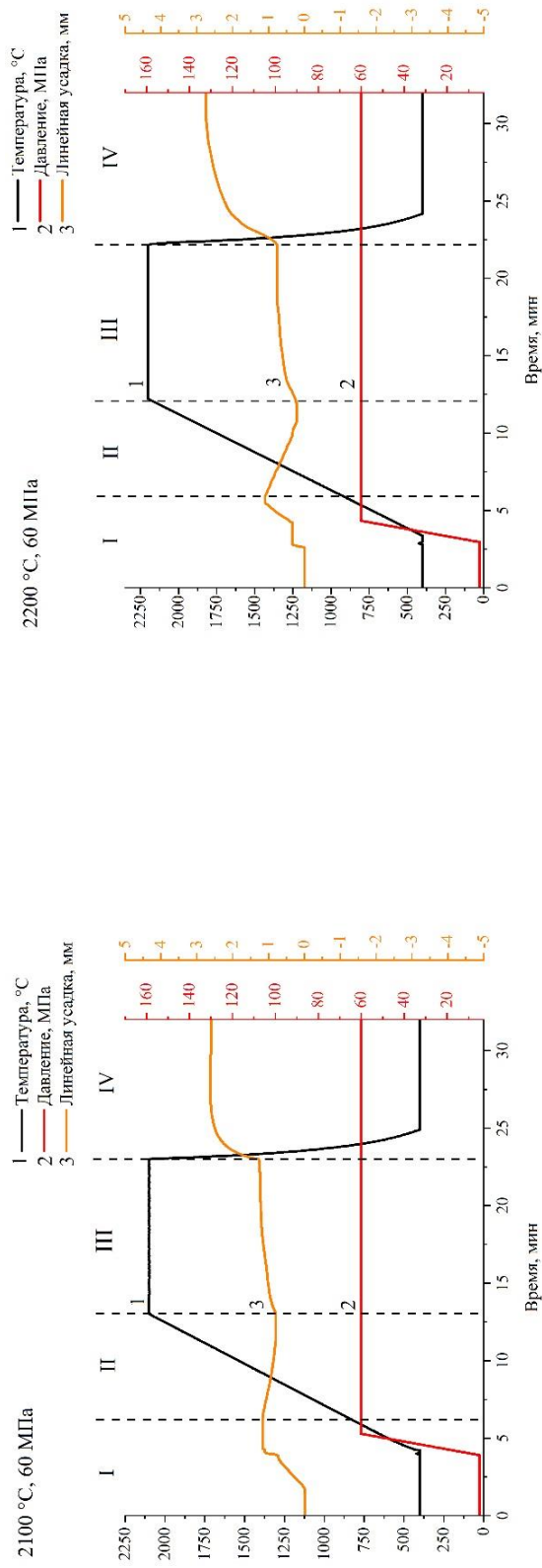


Рисунок 3.4 — Стадии линейной усадки материала в процессе ИПС при давлении 60 МПа

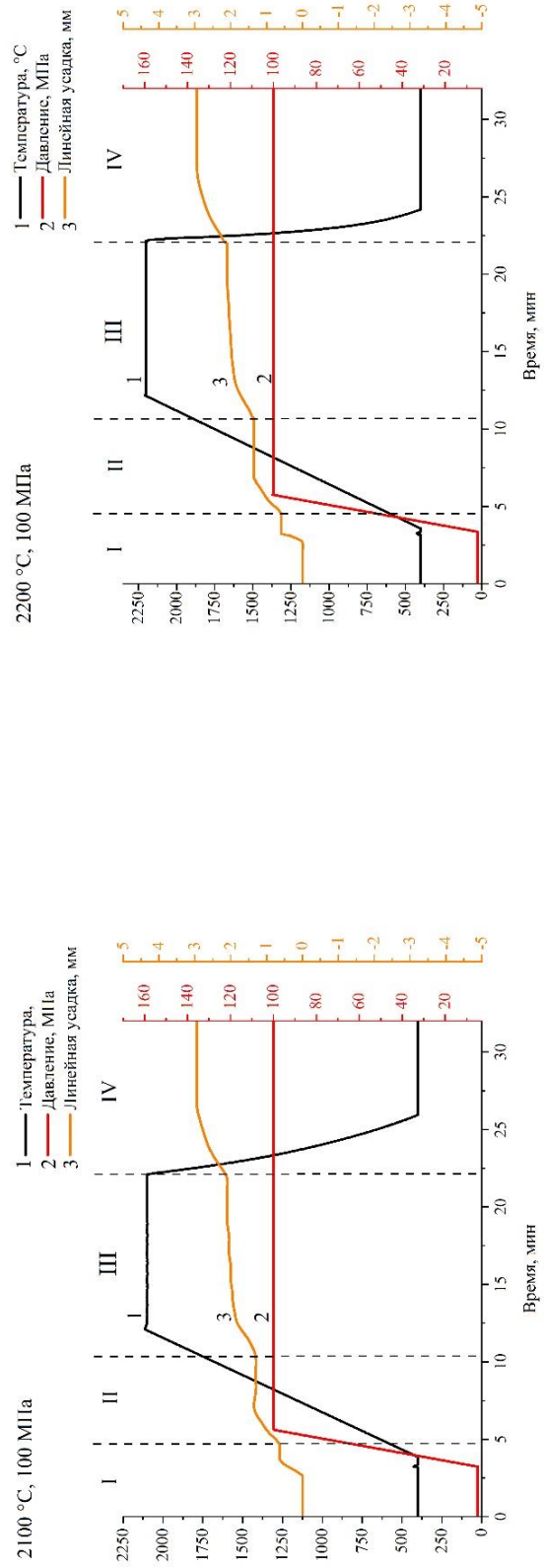


Рисунок 3.5 — Стадии линейной усадки материала в процессе ИПС при давлении 100 МПа

Таблица 3.1 – Характеристики стадий усадки материала в процессе ИПС прекерамических бумаг на основе SiC

Режим ИПС	Скорость усадки, мм/мин / Относительная усадка $\frac{\Delta h}{h(t)} \times 100, \%$				Относительная усадка за весь процесс ИПС $\frac{\Delta h}{h_0} \times 100, \%$
	Стадия I	Стадия II	Стадия III	Стадия IV	
2100 °C					
5 МПа	6,60±1,5 / 4±1	-0,30±0,05 / -35±6	0,06±0,01 / 7±4	0,18±0,02 / 13±3	7±3
20 МПа	2,60±1,9 / 7±2	-0,10±0,02 / -10±1	0,06±0,01 / 10±4	0,22±0,02 / 40±5	37±2
60 МПа	0,45±0,05 / 20±4	-0,07±0,03 / -10±3	0,05±0,02 / 10±3	0,32±0,07 / 32±4	47±3
100 МПа	0,65±0,1 / 10±3	0,18±0,03 / 13±3	0,09±0,01 / 20±2	0,18±0,04 / 25±3	55±3
2200 °C					
5 МПа	3,70±0,9 / 8±2	-0,25±0,02 / -45±4	0,06±0,02 / 10±3	0,22±0,04 / 40±4	20±3
20 МПа	0,30±0,5 / 10±4	-0,22±0,01 / -22±4	0,04±0,01/ 10±2	0,25±0,01 / 37±1	40±3
60 МПа	0,40±0,1 / 20±2	-0,18±0,02 / -17±3	0,08±0,02 / 12±3	0,25±0,04 / 42±3	50±2
100 МПа	1,10±0,08 / 12±3	0,33±0,09 / 15±3	0,08±0,02 / 17±3	0,17±0,02 / 25±3	55±3

Стадия I соответствует началу пропускания электрического тока через пресс-форму, нагрева системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» и подаче механической нагрузки на верхний пуансон, согласно заданному режиму ИПС. Под воздействием тока начинается дегазация поверхностей пресс-формы и спекаемой бумажной заготовки. Усадка обусловлена термическим разложением органических компонентов и потерей массы прекерамической заготовки, а ее относительная усадка связана с величиной давления, прикладываемого к пиролизованному остатку. Так увеличение давление прессования с 5 МПа до 60 МПа ведет к увеличению относительной усадки на 16 % и 12 % для режимов с температурами 2100 °C и 2200 °C соответственно. После завершения пиролиза целлюлозных волокон и уплотнения остатка, усадка прекращается до начала следующей стадии

(рисунки 3.4 – 3.7). Значения скоростей усадки на стадии I максимальны за весь процесс для всех режимов спекания.

Стадия усадки II определяется в период равномерного нагрева системы до температуры спекания. Пресс-форма находится под нагрузкой, однако для режимов с давлением прессования до 60 МПа включительно стадия характеризуется нарушением процесса усадки. При нагреве системы свыше 700 °С наблюдается ее расширение, причинами которого могут выступать снятие упругих напряжений, возникших в материалах спекаемой заготовки и пресс-формы [160] на I стадии при прессовке, продолжение процесса удаления адсорбированных газов с поверхностей частиц наполнителя SiC и расширение газов, находящихся в полостях, образованных разложением целлюлозных волокон, и между частицами порошка. Увеличение давления прессования с 5 МПа до 60 МПа компенсирует расширение на (25 – 30) % для всех режимов. При нагреве до температуры порядка (1800 – 1850) °С расширение прекращается, система продолжает разогреваться до регистрации температуры изотермической выдержки.

Для режимов ИПС с давлением прессования 100 МПа, II стадия соответствует относительной усадке (13 – 15) %. Усадка наблюдается до температур (1100 – 1300) °С, и обусловлена, вероятно, перераспределением и уплотнением частиц наполнителя SiC, сглаживанием их поверхностей и деформацией под нагрузкой.

Стадия усадки III – выдержка спекаемой заготовки при температуре, заданной режимом спекания. Особенность усадки порошков при изотермической выдержке – ее высокая скорость в начале и затухание в процессе [160]. При нагреве до (60 – 90) % [43, 74–76] от температуры плавления спекаемого соединения интенсифицируется диффузионное взаимодействие между частицами порошка. Запас свободной энергии сокращается за счет формирования и разрастания межчастичных контактов, сфероидизации и коалиценции (объединения) пор. В диапазоне давлений от 5 МПа до 60 МПа интенсивность усадки в среднем составляет 10 % независимо от величины температуры нагрева. Средняя скорость по всей кривой усадки на III стадии ~ 0,6 мм/мин. При давлении прессования 100

МПа интенсивность усадки возрастает до 20 % и 17 % для режимов 2100 °С и 2200 °С соответственно. Для температуры 2100 °С скорость усадки возрастает до 0,9 мм/мин, для 2200 °С – до 0,8 мм/мин. Следует отметить, что продолжительность стадии увеличивается, так как усадка материала начинается в процессе нагрева в интервале температур (1750 – 1850) °С, с последующим затуханием до начала охлаждения.

Заключительная IV стадия усадки для всех режимов ИПС происходит в процессе охлаждения системы «пресс-форма – прекерамическая бумага». При этом нагрузка с системы не снимается. Напряжение, создаваемое давлением, способствует продолжению процессов сфероидизации пор и их залечивания. Аналогично стадии III усадка характеризуется высокими скоростью и интенсивностью в начале и прекращается по мере охлаждения системы. Для материалов, полученных при давлении 100 МПа, наблюдается снижение интенсивности усадки материала на IV стадии в сравнении с другими режимами, что говорит об их большей плотности после изотермической выдержки [160].

Минимальное значение усадки по завершению процесса спекания составляет 7 % для режима 2100 °С, 5 МПа. Следует отметить, что образцы, полученные при данном режиме, имели вид порошковой прессовки, расслоились и разрушились при их извлечении из пресс-формы (рисунок 3.8а). Увеличение температуры изотермической выдержки на 100 °С ведет к росту общей величины усадки до 20 %, а при увеличении давления прессования до 20 МПа усадка увеличивается до 37 %. Внешний вид более плотных образцов SiC-керамики представлен на рисунках 3.8б и 3.8в.

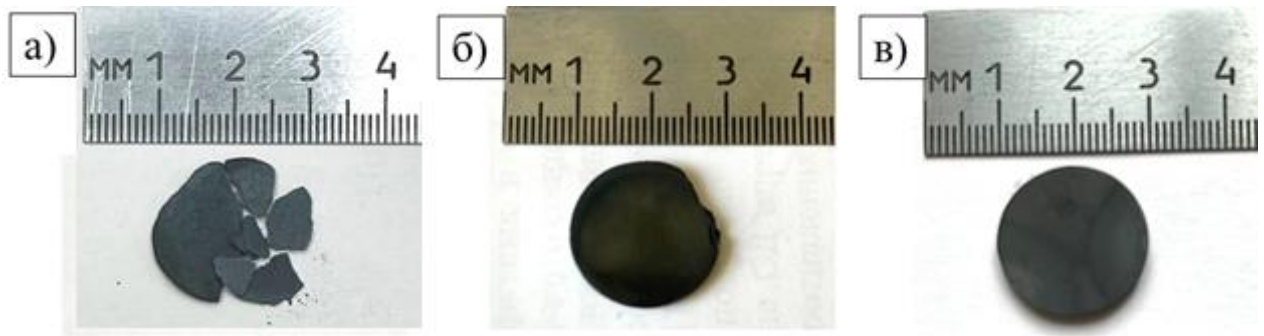


Рисунок 3.8 – Внешний вид образцов SiC-керамики, спеченных при режимах ИПС: а – 2100 °С, 5 МПа; б – 2200 °С, 5 МПа, в – 2100 °С, 20 МПа

3.3 Структурно-фазовое состояние SiC-керамики

3.3.1 Исследование фазового состава SiC-керамики в зависимости от температуры и давления ИПС

На рисунках 3.9 – 3.10 показаны дифрактограммы SiC исходных прекерамических бумаг и полученной SiC-керамики методом ИПС. Результаты рентгеноструктурного анализа демонстрируют, что использованная в работе прекерамическая бумага – это многофазная система, которая включает в себя две кристаллические структурные модификации карбида кремния 4H-SiC и 6H-SiC, а также аморфную фазу органических компонентов (целлюлоза, удерживающие добавки). На дифрактограммах SiC-керамики аморфная фаза отсутствует, так как органические компоненты полностью разложились при нагреве [129]. Содержание обнаруженных фаз и параметры решеток приведены в таблице 3.2.

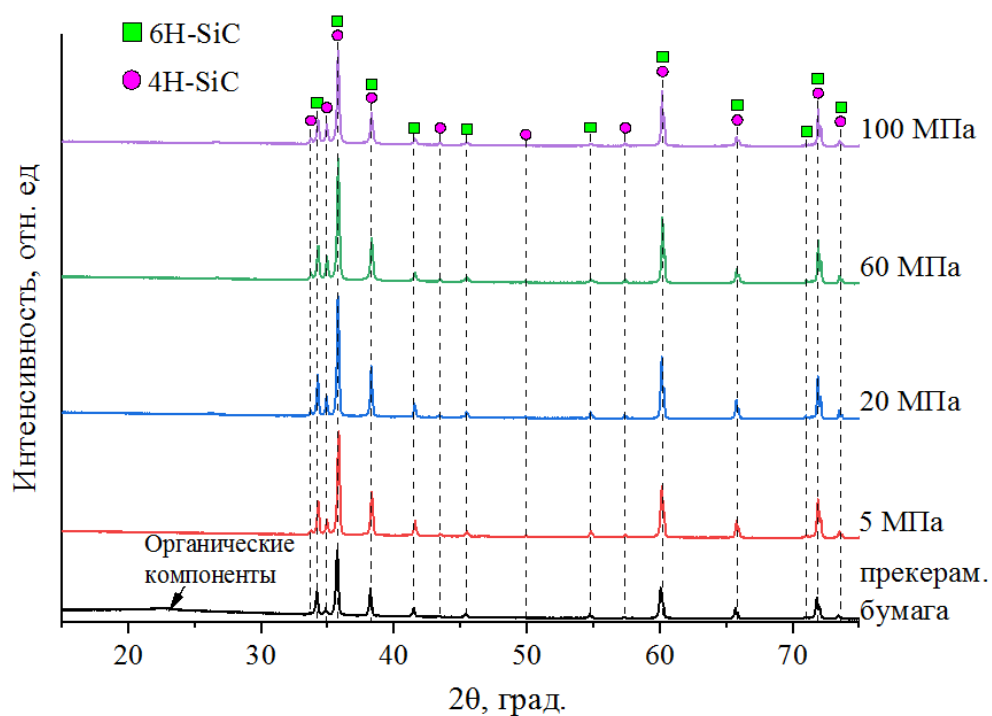


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы прекерамических бумаг на основе SiC и образцов SiC-керамики, полученной при температуре 2100 °С в диапазоне давлений (5 – 100) МПа

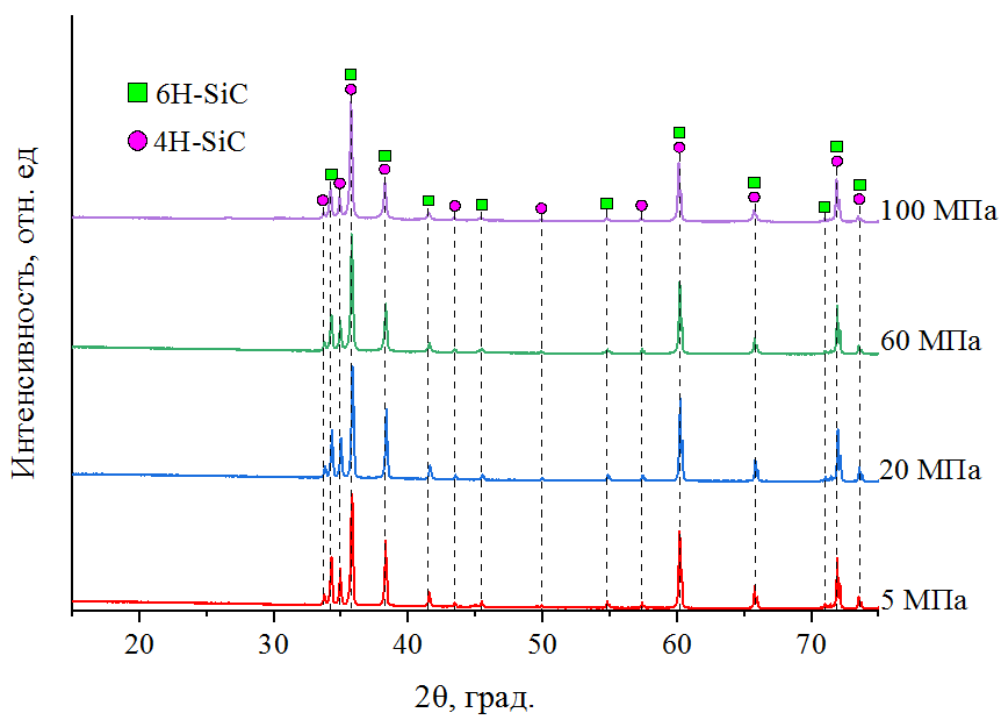


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов SiC-керамики, полученной при температуре 2200 °С в диапазоне давлений (5 – 100) МПа

Таблица 3.2 – Структурные параметры прекерамических бумаг на основе SiC и SiC-керамики, полученной при ИПС

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å
Прекерамическая бумага на основе SiC	6H	92	a=3,072, c=15,099
	4H	8	a=3,070, c=10,003
2100 °C			
5 МПа	6H	85	a=3,073, c=15,106
	4H	15	a=3,081, c=10,062
20 МПа	6H	79	a=3,076, c=15,106
	4H	21	a=3,080, c=10,077
60 МПа	6H	75	a= 3,072, c= 15,085
	4H	25	a=3,077, c=10,081
100 МПа	6H	78	a=3,072, c=15,101
	4H	22	a=3,079, c=10,064
2200 °C			
5 МПа	6H	86	a=3,068, c=15,112
	4H	14	a=3,079, c=10,067
20 МПа	6H	69	a=3,076, c=15,106
	4H	31	a=3,080, c=10,077
60 МПа	6H	74	a= 3,072, c= 15,078
	4H	26	a=3,077, c=10,081
100 МПа	6H	72	a=3,080, c=15,113
	4H	28	a=3,076, c=10,095

Фазовый состав прекерамических бумаг представлен преимущественно 6Н-SiC модификацией, содержание которой составляет 92 %. Таким образом отношение фаз 6Н-SiC/4Н-SiC составляет $\sim 11,5$. После спекания содержание фазы 4Н увеличивается, из-за чего эта величина 6Н-SiC/4Н-SiC уменьшается до $\sim 5,6$. Увеличение давления прессования до 20 МПа также способствует уменьшению 6Н-SiC/4Н-SiC до $\sim 3,8$ для 2100 °С и $\sim 2,2$ для 2200 °С. При дальнейшем увеличении давления до 100 МПа рост содержания 4Н прекращается.

Можно предположить, что перераспределение содержания кристаллических фаз связано с разложением аморфной фазы и взаимодействием остаточного углерода с SiC при ИПС. Механизм перехода поли типа 6Н-SiC в 4Н-SiC был описан в пункте 1.1. Заполнение вакансий в карбиде кремния, образованных в результате нагрева и выдержки при 2100 °С, атомами углерода, образованного при пиролизе целлюлозных волокон, способствовало стабилизации 4Н поли типа [26]. Увеличение давление прессования до 20 МПа и температуры изотермической выдержки на 100 °С интенсифицировало процесс стабилизации.

Очевидно, изменение параметров ИПС несущественно влияет на фазовый состав получаемых керамик. Это объясняется стабильностью обнаруженных кристаллических модификаций карбида кремния в рассматриваемом диапазоне температур спекания.

3.3.2 Исследование влияния температуры и давления ИПС на микроструктуру SiC-керамики

Типичные СЭМ изображения поверхностей SiC-керамики, полученной при ИПС прекерамической бумаги, приведены на рисунках 3.11 и 3.12. Анализируя изменения микроструктуры в зависимости от рассматриваемых режимов ИПС, можно отметить, что увеличение давления прессования от 5 МПа до 100 МПа ведет к снижению пористости, что, связано с интенсификацией процессов массопереноса вещества по механизму пластической деформации и залечивания пор. Оба процесса обусловлены наличием механических напряжений в спекаемой заготовке.

Повышение температуры изотермической выдержки с 2100 °С до 2200 °С дополнительно способствует уплотнению керамики. Как было показано ранее, режим ИПС 2100 °С, 5 МПа, характеризовался наиболее интенсивным расширением системы на II стадии усадки, а полученные образцы высокой хрупкостью. На микрофотографиях показаны глубокие продолговатые поры, образованные при разложении целлюлозных волокон. Также можно отметить слабое взаимодействие частиц порошка, проявляющееся только для соприкасающихся между собой частиц, которые все еще сохраняют исходную морфологию. При режиме 2200 °С, 5 МПа наблюдается образование «перешейков» между частицами порошка и уже сформированными ими агломерациями. Для остальных режимов повышение температуры ведет к дальнейшему разрастанию «перешейков» и, как следствие, интенсификации коалисценции и залечивания пор.

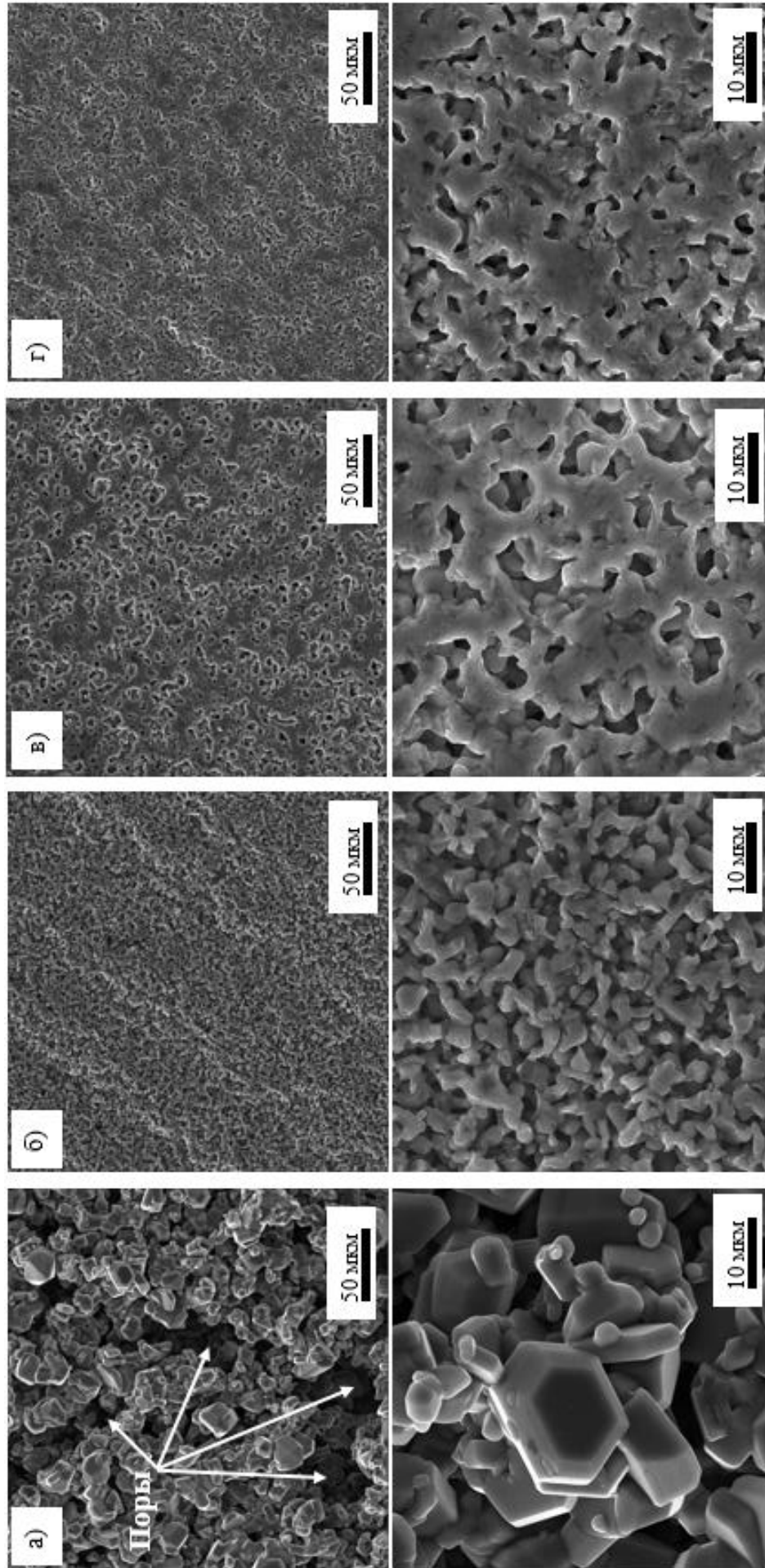


Рисунок 3.11 – СЭМ изображения поверхностей образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °C и давлении прессования: а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

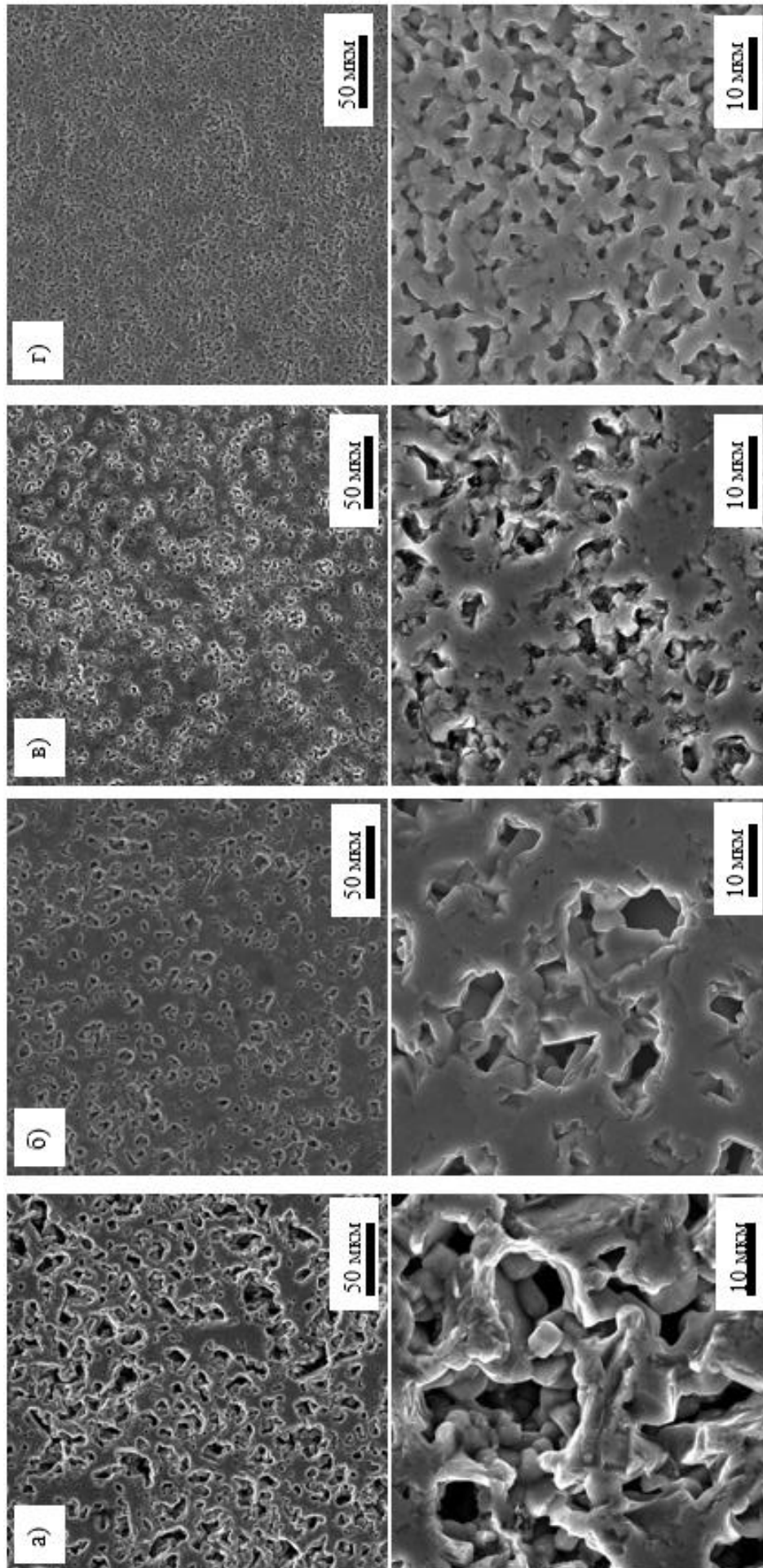


Рисунок 3.12 – СЭМ изображения поверхностей образцов SiC, спеченных при температуре 2200 °С и давлении прессования: а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

Таким образом можно заключить, что давление прессования 5 МПа при 10-минутной изотермической выдержке при температуре 2100 °С является недостаточной для получения SiC керамики из прекерамических бумаг.

Для режимов кроме 2100 °С, 20 МПа, характерно формирование изолированных пор, площадь поверхности которых снижается по мере уплотнения керамического материала. На рисунках 3.13 и 3.14 приведены графики распределения пор по размерам, построенные на основе результатов порометрии с использованием программного пакета ImageJ. Как видно из графиков, увеличение давления прессования с 5 МПа до 100 МПа при температуре спекания 2200 °С средняя площадь поверхности поры изменяется с 8,3 мкм² до 4,3 мкм², соответственно. При этом снижение температуры до 2100 °С практически не влияет на структуру керамик, полученных при 100 МПа. Однако при более низком давлении средняя величина пор возрастает.

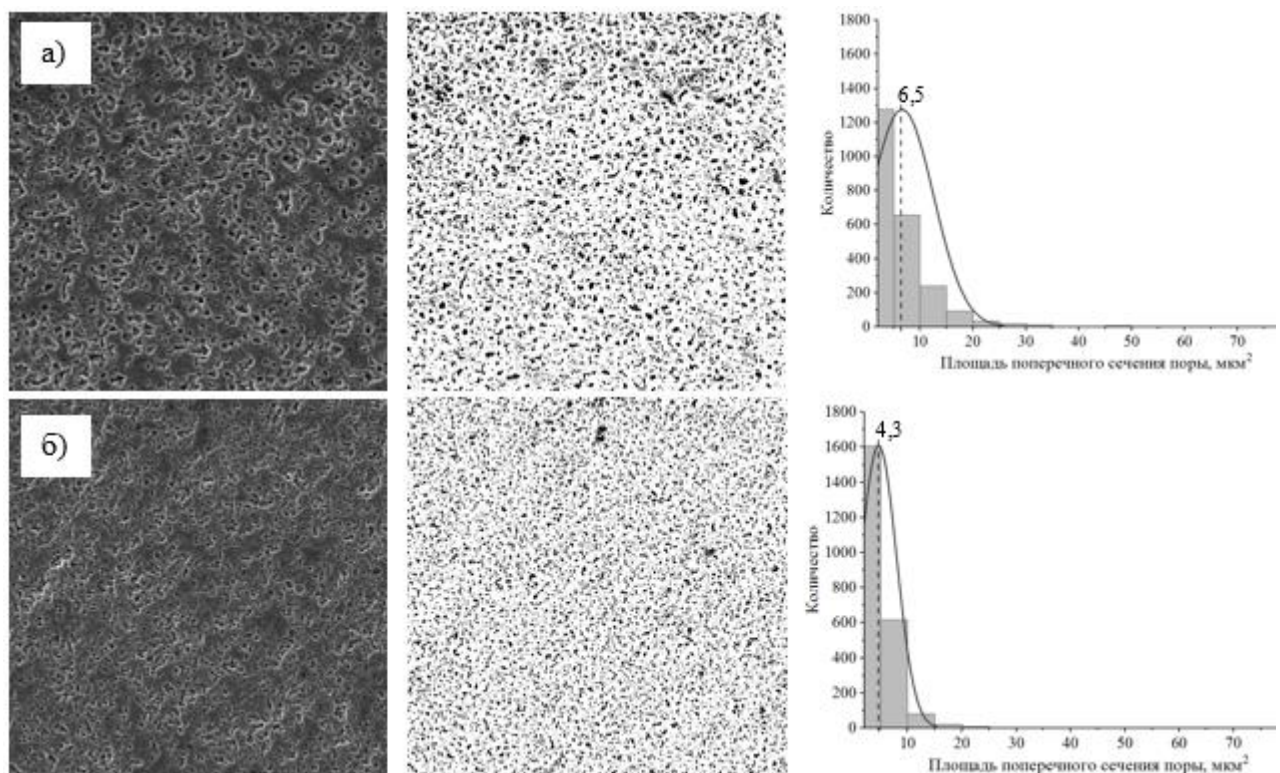


Рисунок 3.13 – Обработка СЭМ изображений (левый ряд) в программном пакете Image J (средний ряд) и гистограммы распределения замкнутых пор по размерам (правый ряд) для образцов SiC-керамики, спеченных при температуре 2100 °С и давлении прессования: а) 60 МПа, б) 100 МПа

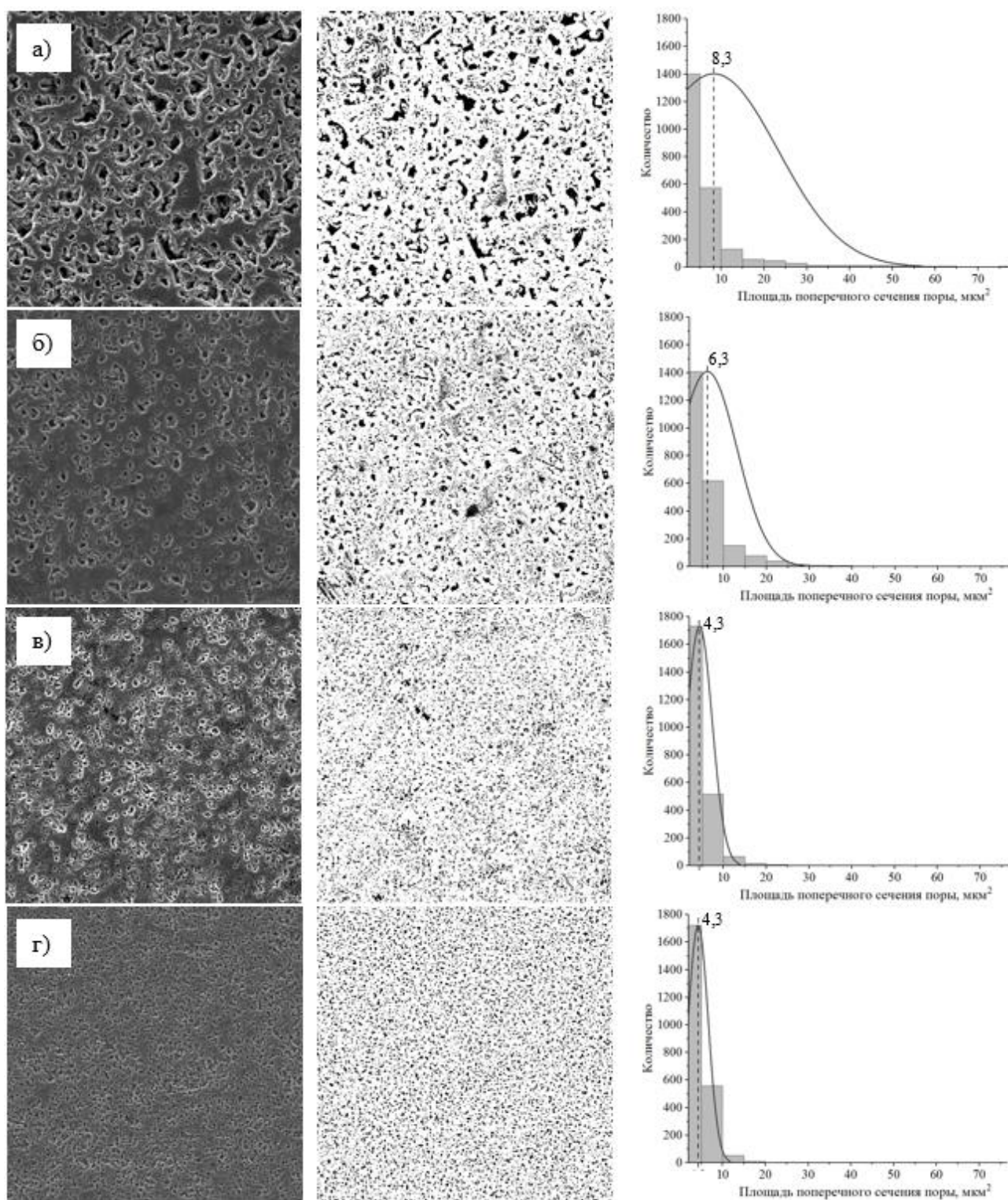


Рисунок 3.14 - Обработка СЭМ изображений (левый ряд) в программном пакете Image J (средний ряд) и гистограммы распределения замкнутых пор по размерам (правый ряд) для образцов SiC-керамики, спеченных при температуре 2200 °С и давлении прессования:

а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

В таблице 3.3 приведены результаты гидростатического взвешивания полученных образцов SiC-керамики. Как видно из результатов, плотность полученной SiC-керамики увеличивается в $\sim 1,6$ раз (от $1,76 \text{ г/см}^3$ до $2,81 \text{ г/см}^3$) для 2100°C и в $\sim 1,2$ раз (от $2,43 \text{ г/см}^3$ до $2,86 \text{ г/см}^3$) для 2200°C с ростом давления прессования от 5 МПа до 100 МПа, соответственно. Таким образом, общая пористость и водопоглощение полученных материалов снижаются по мере увеличения давления прессования.

Таблица 3.3 – Результаты гидростатического взвешивания образцов SiC-керамики

Режим ИПС	Кажущаяся плотность $[\rho]$, г/см^3	Открытая пористость $[П]$, %	Водопоглощение $[W]$, %
2100°C, 5 МПа	$1,76 \pm 0,07$	72 ± 4	30 ± 4
2100°C, 20 МПа	$2,04 \pm 0,03$	57 ± 5	14 ± 2
2100°C, 60 МПа	$2,52 \pm 0,04$	27 ± 2	8 ± 2
2100°C, 100 МПа	$2,81 \pm 0,03$	13 ± 2	3 ± 1
2200°C, 5 МПа	$2,43 \pm 0,06$	33 ± 5	8 ± 1
2200°C, 20 МПа	$2,54 \pm 0,04$	32 ± 3	8 ± 1
2200°C, 60 МПа	$2,91 \pm 0,06$	18 ± 4	4 ± 2
2200°C, 100 МПа	$2,86 \pm 0,04$	14 ± 2	4 ± 1

С учётом того, что плотность монокристаллического карбида кремния составляет $\sim 3,21 \text{ г/см}^3$, $\sim 90\%$ от теоретической плотности было достигнуто для режима 2200°C , 60 МПа.

Выводы по главе 3

Методом искрового плазменного спекания с использованием в качестве исходного материала прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC (90 масс. %) получены образцы SiC-керамики.

Проведен анализ микрофотографий поверхностей полученной SiC-керамики, определены значения плотности, пористости, водопоглощение, установлены фазовый состав и распределение пор по размерам в структуре материала. На основе полученных результатов проанализировано влияние параметров ИПС (температуры изотермической выдержки и давления прессования) в диапазонах (5 – 100) МПа и (2100 – 2200) °С, соответственно, на формирование структурно-фазового состояния SiC-керамики.

Определено, что усадка прекерамических бумаг на основе SiC в процессе ИПС протекает в 4 стадии, каждая из которых характеризуется определенными физическими и химическими процессами: 1 стадия – разложением органических компонентов бумаг с выделением газовых продуктов, 2 стадия – термическим расширением системы «пресс-форма – прекерамическая бумага», 3 стадия – консолидацией порошкового наполнителя SiC при изотермической выдержке, 4 стадия - усадкой материала в процессе охлаждения.

Установлено, что при увеличении давления ИПС от 5 МПа до 100 МПа усадка материала возрастает от 7 % до 55 % при температуре изотермической выдержки 2100 °С, от 20 % до 55 % при температуре изотермической выдержки 2200 °С, соответственно. Усадка материалов сопровождается увеличением плотности SiC-керамики в ~ 1,6 раза при температуре спекания 2100 °С и в ~ 1,2 раза при температуре 2200 °С.

Установлено, что увеличение температуры изотермической выдержки и давления при ИПС прекерамических бумаг на основе SiC ведет к снижению пористости в полученной SiC-керамике. Средний размер пор уменьшается от 8,3 мкм² до 4,3 мкм² при увеличении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа. При

давлении прессования 100 МПа температура спекания не оказывает существенного влияния на пористость материала.

Показано, что фазовый состав исходной прекерамической бумаги представляет собой многофазную систему, включающую в себя смесь гексагональных политипов 4Н-SiC и 6Н-SiC и аморфную фазу органических компонентов. Установлено, что разложение органических компонентов при нагреве до 400 °С с выделение газообразных продуктов и образованием углеродного остатка, способствует уменьшению отношения фаз 6Н-SiC/4Н-SiC в керамике по сравнению с исходной прекерамической бумагой. При этом качественного изменения фазового состава при ИПС не происходит.

Глава 4. Физико-механические свойства SiC-керамики, полученной из прекерамических бумаг

В таблице 4.1 представлены результаты исследований микротвёрдости, модуля Юнга и механических испытаний на изгиб SiC-керамик, полученных при ИПС прекерамических бумаг. Ввиду высокой хрупкости и разрушения образцов серии 2100 °С, 5 МПа их пробоподготовка была затруднена. По этой причине значения исследуемых характеристик для образцов режима 2100 °С, 5 МПа не рассматривались при выявлении закономерностей.

Таблица 4.1 – Физико-механические свойства SiC-керамики, полученной при ИПС прекерамических бумаг

Режим ИПС	Микротвёрдость по Виккерсу [HV], ГПа	Модуль Юнга [E], ГПа	Предел прочности на изгиб [$\sigma_{изг}$], МПа
2100° С, 20 МПа	4,7±0,4	170±12	165±15
2100 °С, 60 МПа	11,2±1,5	295±17	300±20
2100 °С, 100 МПа	16,8±1,9	335±10	325±22
2200 °С, 5 МПа	10,4±1,9	310±17	125±15
2200 °С, 20 МПа	10,0±2,1	292±20	180±20
2200 °С, 60 МПа	16,2±1,3	327±12	340±15
2200 °С, 100 МПа	17,1±1,4	330±22	360±20

Как следует из данных таблицы, увеличение давления прессования и температуры изотермической выдержки ведет к росту значений прочностных и упругих характеристик. Это связано прежде всего с уплотнением структуры и, следовательно, со снижением величины пористости, сильное влияние которой на механические характеристики микропористой SiC-керамики установлено в [161–164].

4.1 Исследование влияния структуры на величину твердости и модуля Юнга SiC-керамики

Зависимость твердости от величины пористости может быть описана уравнением Рышкевича, физический смысл которого заключается в снижении величины HV керамического материала в 2 раза при увеличении пористости от 0 % до 10 % и последующем снижении твердости согласно [162]:

$$HV = HV_0 \cdot \exp(-B \cdot P), \quad (4.1)$$

где HV_0 – микротвёрдость плотного материала;

B – коэффициент, характеризующий уменьшение HV по мере возрастания пористости P .

На рисунке 4.1 представлен график зависимости $HV(P)$, при анализе которого прослеживается корреляция величины твердости с открытой пористостью керамик (таблица 3.3) согласно уравнению (4.1). Принимая микротвёрдость по Виккерсу плотной α -SiC-керамики ~ 28 ГПа [35], можно наблюдать, что при значениях пористости (13 – 18) % величина микротвердости составляет ~ 50 % от HV_0 . При дальнейшем росте пористости до 57% величина HV монотонно снижается до ~ 16 % от HV_0 . Коэффициент B при этом равен $(3,97 \pm 0,04)$, что согласуется с другими работами, из результатов которых величина B для измерений микротвёрдости микропористой SiC-керамики при 20 °С, лежит в диапазоне (4 – 7) [161, 164].

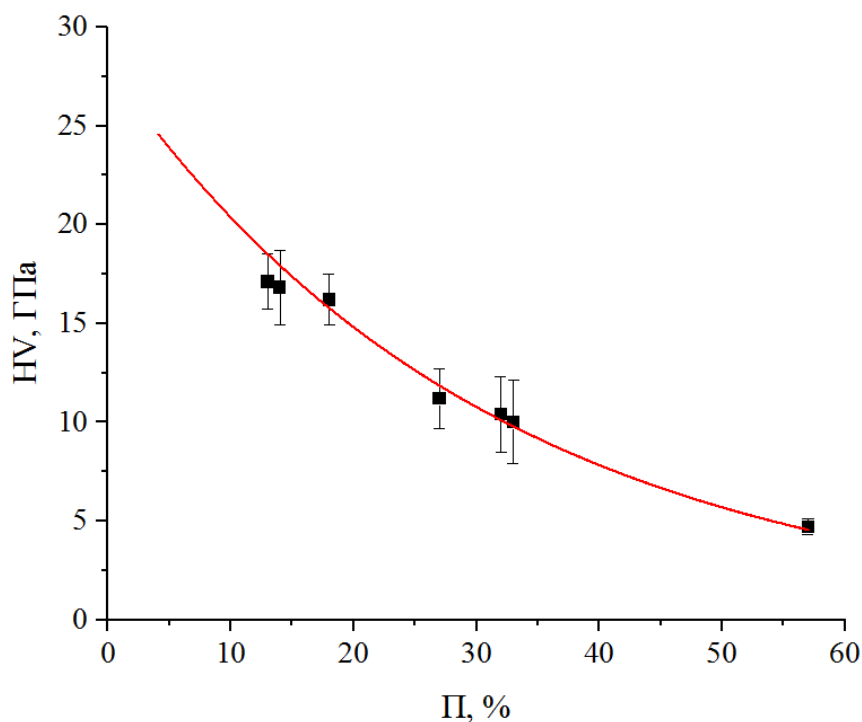


Рисунок 4.1 – Зависимость микротвёрдости SiC-керамики от пористости

Величина модуля Юнга для керамики, полученной при температуре 2100 °С возрастает от 170 ГПа до 335 ГПа при увеличении давления прессования с 20 МПа до 100 МПа. При 2200 °С разница между значениями для 20 МПа и 100 МПа менее заметна и составляет ~ 38 ГПа. Максимальное значение модуля Юнга определено для режима 2100 °С, 100 МПа и равно 335 ГПа, что составляет ~ 85 % от значения для плотной α -SiC-керамики [36].

Влияние пористости на величину модуля Юнга пористых структур описывается степенной зависимостью [163]:

$$E = E_0 \cdot (1 - П)^n, \quad (4.2)$$

где E_0 – модуль Юнга плотного материала;

n – индекс морфологии пористости среды, определяется в диапазоне (0,5 – 4).

На рисунке 4.2 показана зависимость величины модуля Юнга от пористости SiC-керамики. Как видно из графика, рост значения E от 170 ГПа до 335 ГПа наблюдается при снижении пористости материала с 57 % до 13 %. При аппроксимации результатов измерений согласно уравнению (4.2) наблюдается, что зависимость $E(П)$ близка к линейной. Индекс n составил $(0,96 \pm 0,07)$.

Авторами [163] установлено, что $n = 2$ соответствует структуре со сферическими порами. Можно предположить, что полученное значение $n < 2$ обусловлено тем, что большая часть пор имеет вытянутую форму и ориентирована перпендикулярно поверхности керамических образцов, а, следовательно, и направлению нагрузки индентора. Такая морфология пористости обусловлена ориентацией волокон целлюлозы в бумажной заготовке.

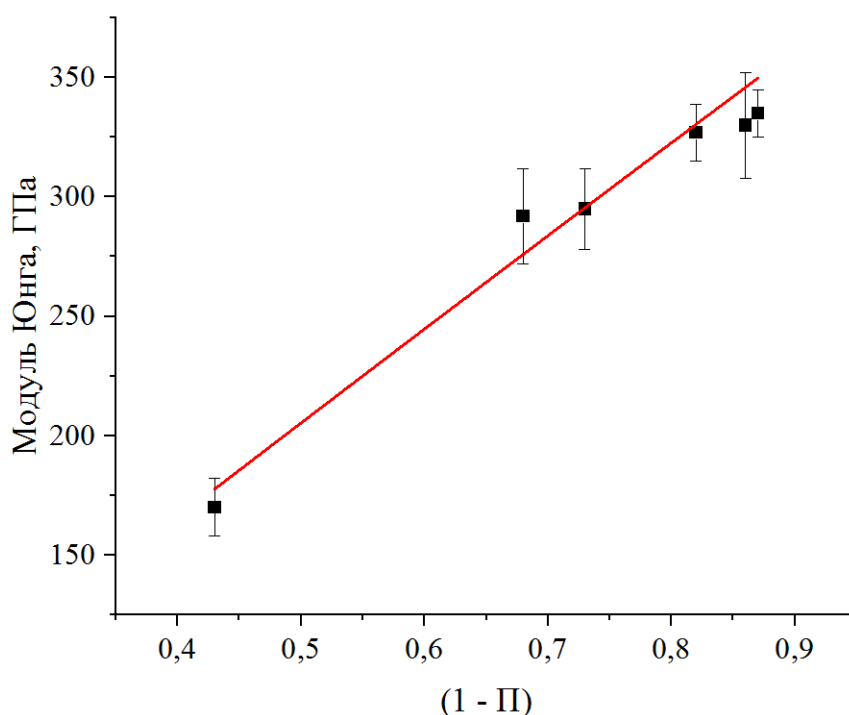


Рисунок 4.2 – Зависимость модуля Юнга SiC-керамики от пористости

4.2 Исследование влияния структуры на величину предела прочности SiC-керамики

На рисунках 4.3 и 4.4 приведены диаграммы разрушения SiC-керамик. Как видно из графиков и значений таблицы 4.1 для полученной керамики наблюдалось хрупкое разрушение, увеличение давления прессования с 20 МПа до 100 МПа ведет к росту значения предела прочности с ~ 165 МПа до ~ 320 МПа (2100 °С), с ~ 180 МПа до ~ 360 МПа (2200 °С).

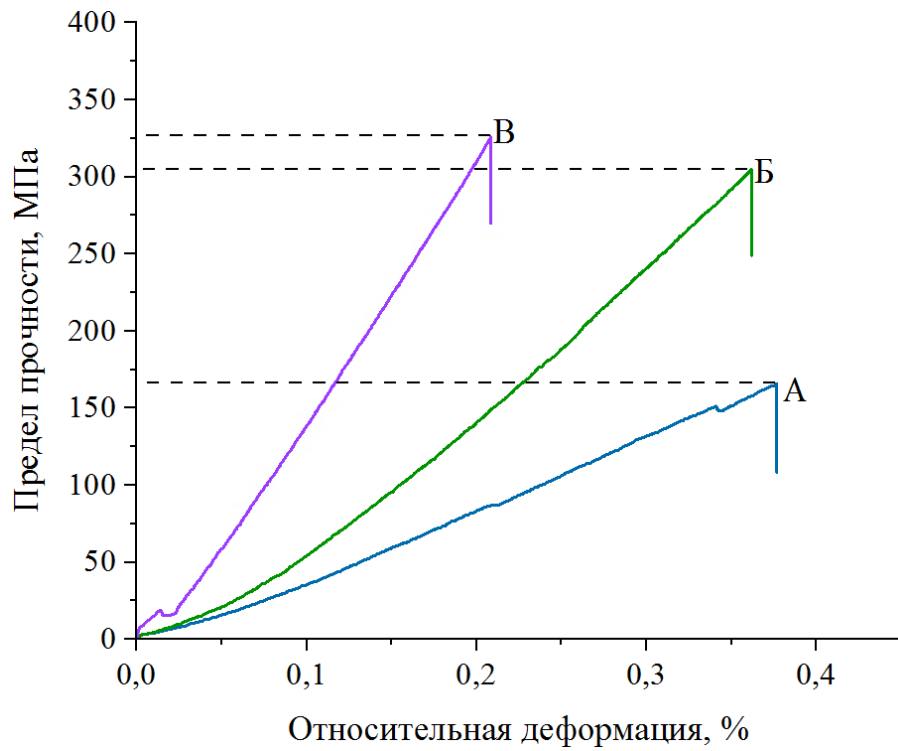


Рисунок 4.3 – Типичные диаграммы разрушения SiC-керамики, полученной при 2100 °С: А – 20 МПа, Б – 60 МПа, В – 100 МПа

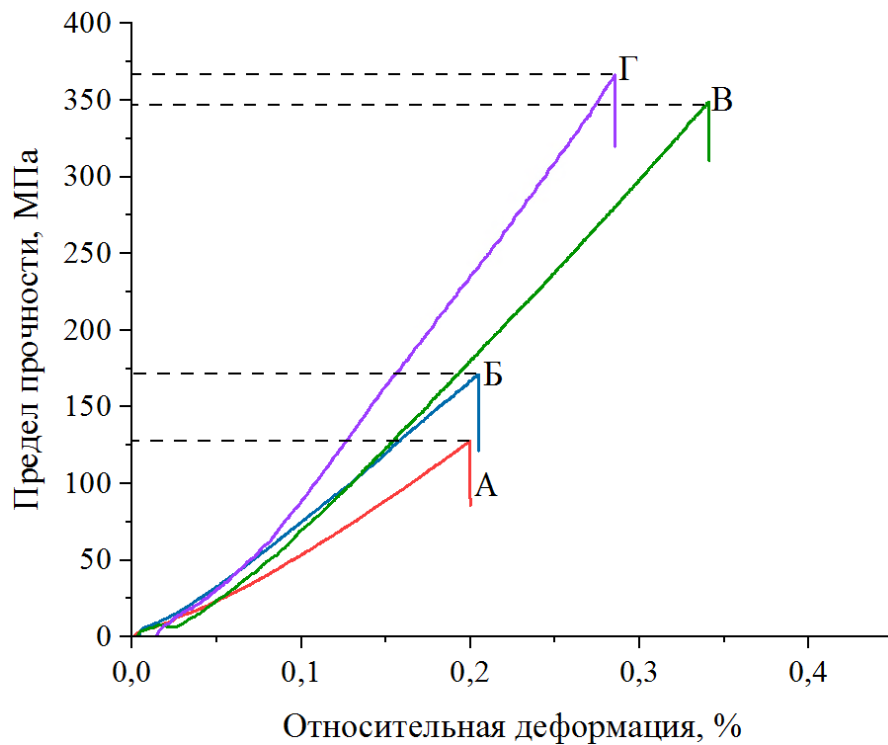


Рисунок 4.4 – Типичные диаграммы разрушения SiC-керамики, полученной при 2200 °С: А – 5 МПа, Б – 20 МПа, В – 60 МПа, Г – 100 МПа

Несмотря на высокие показатели твердости и модуля Юнга, предел прочности керамики, полученной при режиме 2200 °С, 5 МПа, в проведенном исследовании минимален и составляет 125 МПа. Для образцов 2200 °С, 20 МПа с близким значением открытой пористости (33 % для 5 МПа, 32 % для 20 МПа) предел прочности возрастает до 180 МПа. Такое расхождение может быть связано с тем, что при увеличении давления прессования с 5 МПа до 20 МПа средний размер пор (пункт 3.3.2) снижается с 8,3 мкм² до 6,3 мкм². Таким образом, вклад в изменение механической прочности керамики помимо величины пористости относительно твердой фазы вносит и распределение пор по их размерам в структуре материала.

Фрактографический анализ СЭМ изображений изломов SiC-керамики (рисунки 4.5 и 4.6) подтверждает хрупкое разрушение: структура изломов зернистая, отсутствуют видимые признаки пластической деформации. По мере уплотнения структуры керамики наблюдается изменение характера разрушения с межзеренного на транскристаллический. Так для образца с пористостью 57 % (2100 °С, 20 МПа) характерно межзеренное разрушение. При увеличении давления прессования до 60 МПа (рисунок 4.5б) наблюдаются как межзеренное, так и транскристаллическое разрушения с преобладанием последнего, о чем свидетельствуют образованные при разрушении кристаллические фасетки. Для образцов серии 2100 °С, 100 МПа (рисунок 4.5в) с пористостью 13 % характерно транскристаллическое разрушение с точечными межзеренными сколами. Аналогично для керамики, полученной при температуре изотермической выдержки 2200 °С, межзеренное разрушение уступает транскристаллическому при увеличении давления прессования с 5 МПа до 100 МПа и снижению пористости с 33 % до 14 %, соответственно.

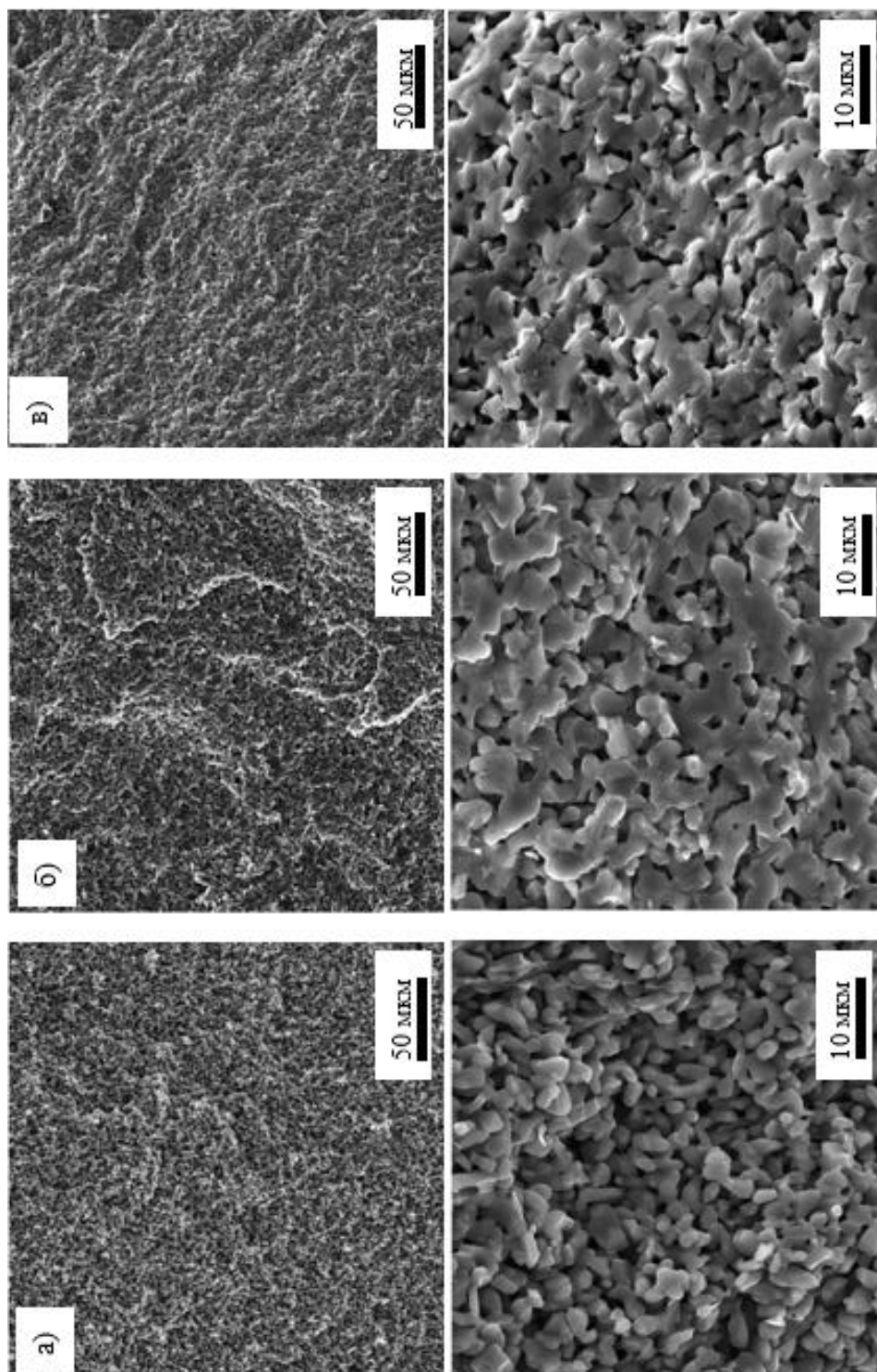


Рисунок 4.5 – СЭМ изображения поверхностей образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °С и давлении прессования: а) 20 МПа, б) 60 МПа, в) 100 МПа

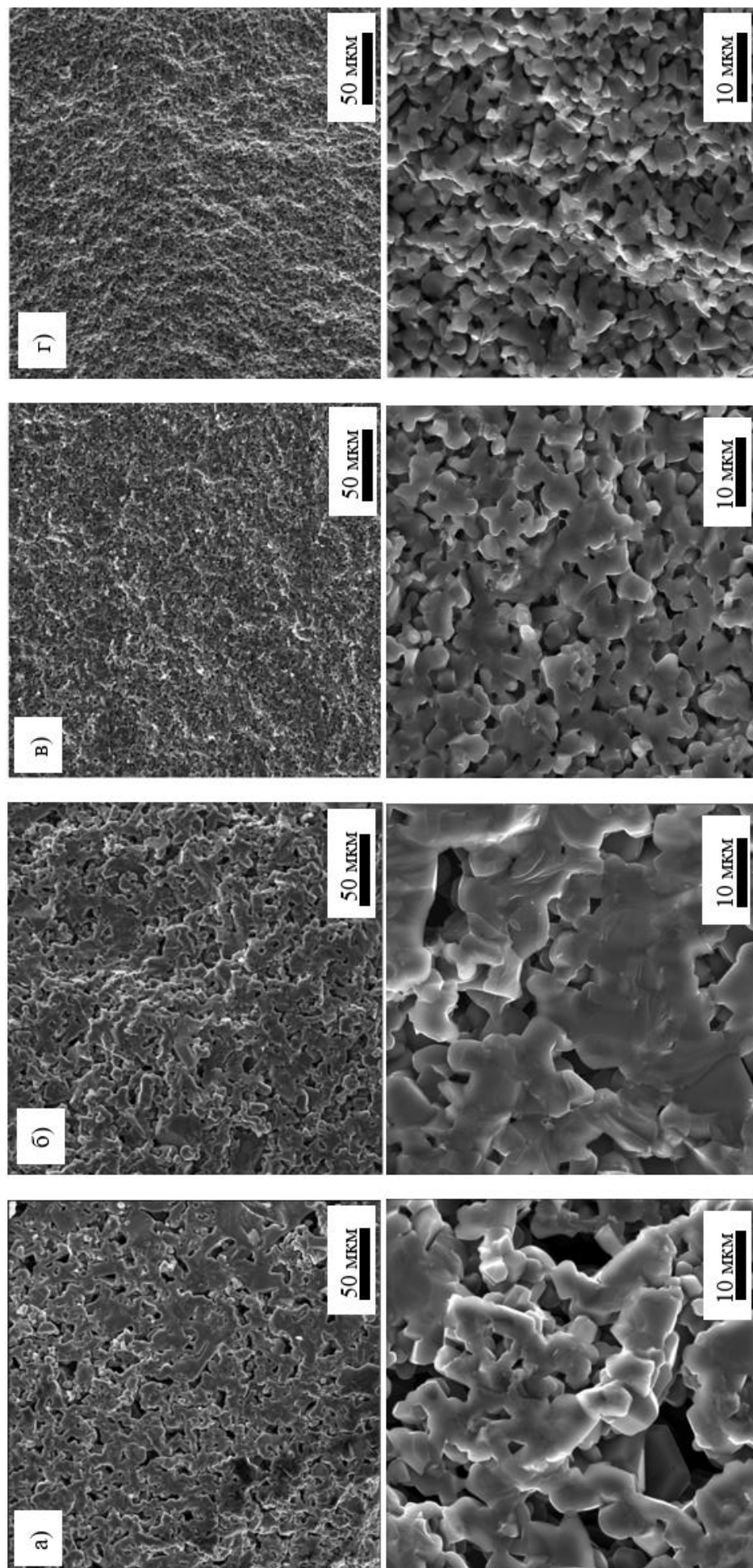


Рисунок 4.6 – СЭМ изображения поверхностей образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °С и давлении прессования: а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

Следует отметить, что по мере увеличения давления прессования при ИПС размер зерен полученной керамики снижается, что хорошо просматривается на рисунках (4,6б – 4.6г). Для 20 МПа средний размер значительно превышает 10 мкм, в то время как для 100 МПа остается в пределах этой величины.

Выводы по главе 4

Определены значения микротвёрдости и модуля Юнга SiC-керамики, полученной при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг. На основе полученных результатов установлена связь микротвёрдости и модуля Юнга SiC-керамики с пористостью в диапазоне изменения $HV \sim (17,1 - 4,7)$ ГПа, $E \sim (170 - 335)$ ГПа и $P \sim (13 - 57)$ %, соответственно.

Выявлены корреляционные зависимости между твёрдостью, модулем Юнга и пористостью SiC-керамики, полученной из прекерамической бумаги методом ИПС. Увеличение твердости от 4,7 ГПа до 17,1 ГПа и модуля Юнга от 170 ГПа до 335 ГПа связано со снижением пористости от 57 % до 13 %. Зависимость микротвёрдости SiC-керамики от ее пористости имеет экспоненциальный характер и подчиняется уравнению

$$HV = 28 \text{ ГПа} \cdot \exp(-3,97 \cdot P).$$

Зависимость модуля Юнга от пористости носит характер близкий к линейному и описана уравнением

$$E = 400 \text{ ГПа} \cdot (1 - P)^{0,98}.$$

Показано, что увеличение давления прессования с 20 МПа до 100 МПа ведет к увеличению значения предела прочности SiC-керамики в ~ 2 раза. По мере уплотнения структуры происходит изменение характера разрушения SiC-керамики с межзеренного на транскристаллический.

Заключение

В данной работе впервые SiC-керамика была получена при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг с концентрацией порошкового SiC наполнителя 90 масс. %.

В соответствии с целью и задачами настоящей работы был проведен комплекс исследований, направленных на установление закономерностей кинетических процессов ИПС прекерамических бумаг на основе SiC, формирования структурно-фазового состояния SiC-керамики и изменения ее физико-механических характеристик в зависимости от параметров ИПС. По результатам исследований были сформулированы следующие выводы:

1. Определены 4 стадии линейной усадки материала в процессе ИПС прекерамических бумаг на основе SiC, характеризующиеся разложением органических компонентов с выделением газовых продуктов (1), термическим расширением системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» (2), консолидацией порошкового наполнителя SiC при изотермической выдержке (3), усадкой материала в процессе охлаждения (4).

2. Установлено, что при увеличении давления ИПС от 5 МПа до 100 МПа усадка материала возрастает от 7 % до 55 % при температуре изотермической выдержки 2100 °С, от 20 % до 55 % при температуре изотермической выдержки 2200 °С, соответственно. Усадка материалов сопровождается увеличением плотности SiC-керамики в ~ 1,6 раза при температуре спекания 2100 °С и в ~ 1,2 раза при температуре 2200 °С.

3. Установлено, что увеличение температуры изотермической выдержки и давления при ИПС прекерамических бумаг на основе SiC ведет к снижению пористости в полученной SiC-керамике. Средний размер пор уменьшается от 8,3 мкм² до 4,3 мкм² при увеличении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа. При давлении прессования 100 МПа температура спекания не оказывает существенного влияния на пористость материала.

4. Установлено, что разложение целлюлозных волокон при нагреве до 400 °С с выделением газообразных продуктов и образованием углеродного остатка, способствует уменьшению отношения фаз 6H-SiC/4H-SiC в керамике по сравнению с исходной прекерамической бумагой. При этом качественного изменения фазового состава при ИПС не происходит.

5. Выявлены корреляционные зависимости между твёрдостью, модулем Юнга и пористостью SiC-керамики, полученной из прекерамической бумаги методом ИПС. Увеличение твердости от 4,7 ГПа до 17,1 ГПа и модуля Юнга от 170 ГПа до 335 ГПа связано со снижением пористости от 57 % до 13 %.

6. Показано, что увеличение давления прессования с 20 МПа до 100 МПа ведет к увеличению значения предела прочности SiC-керамики в ~ 2 раза. По мере уплотнения структуры происходит изменение характера разрушения SiC-керамики с межзеренного на транскристаллический.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору Лидеру А.М., а также коллективу Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета за помощь в организации экспериментов, участие в обсуждении полученных результатов. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам Отделения за поддержку и неоценимую помощь: Кашкарову Е.Б., Сыртанову М.С., Лаптеву Р.С., Криницыну М.Г., Пушилиной Н.С., Кудиярову В.Н.

Так же автор благодарит сотрудников Национального исследовательского Томского политехнического университета: к.т.н. Ивашутенко А.С. за рекомендации и содействие при проведении экспериментов по искровому плазменному спеканию прекерамических бумаг; к.т.н. Дитца А.А. за консультации и помощь в проведении экспериментов по гидростатическому взвешиванию.

Список использованной литературы

1. Рогов В. А., Шкарупа М. И. Классификация композиционных материалов и их роль в современном машиностроении //Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2012. – №. 2. – С. 41-49.
2. Hojo J. Ceramics powder processing: Design of particle structure toward development of sintered texture and functions //Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2016. – Vol. 63. – N. 9. – P. 801-810.
3. Косолапова Т. Я. Неметаллические тугоплавкие соединения //М.: металлургия. – 1985. – 224 с.
4. Семейко К. В., Малиновский А. И., Гребеньков А. Ж., Саенко С. Ю., Лобач К. В., Ляпощенко А. А., Склабинский В. И. Разработки технологий получения карбида кремния (обзор) //Вестник НЯЦ РК. – 2021. – №. 2. – С. 30-41.
5. Nowotny H. Das Dreistoffsystem: Molybdän—Silizium—Kohlenstoff //Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. – 1954. – Vol. 85. – N. 1. – P. 255-272.
6. Брохин И.С., Функе В.Ф. Исследование растворимости и фазового состава в системе кремний-углерод //ЖНХ. – 1958. – Т. 3. – № 4. – С. 847-853.
7. Knippenberg W. F. Growth phenomena in silicon carbide //Philips Research Report. – 1963. – Vol. 18. – P. 161-274.
8. Mokhov E.N.; Wolfson A.A. Single Crystals of Electronic Materials. – Woodhead Publishing: Cambridge, UK. – 2019. – P. 401–445.
9. Dalaker H., Tangstad M. Time and temperature dependence of the solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide and its dependence on boron levels //Materials transactions. – 2009. – Article number 0904060726.
10. Kleykamp H., Schumacher G. The constitution of the silicon-carbon system //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1993. – Vol. 97. – N. 6. – P. 799-804.
11. Honstein G., Chatillon C., Baillet F. Thermodynamic approach to the vaporization and growth phenomena of SiC ceramics. I. SiC and SiC–SiO₂ mixtures

under neutral conditions //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. – №. 5. – С. 1117-1135.

12. Inomata Y. Crystal chemistry of silicon carbide //Silicon Carbide Ceramics – 1. – Springer, Dordrecht, 1991. – P. 1-11.

13. Jarrendahl K., Davis R. F. Materials properties and characterization of SiC //SiC Materials and Devices. – 1998. – Vol. 52. – P. 1-20.

14. Гаршин А. П. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния/ ред.: А. П. Гаршин, В. М. Шумячер, О. И. Пушкарев. – Москва : Издательство Юрайт. – 2008. – 182 с.

15. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1. – М.: Мир. – 1988. – 556 с.

16. Baronnet A. Some aspects of polytypism in crystals //Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1978. – Vol. 1. – N. 2. – P. 151-211.

17. Ramsdell L. S. Studies on silicon carbide //American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1947. – Vol. 32. – N. 1-2. – P. 64-82.

18. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Пути политипных превращений в карбиде кремния //Физика твердого телас 2019. – Т. 61. – №. 8. – С. 1443.

19. Krishna P., Marshall R. C., Ryan C. E. The discovery of a 2H-3C solid state transformation in silicon carbide single crystals //Journal of Crystal Growth. – 1971. – Vol. 8. – N. 1. – P. 129-131.

20. Inomata Y., Inoue Z., Mitomo M., Suzuki H. Relation between growth temperature and the structure of SiC crystals grown by the sublimation method //Yogyo–Kyokai–Shi. – 1968. – Vol. 76. – P. 313–319.

21. Snead L. L., Nozawa T., Katoh Y., Byun T. S., Kondo S., Petti D. A. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling //Journal of nuclear materials. – 2007. – Vol. 371. – N. 1-3. – P. 329-377.

22. Zhang X. F., Yang Q., De Jonghe L. C. Microstructure development in hot-pressed silicon carbide: effects of aluminum, boron, and carbon additives //Acta materialia. – 2003. – Vol. 51. – N. 1. – P. 3849-3860.

23. Jepps N. W., Page T. F. The $6H \rightarrow 3C$ “reverse” transformation in silicon carbide compacts //Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – Vol. 64. – N. 12. – P. 177 – 178.

24. Guo W., Xiao H., Liu J., Liang J., Gao P., Zeng G. Effects of B_4C on the microstructure and phase transformation of porous SiC ceramics //Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – N. 9. – P. 11117-11124.

25. Mitomo M., Inomata Y., Tanaka H. The influence of aluminum on the stability of 4H-and 6H-silicon carbides at $2200^\circ C$ //Materials Research Bulletin. – 1971. – Vol. 6. – N. 8. – P. 759-764.

26. Datta M. S., Bandyopadhyay A. K., Chaudhuri B. Sintering of nano crystalline α silicon carbide by doping with boron carbide //Bulletin of Materials Science. – 2002. – Vol. 25. – N. 3. – P. 181-189.

27. Ito T., Akiyama T., Nakamura K. Systematic theoretical investigations for the polytypism in SiC //physica status solidi c. – 2013. – Vol. 10. – N. 5. – P. 857-860.

28. Sugiyama S., Togaya M. Phase relationship between 3C-and 6H-silicon carbide at high pressure and high temperature //Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – Vol. 84. – N. 12. – P. 3013-3016.

29. Lu Y. P., He D. W., Zhu J., Yang X. D. First-principles study of pressure-induced phase transition in silicon carbide //Physica B: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 403. – N. 19-20. – P. 3543-3546.

30. Miao M. S., Lambrecht W. R. L. Unified path for high-pressure transitions of SiC polytypes to the rocksalt structure //Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – N. 9. – P. 092103.

31. Yoshida M. Pressure-induced phase transition in SiC //Physical Review B. – 1993. – Vol. 48. – N. 14. – P. 10587.

32. Taylor A., Laidler D. S. The formation and crystal structure of silicon carbide //British Journal of Applied Physics. – 1950. – Vol. 1. – N. 7. – P. 174.

33. John S. T., Klug D. D., Gao F. Hardness of nanocrystalline diamonds //Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – N. 14. – Article number 140102.

34. Qian J., Daemen L. L., Zhao Y. Hardness and fracture toughness of moissanite //Diamond and related materials. – 2005. – Vol. 14. – N. 10. – P. 1669-1672.
35. Vashishta, P., Kalia, R. K., Nakano, A., Rino, J. P. Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide //Journal of applied physics. – 2007. – Vol. 101. – N. 10. – Article number 103515.
36. Булат П. В., Лебедев А. А., Макаров Ю. Н. Исследование возможности выращивания объемных кристаллов карбида кремния политипа 3с для силовых приборов //Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – N. 3 (91). – P. 64-69.
37. Перевислов С. Н. Определение ТКЛР материалов на основе карбида кремния //Новые огнеупоры. – 2021. – №. 11. – С. 44-50.
38. Somiya S., Inomata Y. Silicon carbide ceramics. 1. Fundamental and solid reaction. – London : Elsevier Applied Science, 1991. – Vol. 13. – P. 213-238
39. Лебедев А. А., Иванов А. М., Строкан Н. Б. Радиационная стойкость SiC и детекторы жестких излучений на его основе //Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – №. 2. – С. 129-150.
40. Yano T., Matovic B. Chapter 4.3. Advanced ceramics for nuclear applications // in Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties. – Academic press, NY, 2013. – P. 353-368.
41. Филонов К. Н., Курлов В. Н., Классен Н. В., Самойлов В. М., Водовозов А. Н. Новая профилированная керамика на основе карбида кремния //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2009. – Vol. 73. – N. 10. – P. 1460-1462.
42. She X., Huang A. Q., Lucia O., Ozpineci B. Review of silicon carbide power devices and their applications //IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2017. – Vol. 64. – N. 10. – P. 8193-8205.
43. Андрианов Н. Т. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов/Под ред. И. Я. Гузмана //М.: ООО Риф «Стройматериалы. – 2012. – 226 с.

44. Будников П. П. Химическая технология керамики и огнеупоров //М.: Стройиздат. – 1972. – Т. 3. – С.553.
45. Красный Б. Л., Иконников К. И., Вартанян М. А., Родимов О. И. Получение пористой проницаемой керамики на основе карбида кремния для фильтрации горячих дымовых газов (Обзор) //Новые огнеупоры. – 2019. – №. 7. – С. 36-42.
46. Pyzik A. J., Li C. G. New design of a ceramic filter for diesel emission control applications //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol. 2. – N. 6. – P. 440-451.
47. Adler J. Ceramic diesel particulate filters //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol. 2. – N. 6. – P. 429-439.
48. Wood S., Harris A. T. Porous burners for lean-burn applications //Progress in energy and combustion science. – 2008. – Vol. 34. – N. 5. – P. 667-684.
49. Ortona A., Pusterla S., Fino P., Mach F. R. A., Delgado A., Biamino S. Aging of reticulated Si-SiC foams in porous burners //Advances in Applied Ceramics. – 2010. – Vol. 109. – N. 4. – P. 246-251.
50. Вершинин Н. Н., Бакаев В. А., Берестенко В. И., Ефимов О. Н., Куркин Е. Н., Кабачков Е. Н. Синтез и свойства катализатора на основе плазмохимического карбида кремния и платины //Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51. – №. 1. – С. 50-54.
51. Житнюк С. В., Сорокин О. Ю., Журавлева П. Л. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка //Труды ВИАМ. – 2020. – №. 2 (86).
52. Матренин С. В., Слосман А. И. Техническая керамика.: учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ. – 2004. – 75 с.
53. Frolova M. G., Kargin Y. F., Lysenkov A. S., Perevislov S. N., Titov D. D., Kim K. A., Solntsev K. A. SiC-fiber reinforced silicon carbide-based ceramic composite //Inorganic Materials. – 2020. – Т. 56. – №. 9. – С. 987-992.
54. Bansal N. P., Lamon J. Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology. – John Wiley & Sons, 2014. – 669 pp.

55. Перевислов С. Н., Беспалов И. А. Ударопрочные керамические материалы на основе карбида кремния //Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т. 43. – №. 15. – С. 73-78.

56. Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности //Новые огнеупоры. – 2016. – №. 4. – С. 53-67.

57. Агеев О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение /О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.С. Киселев, Р.В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охримченко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.

58. Лебедева Ю. Е., Попович Н. В., Орлова Л. А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. – 2013. – №. 2.

59. Hu Q., Zhou X., Tu Y., Lu X., Huang J., Jiang J., Cao X. High-temperature mechanical properties and oxidation resistance of SiCf/SiC ceramic matrix composites with multi-layer environmental barrier coatings for turbine applications //Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – N. 21. – P. 30012-30019.

60. Wang X. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: a focused review //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – N. 9. – P. 4671-4688.

61. Savino R., Criscuolo L., Di Martino G. D., Mungiguerra S. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38. – N. 8. – P. 2937-2953.

62. Минаков В. Т., Солнцев С. С. Керамоматричные композиты //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2007. – №. 2. – С. 13.

63. Katoh Y., Snead L. L., Szlufarska I., Weber W. J. Radiation effects in SiC for nuclear structural applications //Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2012. – Т. 16. – №. 3. – С. 143-152.

64. Zhao Y. N., Konietzky H., Knorr J., Kerber A. Preliminary study on geo-mechanical aspects of SSiC canisters //Advances in Geosciences. – 2018. – Vol. 45. – P. 63-72.

65. Лопин А. В., Семёнов А. В., Пузиков В. М. Оптический датчик температуры на основе нанокристаллической пленки SiC //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007.

66. Макаров Ф., Пономаренко А., Захаров Р., Дзюбинский И., Иванов С., Глебов А., Лебедев М. Создание труб-оболочек твэлов из композиционных материалов на основе карбида кремния //Наноиндустрия. – 2017. – №. 3. – С. 60-67.

67. Безумов В. Н., Новиков В. В., Кабанов А. А., Захаров Р. Г., Макаров Ф. В., Пономаренко А. П. Вопросы разработки оболочки твэла из композиционного материала на основе карбида кремния в рамках концепции безопасности водоохлаждаемых реакторов в условиях аварий //Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2014. – №. 4. – С. 76-90.

68. Филиппов Г. А., Гришанин Е. И., Кондитеров М. В., Мастюкин В. П., Мелькин В. И., Трубачев В. М., Момот, Г. В Исследование коррозионной стойкости оболочек микротвэлов из карбида кремния и пироуглерода применительно к условиям работы легководных реакторов АЭС //Атомная энергия. – 2006. – Т. 101. – №. 4. – С. 270-278.

69. Koyanagi T., Katoh Y., Nozawa T., Snead L. L., Kondo S., Henager Jr C. H., Huang Q. Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications //Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 511. – P. 544-555.

70. Lee W. E., Gilbert M., Murphy S. T., Grimes R. W. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector //Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96. – N. 7. – P. 2005-2030.

71. Qiu B., Wang J., Deng Y., Wang M., Wu Y., Qiu S. Z. A review on thermohydraulic and mechanical-physical properties of SiC, FeCrAl and Ti₃SiC₂ for ATF cladding //Nuclear Engineering and Technology. – 2020. – Vol. 52. – N. 1. – P. 1-13.

72. Ko J., Kim J. W., Min H. W., Kim Y., Yoon Y. S. Review of Manufacturing Technologies for Coated Accident Tolerant Fuel Cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2022. – P. 153562.

73. Войценья В.С., Шепелев А.Г., Пономаренко Т.А. Перспективы использования SiC/SiC-композитов в термоядерных реакторах (по анализу международных баз данных INIS, MSCI, INSPEC) // Вопросы атомной науки и техники. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – С. 160-163.

74. Kriegesmann J. Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics //Comprehensive Hard Materials. – 2014. – P. 89-175.

75. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman. – 2nd ed. N.Y.: New York. – Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. – 875 p.

76. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1967. – 173 с.

77. Nadeau J. S. Very high pressure hot pressing of silicon carbide // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1973. – Vol. 52. – P. 170-174.

78. Schwetz K. A., Lipp A. The effect of boron and aluminium sintering additives on the properties of dense sintered alpha silicon carbide //Proc. 10 th Int. Conf.'Science of Ceramics' held at Berchtesgaden, W. Germany, Sept. 1-4, 1979. Edited by H. Hausner. Bad Honnef, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1980. – 1979. – P. 149.

79. Smoak R. H., Lewiston N. Y. Pressureless Sintering Beryllium Containing SiC Powder Compositions //US Pat. – 1979. – N. 172. – P. 109.

80. Prochazka, S. Sintering of silicon carbide // Ceramics for high performance applications. – 1974. – P. 239-252.

81. Карелин В. А., Андриец С. П., Юферова А. П. Исследование влияния механической активации сырья на свойства синтезируемого высокочистого карбида кремния //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2005. – Т. 308. – №. 6. – С. 104-108.

82. Перевислов С. Н., Несмелов Д. Д. Жидкофазноспеченый карбид кремния: спекание, структура, механические свойства //Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №. 4-5. – С. 3-13.

83. Перевислов С. Н. Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC-Al₂O₃-Y₂O₃-MgO //Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №. 4-5. – С. 26-32.

84. Патент 4154787. США. Method for manufacturing silicon carbide bodies. Заявка: 921,402. Оpubл.: 03.07.1978 / W.G. Brown – 6 p.

85. Chakrabarti O., Das P. K., Mukerji J. Influence of free silicon content on the microhardness of RBSiC //CFI-Ceramic Forum International. – DKG, 1997. – Vol. 74. – N. 2. – P. 98-101.

86. Huang Q. W., Zhu L. H. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400 C //Materials letters. – 2005. – Vol. 59. – N. 14-15. – P. 1732-1735.

87. Звонарев Е. В. Влияние режимов реакционного спекания на структуру и свойства карбидной керамики //Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2019. – Т. 63. – №. 4. – С. 407-415.

88. Popil'skiĭ R. I. A., Pivinskiĭ I. U. E. Прессование порошковых керамических масс. – Металлургия, 1983. – 176 с.

89. Watson G. K., Moore T. J., Millard M. L. Effect of hot isostatic pressing on the properties of sintered alpha silicon carbide //American Ceramic Society Bulletin. – 1985. – Vol. 64.

90. Inoue K. Electric discharge sintering: patent US3241956, Japan. – 1963.

91. Kiyoshi I. Apparatus for electrically sintering discrete bodies: patent US3250892, USA. – 1966.

92. Kopeliovich D. Spark plasma sintering [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://substech.com/dokuwiki/doku.php?id=spark_plasma_sinter (дата обращения: 03.05.2021).

93. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization //Ceramics. – 2021. – Vol. 4. – N. 2. – P. 160-198.

94. Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) //Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 287. – N. 2. – P. 183-188.

95. Zhang Z. H. The sintering mechanism in spark plasma sintering—proof of the occurrence of spark discharge //Scripta materialia. – 2014. – Vol. 81. – P. 56-59.

96. Hulbert D. M. The absence of plasma in “spark plasma sintering” //Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – N. 3. – P. 033305.

97. Токкита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) //Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – №. 3-4. – С. 80-85.

98. Анненков Ю. М., Акарачкин С. А., Ивашутенко А. С. Физическая модель искрового плазменного спекания керамики //Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №. 9. – С. 130-137.

99. Gutierrez-Mora, F., Lara, A., Munoz, A., Dominguez-Rodriguez, A., Melandri, C., de Portu, G. Influence of microstructure and crystallographic phases on the tribological properties of SiC obtained by spark plasma sintering //Wear. – 2014. – Vol. 309. – N. 1-2. – P. 29-34.

100. Delobel F. Effect of low content sintering aids addition on β -SiC sintered by Spark Plasma Sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42. – N. 6. – P. 2609-2617.

101. Перевислов С. Н., Несмелов Д. Д., Томкович М. В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания //Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. – 2013. – №. 2-2. – С. 107-114.

102. Hayun S., Paris V., Mitrani R., Kalabukhov S., Dariel M. P., Zaretsky E., Frage N. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark

Plasma Sintering (SPS) //Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – N. 8. – P. 6335-6340.

103. Kumar B. V. M., Kim Y. W. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review //Science and Technology of Advanced Materials. – 2010. – Vol. 11. – N. 4. – P. 044303.

104. Eom J. H. Processing and properties of polysiloxane-derived porous silicon carbide ceramics using hollow microspheres as templates //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – N. 5. – P. 1029-1035.

105. Eom J. H., Kim Y. W. Effect of template size on microstructure and strength of porous silicon carbide ceramics //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2008. – Vol. 116. – N. 1358. – P. 1159-1163.

106. Eom J. H., Kim Y. W., Raju S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1. – N. 3. – P. 220-242.

107. Ohji T., Fukushima M. Macro-porous ceramics: processing and properties //International Materials Reviews. – 2012. – Vol. 57. – N. 2. – P. 115-131.

108. Liu G. Fabrication of wood-like porous silicon carbide ceramics without templates //Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31. – N. 5. – P. 847-854.

109. Zhu X., Jiang D., Tan S. The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics //Materials Research Bulletin. – 2002. – Vol. 37. – N. 3. – P. 541-553.

110. Mouazer R. Silicon carbide foams by polyurethane replica technique //Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7. – N. 12. – P. 1124-1128.

111. Sieber H. Biomimetic cellular ceramics //Advanced Engineering Materials. – 2000. – T. 2. – №. 3. – C. 105-109.

112. Qian J. Preparation of macroporous SiC from Si and wood powder using infiltration-reaction process //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 358. – N. 1-2. – P. 304-309.

113. Kisilov V. S. Synthesis and properties of porous SiC ceramics //Journal of applied physics. – 2010. – Vol. 107. – N. 9. – P. 093510.
114. Yao X, Tan, S., Huang, Z. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics //Ceramics International. – 2006. – Vol. 32. – N. 2. – P. 137-142.
115. Wang H. Fabrication of porous SiC ceramics with special morphologies by sacrificing template method //Journal of Porous Materials. – 2004. – Vol. 11. – N. 4. – P. 265-271.
116. Fukushima M., Colombo P. Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – N. 2. – P. 503-510.
117. Kim Y. W. Processing of open-cell silicon carbide foams by steam chest molding and carbothermal reduction //Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – N. 2. – P. 344-347.
118. Lee A. J. Traust: a trust negotiation based authorization service //International Conference on Trust Management. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. – P. 458-462.
119. Fukushima M., Nakata M., Zhou Y., Ohji T. Fabrication and properties of ultra highly porous silicon carbide by the gelation–freezing method //Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – N. 14. – P. 2889-2896.
120. Jin Y. J., Kim Y. W. Low temperature processing of highly porous silicon carbide ceramics with improved flexural strength //Journal of materials science. – 2010. – Vol. 45. – N. 1. – P. 282-285.
121. Holmquist T. J., Templeton D. W., Bishnoi K. D. A ceramic armor material database. – TACOM RESEARCH DEVELOPMENT AND ENGINEERING CENTER WARREN MI, 1999.
122. Wu C., Pang J., Li B., Liang S. Y. High-speed grinding of HIP-SiC ceramics on transformation of microscopic features //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – Vol. 102. – N. 5. – P. 1913-1921.
123. Lewis J. A. Colloidal processing of ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83. – N. 10. – P. 2341-2359.

124. He R., Zhou N., Zhang K., Zhang X., Zhang L., Wang W., Fang D. Progress and challenges towards additive manufacturing of SiC ceramic //Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – Vol. 10. – N. 4. – P. 637-674.

125. Bazhin P. M., Konstantinov A. S., Chizhikov A. P., Pazniak A. I., Kostitsyna E. V., Prokopets A. D., Stolin A. M. Laminated cermet composite materials: the main production methods, structural features and properties //Ceramics International. – 2021. – T. 47. – №. 2. – С. 1513-1525.

126. He R., Zhou N., Zhang K., Zhang X., Zhang L., Wang W., Fang D. Progress and challenges towards additive manufacturing of SiC ceramic //Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – Vol. 10. – N. 4. – P. 637-674.

127. Windsheimer H., Travitzky N., Hofenauer A., Greil P. Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites //Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19. – N. 24. – P. 4515-4519.

128. Li K. -, Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Sedanova E. P., Ivashutenko A. S., Lider A. M., Fan P., Yuan D., Travitsky N. -. Preceramic Paper-Derived SiCf/SiCp Composites Obtained by Spark Plasma Sintering: Processing, Microstructure and Mechanical Properties // Materials. - 2020 - Vol. 13 - №. 3, Article number 607. - P. 1-14.

129. Седанова Е. П., Кашкаров Е. Б., Сыртанов М. С., Лидер А. М. Получение композитов на основе карбида кремния из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания //Известия высших учебных заведений: Физика. – 2013. – Т. 64. – №. 2-2. – С. 83-89.

130. Sedanova E. P., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Abdullina K. R., Mingazova Y. R., Lider A. M., Travitsky N. -. Influence of preceramic paper composition on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti₃SiC₂-based composites // Journal of Physics: Conference Series. - 2020 - Vol. 1611, Article number 012007. - P. 1-6.

131. Mingazova Y. R., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Sedanova E. P., Krotkevich D. G., Travitsky N. -. Formation of gradient porous composites from

preceramic papers with Ti_3SiC_2 powder filler // Journal of Physics: Conference Series. - 2021 - Vol. 1989, Article number 012031. - P. 1-4.

132. Sedanova E. P., Murashkina (Volokitina) T. L., Krotkevich D. G., Mingazova Y. R., Lider A. M., Travitzky N. -. Laminated $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Zr}$ based composites obtained by spark plasma sintering // Journal of Physics: Conference Series. - 2021 - Vol. 1989, Article number 012040. - P. 1-6.

133. Travitzky N., Windsheimer H., Fey T., Greil P. Preceramic Paper-Derived Ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – N. 11. – P. 3477-3492.

134. Menge G., Lorenz H., Fu Z., Eichhorn F., Schader F., Webber K. G., Travitzky N. Paper-Derived Ferroelectric Ceramics: A Feasibility Study //Advanced Engineering Materials. – 2018. – Vol. 20. – N. 7. – P. 1800052.

135. Dermeik B., Lorenz H., Bonet A., Travitzky N. Highly filled papers, on their manufacturing, processing, and applications //Advanced Engineering Materials. – 2019. – Vol. 21. – N. 6. – P. 1900180.

136. Šturcová A., Davies G. R., Eichhorn S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers //Biomacromolecules. – 2005. – Vol. 6. – N. 2. – P. 1055-1061.

137. Боголицын К. Г. Физикохимия лигнина //Бутлеровские сообщения. – 2006. – Т. 8. – №. 2. – С. 41-50.

138. Азаров В., Кононов Г. Н., Тарасов С. М. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств //Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 122 с.

139. Schultheiß J., Dermeik B., Filbert-Demut I., Hock N., Yin X., Greil P., Travitzky N. Processing and characterization of paper-derived Ti_3SiC_2 based ceramic //Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – N. 10. – P. 12595-12603.

140. Roberts J. C. Paper chemistry. – Glasgow and London: Blackie, 1991. – 3. 97-113.

141. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 4-е изд., стер. – Москва: Альянс, 2009. – 464 с.

142. Hubbe M. A., Gill R. A. Fillers for papermaking: a review of their properties, usage practices, and their mechanistic role //BioResources. – 2016. – Vol. 11. – N. 1. – P. 2886-2963.

143. Sedanov E. P., Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Yurovskikh A. S., Travitzky N. Ultrasonic tomography of SiC-based materials synthesized by spark plasma sintering of preceramic paper //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Vol. 1327. – N. 1. – P. 012043.

144. Sedanov E. P., Kashkarov E. B., Lider A. M., Abdullina K. R., Mingazova Y. R., Travitzky N. SiC-and Ti₃SiC₂-Based Ceramics Synthesis by Spark Plasma Sintering of Preceramic Paper //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 1443. – N. 1. – P. 012007.

145. Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Sedanov E. P., Ivashutenko A. S., Lider A. M., Travitzky N. -. Fabrication of paper-derived Ti₃SiC₂-based materials by spark plasma sintering // Advanced Engineering Materials. - 2020 - Vol. 22 - №. 6, Article number 2000136. - pp. 1-13.

146. Krotkevich D. G., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Sedanov E. P., Mingazova Y. R., Travitzky N. High-temperature mechanical properties of preceramic paper-derived Ti₃Al(Si)C₂ composites obtained by spark plasma sintering //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 1989. – N. 1. – P. 012007.

147. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – Т. 564. – 564 с.

148. ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. – Введ. 01.01.1982. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 30 с.

149. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 01.01.1977. – М. : Издательство стандартов, 1993. – 33 с.

150. Хасанов О.Л. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик. Учебное пособие / О.Л. Хасанов, В.К. Струц, В.М. Соколов, В.В. Полисадова // Томск: Изд-во «ТПУ». 2011. – 101 с.

151. Кияшко М. В., Гринчук П. С., Кузнецова Т. А., Крень А. П. Определение модуля упругости композиционной керамики на основе SiC //Письма в ЖТФ. – 2021. – Т. 47. – №. 3.

152. Карабутов А. А., Подымова Н. Б., Черепецкая Е. Б. Измерение зависимости локального модуля Юнга от пористости изотропных композитных материалов импульсным акустическим методом с использованием лазерного источника ультразвука //Прикладная механика и техническая физика. – 2013. – Т. 54. – №. 3. – С. 181-190.

153. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. –1992. – V.6-7. – P. 1564-1583.

154. ГОСТ Р 57749-2017. Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре. – Введ. 01.02.2018. – М. : Стандартинформ, 2017. – 15 с.

155. Greil P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics //Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – N. 2. – P. 105-118.

156. Singh M., Salem J. A. Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors //Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – N. 14-15. – P. 2709-2717.

157. Дейнеко И. П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе //Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2004. – №. 4. – С. 96-112.

158. Sinha S. Modelling of pyrolysis in wood: a review //SESI Journal. – 2000. – Vol. 10. – N. 1. – P. 41-62.

159. Рабинович В. А. Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия. – 1977. – 204 с.

160. Теория спекания и межфазового взаимодействия: курс лекций. [Электронный ресурс]. 2011. Дата обновления: 21.03.2022. URL:

https://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0a65635b3bc78a5c43b88521316c37_0.html#text (дата обращения: 21.03.2022).

161. Слущер А. И., Синани А. Б., Бетехтин В. И., Кадомцев А. Г., Орданьян С. С. Твердость микропористой SiC-керамики //Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – №. 12. – С. 59.

162. Ryshkevitch, E. Discussion of ball milling of pure ceramic borides //Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – Vol. 36. – P. 65-68.

163. Bruno G. Connecting the macro-and microstrain responses in technical porous ceramics: modeling and experimental validations //Journal of Materials Science. – 2011. – Vol. 46. – N. 1. – P. 161-173.

164. Скворцов А. А., Лукьянов М. Н., Чебенева И. Е., Скворцова А. А. Структура и механические свойства пористой диатомитовой керамики после деформации сжатием //Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Vol. 47. – N. 4. – P. 11-14.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по

образовательной деятельности ТПУ

М.А. Соловьев

14.09

2022 г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Седановой Елизаветы Павловны

**«Закономерности формирования SiC-керамики при искровом плазменном
спекании прекерамических бумаг»**

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Седановой Е.П. «Закономерности формирования SiC-керамики при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе в Отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», «Приборы и установки для анализа твердого тела» а также при выполнении УИРС, НИРС, выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентами, обучающимися по направлениям 03.03.02 «Физика», 03.04.02 «Физика».

Зав.-каф. – руководитель ОЭФ ИЯТШ

(на правах кафедры)

А.М. Лидер