

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ИМЕНИ А. В. ЛЫКОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Объект авторского права

УДК 661.665.1; 53.096; 66.091

Кияшко Михаил Викторович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ
ПРИ НАЛИЧИИ СВОБОДНОГО КРЕМНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Минск, 2023

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси».

Научный руководитель: Гринчук Павел Семёнович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий отделением теплофизики Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси»

Официальные оппоненты: Асташинский Валентин Миронович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий отделением физики плазмы и плазменных технологий Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси»

Кулак Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории физики металлов Государственного научного учреждения «Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация: Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится 31 октября 2023 г. в 14-00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.13.01 при Государственном научном учреждении «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15, корпус 3, конференц-зал; телефон ученого секретаря совета +375 17 3208387; факс +375 17 2922513; e-mail совета: sovet@itmo.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Автореферат разослан « 28 » сентября 2023 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций Д 01.13.01
кандидат физико-математических наук, доцент



Ю. В. Жукова

ВВЕДЕНИЕ

Реакционно-связанный карбид кремния (RB-SiC) известен с 60-х гг. прошлого столетия, а основные разработки в области его производства сделаны в период 70–80-х гг. В настоящее время увеличивается количество работ, связанных с получением RB-SiC. Возрастающий интерес обусловлен появлением новых технологий, потребностью в материалах с особыми сочетаниями свойств и стремлением к усовершенствованию керамики RB-SiC, обладающей такими преимуществами перед другими видами карбидокремниевой керамики как сравнительно низкая стоимость и простота изготовления изделий сложной формы, но вместе с тем имеющей и определенные эксплуатационные ограничения, обусловленные присутствием в RB-SiC до ~40 % свободного кремния. Одним из приоритетов современных работ является повышение доли SiC за счет снижения содержания кремния, что приближает характеристики RB-SiC к параметрам более дорогой и сложной в изготовлении карбидокремниевой керамики, получаемой твердофазным спеканием.

Опыт разработок по созданию материалов на основе RB-SiC, полученный в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, выявил ряд проблем воспроизведения результатов, что обусловлено высокой изменчивостью используемых технологических процессов и узкой применимостью того или иного подхода. Одна из главных проблем состоит в недостатке детальных сведений о физико-химических процессах, протекающих на разных этапах подготовки RB-SiC. Основные этапы включают многостадийную подготовку пористого композита из дисперсного карбида кремния и углерода (C/SiC) и его последующее силицирование расплавом кремния, в ходе которого весь углерод, по возможности, должен превратиться во вторичный карбид кремния. Для этого требуется тщательный подбор состава и микроструктуры композита. Поэтому для разработки технологии RB-SiC, имеющей даже небольшие вариации по сравнению с уже отработанными решениями, нужны комплексные исследования физико-химических процессов и зависимостей, связывающих характеристики материалов на всех стадиях.

Необходимость решения указанных проблем делает актуальными исследования закономерностей формирования материала RB-SiC на всех этапах его изготовления. Настоящая диссертационная работа посвящена таким исследованиям, а также разработке подходов по применению полученных результатов для управления процессом получения и свойствами керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния, повышения ее качества и расширения эксплуатационных возможностей.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами и темами

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденным Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190: п. 2 «Химический синтез и продукты», п. 8 «Многофункциональные материалы и технологии»; приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 гг., утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 156 от 7.05.2020 г.: п. 4, пп. «Композиционные и многофункциональные материалы».

Результаты диссертационной работы получены при выполнении задания 2.3 «Создание устойчивых к экстремальным энергетическим воздействиям композиционных материалов на основе карбида кремния и тугоплавких керамик с применением методов реакционного спекания и плазменного синтеза для высокотемпературного и энергетического оборудования и изделий аэрокосмической отрасли» ГПНИ «Энергетические и ядерные процессы и технологии» подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» (2021–2025 гг., № г.р. 20210059); международного контракта КАССТ-НМТИ/27 «Разработка, изготовление и поставка пилотной экспериментальной установки по производству оптических зеркал на основе карбида кремния (SiC) диаметром до 200 мм» (2015–2022 гг.); проекта БРФФИ Т21ЭТ-006 «Матричный композит из допированного азотом графеноподобного углерода и карбида кремния для суперконденсаторов» (2021–2023 гг., № г.р. 20211201).

Цель, задачи, объект и предмет исследования

Цель работы – исследовать физико-химические превращения в многостадийном процессе получения реакционно-связанного карбида кремния и определить характеристики (состав, структуру и физические свойства) керамики на его основе в зависимости от параметров подготовки и силицирования композита C/SiC кремниевым расплавом для изготовления керамики с заданным содержанием карбида кремния в диапазоне 75–95 об. %.

Задачи, сформулированные для достижения поставленной цели:

1) определить условия удаления парафиновой связки из порошковой карбидокремниевой отливки, обеспечивающие получение SiC-основы с характеристиками (прочность и пористость), позволяющими проводить ее наиболее эффективную пропитку бакелитовым лаком;

2) исследовать процесс науглероживания пористой SiC-основы при повторении циклов пропитки лаком, полимеризации и карбонизации; определить границы применимости такого подхода и его эффективность;

3) установить закономерности изменения состава, микроструктуры и морфологии композита C/SiC в зависимости от количества проведенных циклов пропитки–карбонизации;

4) найти количественные взаимосвязи между содержанием углерода в композите C/SiC, фазово-химическим составом и физическими свойствами керамики RB-SiC, полученной путем силицирования композита C/SiC расплавом кремния при температурах до 1800 °С в вакууме;

5) определить основные закономерности физико-химических процессов реакционного связывания карбида кремния при силицировании C/SiC и оценить временные масштабы их протекания; на основе сопоставления экспериментальных результатов и теоретических оценок характерных времен выработать рекомендации по оптимизации процесса силицирования.

Объектами исследования являются карбидокремниевые материалы SiC-основы и композита C/SiC на различных этапах изготовления, а также материал керамики RB-SiC. Предмет исследования – физико-химические процессы, происходящие на разных этапах многостадийного изготовления реакционно-связанного карбида кремния, и соответствующие изменения состава, микроструктуры и свойств карбидокремниевых материалов.

Научная новизна

Установлено, что гетерогенная реакция поверхностного окисления карбида кремния при температурах в диапазоне 600–630 °С в процессе термического удаления парафиновой связки из отливки с объемной долей бидисперсного карбида кремния 70 % способствует связыванию частиц получаемой неспеченой SiC-основы образованным диоксидом кремния, что придает ей прочность на изгиб 0,5 МПа, не приводя к снижению объема пор более чем на 3 % относительно исходного объема связки.

Найдены зависимости, связывающие количество циклов пропитки пористой SiC-основы бакелитовым лаком и последующей карбонизации (от 1 до 4 циклов) с содержанием углерода в композите C/SiC (5–15 об. % соответственно), с составом RB-SiC керамики (78–93 об. % SiC), с ее тепловыми и механическими свойствами. Определены границы эффективности применения многократных циклов пропитки и карбонизации SiC-основы для улучшения характеристик RB-SiC.

Разработана физико-математическая модель реакционной инфильтрации кремниевых расплава в композит C/SiC, позволяющая оценить время

формирования реакционно-связанного карбида кремния в объеме заготовки в зависимости от ее состава и толщины.

Обнаружен эффект повышения проницаемости силицируемых образцов в процессе реакционной инфильтрации кремниевого расплава в композите C/SiC с исходным содержанием первичного карбида кремния ~70 об. % и углерода до 10 об. %. Предложено объяснение данного эффекта структурными изменениями капиллярных каналов в результате растворения углерода в расплаве кремния и осаждения вторичного карбида кремния на внутренних поверхностях капиллярных каналов.

Выявлены локальные неоднородности микроструктуры RB-SiC, полученной при температурах силицирования 1450–1500 °С, в виде областей с характерным размером ~50 мкм, содержащих скопления субмикронных частиц вторичного SiC в кремнии. Разработана физико-математическая модель изотермического процесса коалесценции частиц SiC в расплаве кремния, позволяющая оценить характерное время исчезновения подобных неоднородностей в зависимости от температуры.

Положения, выносимые на защиту

1. Гетерогенная реакция окисления карбида кремния, протекающая при термическом удалении парафиновой связки из порошковой карбидокремниевой отливки в воздушной атмосфере при температурах 600–900 °С, способствует повышению прочности получаемой SiC-основы, но приводит к частичному зарастанию ее пор образованным диоксидом кремния; удаление связки при температурах 600–630 °С с выдержкой 2 ч позволяет получить неспеченую SiC-основу с необходимой для ее транспортировки прочностью (0,5 МПа на изгиб) и объемом пор не менее 97 % от исходного объема связки (30–33 об. %).

2. При проведении от 1 до 4 циклов пропитки SiC-основы бакелитовым лаком и пиролиза при температуре 1600 °С увеличивается объемное содержание углерода в композите C/SiC от 5 до 15 %, пропорционально которому повышается доля карбида кремния в керамике RB-SiC от 78 до 93 об. %. В данном диапазоне температурный коэффициент линейного расширения керамики не изменяется ($2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 50 °С), прочность на изгиб в среднем равна 225 МПа, а к другим физическим свойствам (плотность, теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность, модуль Юнга) применимы линейные зависимости от содержания SiC в керамике. Проведение более 4 циклов науглероживания малоэффективно и повышает вероятность появления остаточных пор и углерода в керамике.

3. Разработанная физико-математическая модель реакционной инфильтрации кремниевого расплава в пористый композит C/SiC позволяет оценить длительность силицирования, достаточную для формирования структуры реакционно-связанного карбида кремния (порядка 10 мин для силицирования C/SiC толщиной до 50 мм с объемным содержанием карбида кремния 70 % и углерода до 10 % в диапазоне температур 1450–1800 °С).

4. Физико-математическая модель изотермического процесса коалесценции частиц SiC в расплаве кремния, позволяющая в зависимости от температуры определить характерное время исчезновения микроструктурных неоднородностей RB-SiC в виде областей размером ~50 мкм, содержащих скопления субмикронных частиц вторичного SiC (порядка 2 ч при температуре 1800 °С).

Личный вклад соискателя ученой степени

Основные научные результаты диссертационной работы получены автором лично. Цель исследования, задачи, выводы и выносимые на защиту положения сформулированы совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. П. С. Гринчуком. Автор участвовал во всех экспериментальных работах по получению RB-SiC, проведенных под руководством П. С. Гринчука совместно с соавторами: к.т.н. В. В. Тороповым, к.т.н. Д. В. Соловьём, А. В. Акуличем, М. О. Стёпкиным, к.ф.-м.н. М. Ю. Лях, М. Д. Шашковым. Автором проведено исследование зависимостей основных свойств керамики RB-SiC от состава по первичным данным, полученным соавторами: к.т.н. С. М. Даниловой-Третьяк, Л. Е. Евсеевой, К. В. Николаевой, к.т.н. А. А. Хортом (теплофизические свойства и данные термогравиметрии); к.т.н. Г. А. Кузнецовой, д.т.н. А. П. Кренем, А. В. Хабаровой (механические свойства). Совместно с д.ф.-м.н. В. В. Угловым и к.т.н. Д. В. Соловьём проведено исследование структуры, морфологии и состава композитов методами электронной микроскопии и комбинационного рассеяния. Анализ данных проницаемости выполнен с участием д.ф.-м.н. О. С. Рабиновича и А. И. Малиновского. В диссертации использованы термодинамические численные данные для системы Si–C, рассчитанные д.ф.-м.н. Б. Б. Хиной. Автором лично получены результаты компонентного, микроструктурного и фазового анализа методами оптической микроскопии и рентгеновской дифракции; выполнены измерения проницаемости и капиллярного радиуса; проведены экспериментальные исследования процесса силицирования; разработаны физико-математические модели реакционной инфильтрации кремниевого расплава в композит C/SiC и коалесценции частиц вторичного карбида кремния.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты исследований были представлены и обсуждались на конференциях: International Symposium on Innovation in Materials Processing (Чеджу, Южная Корея, 2017 г.); The 15th International Symposium on Novel and Nano Materials (Лиссабон, Португалия, 2018 г.); XVI Минский международный форум по тепло- и массообмену (Минск, Беларусь, 2022 г.).

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации представлены в 16 научных работах: 10 статей в рецензируемых журналах (9,9 авторского листа), 4 статьи в сборниках тезисов и материалов научных конференций (0,7 авторского листа), 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Полный объем диссертации составляет 122 страницы. Работа содержит 45 иллюстраций и 6 таблиц. Список использованных источников включает 137 наименований, из которых 16 – работы соискателя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе проведен обзор свойств и структурных особенностей карбида кремния, видов и способов получения технической карбидокремниевой керамики, особенностей изготовления и свойств RB-SiC керамики в сравнении с другими видами. Проведен анализ литературных данных о физико-химических процессах реакционного связывания.

Материал RB-SiC представляет собой плотный двухкомпонентный композит с содержанием свободного кремния до 40 %. Из-за значительной доли кремния RB-SiC уступает по ряду характеристик более дорогой и сложной в изготовлении керамике, полученной твердофазным спеканием. Одной из важных задач является минимизация доли кремния в керамике RB-SiC, что позволяет улучшить ее характеристики с сохранением преимущества сравнительной простоты изготовления.

Керамику RB-SiC получают силицированием пористого композита C/SiC, содержащего порошок первичного карбида кремния (SiC-I) и углерод. Процесс силицирования включает капиллярную пропитку C/SiC расплавом

кремния и его реакцию с углеродом в порах (реакционную инфильтрацию), в результате чего образуется вторичный карбид кремния (SiC-II), связывающий зерна SiC-I в непрерывный каркас. Характеристики C/SiC и условия силицирования должны быть такими, чтобы углерод полностью превратился в SiC-II, а оставшееся поровое пространство заполнилось кремнием. Реакционная инфильтрация расплава в C/SiC может лимитироваться скоростью капиллярной пропитки, убывающей по мере продвижения расплава вглубь образца, или реакцией кремния с углеродом, имеющей сложный и изменчивый характер в зависимости от состава и микроструктуры C/SiC. Как правило, процессы инфильтрации и реакции неразделимы во времени. Характерные времена их протекания для толщин порядка 1 см составляют от нескольких минут до долей секунды при температурах до 2000 °С. Но если отложения SiC-II на частицах углерода изолируют их от расплава, то процесс лимитируется диффузией в твердом SiC и растягивается на время порядка нескольких часов, в течение которого также происходит рекристаллизация SiC и укрупнение частиц.

По результатам анализа литературных данных определены цель и задачи исследования.

Во второй главе изложена последовательность изготовления образцов RB-SiC, описаны методы исследования состава, структуры и физических свойств материалов на промежуточных этапах и в конечном состоянии.

Основные стадии подготовки RB-SiC показаны на рисунке 1. Шликерная смесь порошков SiC-I (марки M50 со средним размером частиц 50 мкм и M5 с размером 5 мкм в соотношении M50 : M5 = 5 : 3) с жидкой связкой на основе парафина П-2 отливается в цилиндрическую форму и застывает. При этом формируется плотная упаковка частиц SiC-I, сохраняющаяся на последующих стадиях и обеспечивающая стабильность формы и размеров образца. Затем связка удаляется термически в адсорбирующей засыпке. Полученная SiC-основа пропитывается бакелитовым лаком ЛБС-1, сушится и пиролизуется при 1600 °С, в результате чего получается композит C/SiC. Для повышения содержания углерода в C/SiC цикл пропитки-пиролиза может повторяться несколько раз. Процесс силицирования проводится в вакуумной печи при остаточном давлении 0,1 Па и температуре до 1800 °С. Для этого образец C/SiC с распределенным по его поверхности кремнием чистотой 99,99 % помещается в камеру печи в закрытом графитовом тигле и нагревается по заданному температурному режиму. После силицирования образцы RB-SiC шлифуются для исследований.

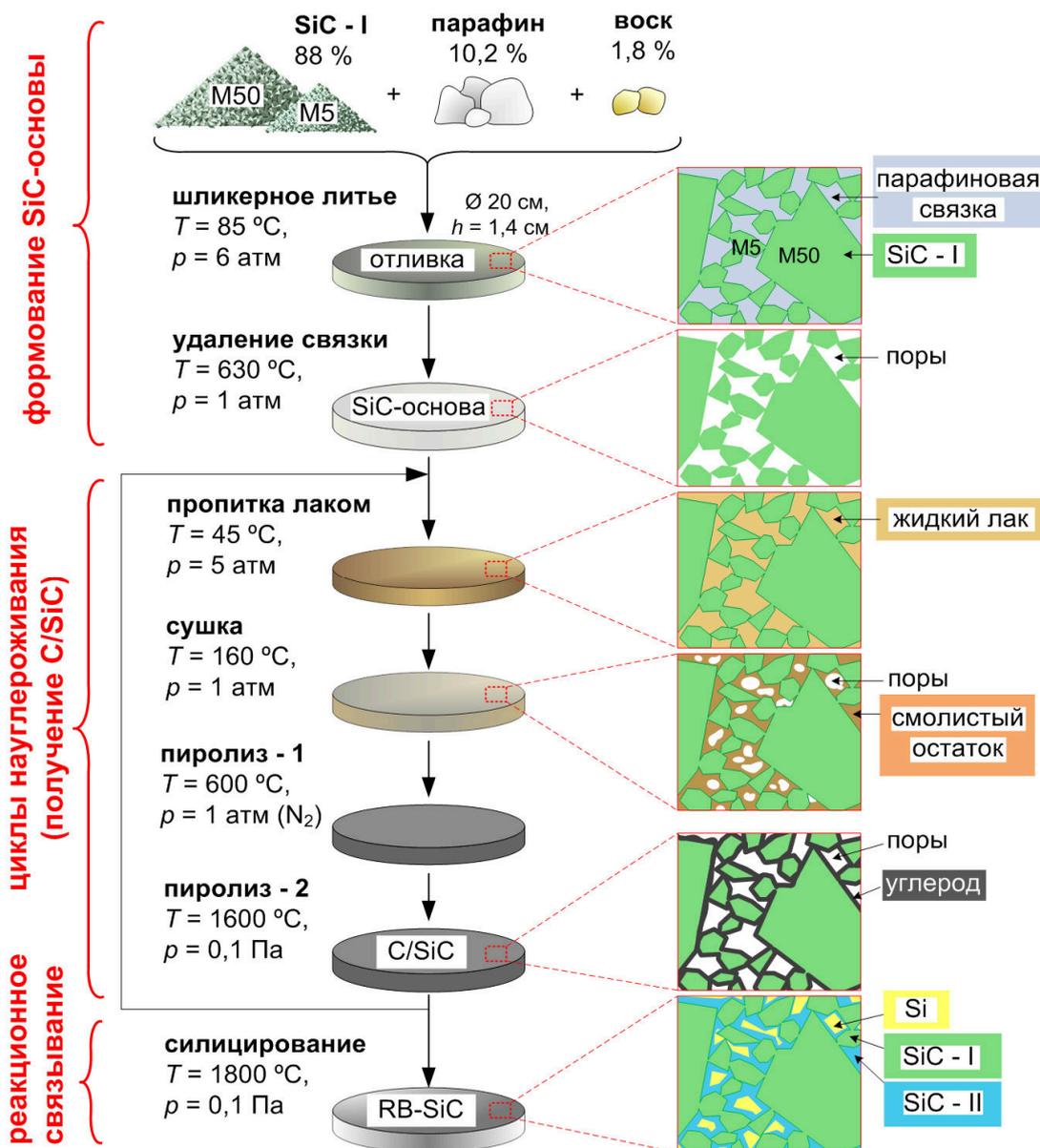
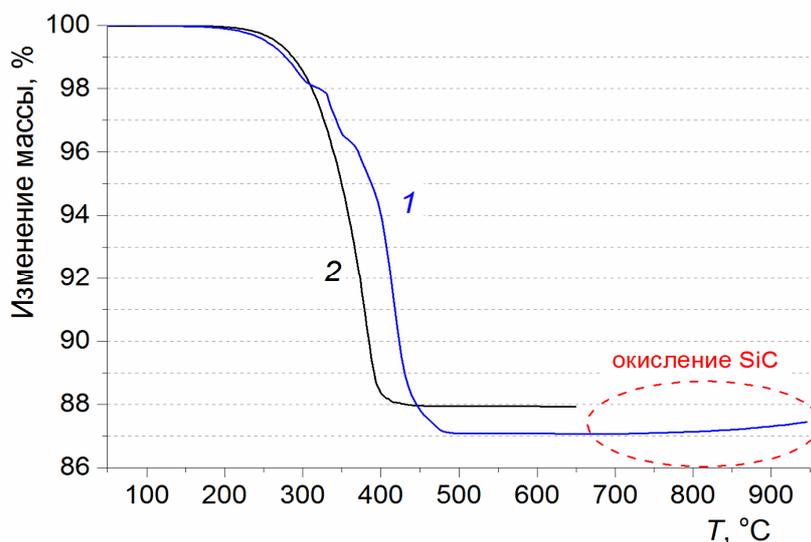


Рисунок 1 – Основные стадии изготовления образцов RB-SiC

В третьей главе приведены результаты исследований получения композита C/SiC, включая особенности удаления связки, циклы науглероживания и влияние характеристик C/SiC на состав, структуру и физические свойства керамики RB-SiC.

Неполное удаление парафиновой связки перед пропиткой лаком (1 % остаточной связки и более) приводит к разрушениям образцов на следующих стадиях. При полном удалении связки требуется обеспечить прочность образца, необходимую для его транспортировки. Удаление связки в атмосфере азота не позволяет достичь такой прочности. В атмосфере воздуха удаление связки при температурах 600–900 °C сопровождается поверхностным окислением SiC по реакции $\text{SiC} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}\uparrow$, в результате чего фиксируется прирост массы (1 на рисунке 2) относительно

исходной массы SiC-I, составляющий ~0,1 % при 600 °С и возрастающий до нескольких процентов с повышением температуры. Образование SiO₂ в порах SiC-основы способствует связыванию ее частиц и увеличению прочности при повышении температуры обжига (рисунок 3), но также приводит к снижению пористости (3 на рисунке 4), что нежелательно для последующей пропитки лаком.



1 – нагрев в атмосфере воздуха, 2 – в азоте

Рисунок 2 – Термогравиметрические кривые шликерной массы

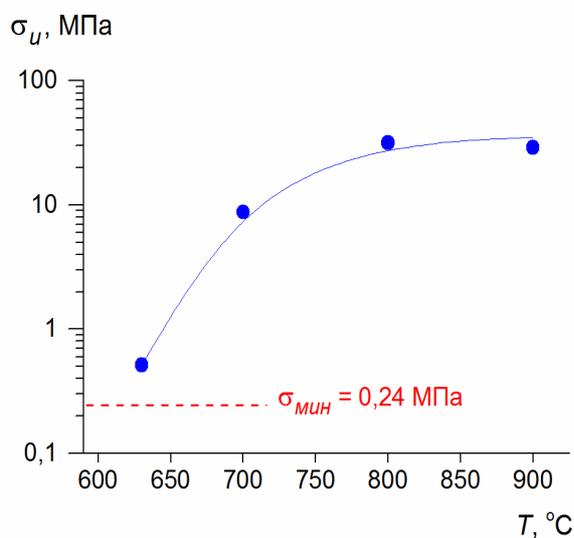
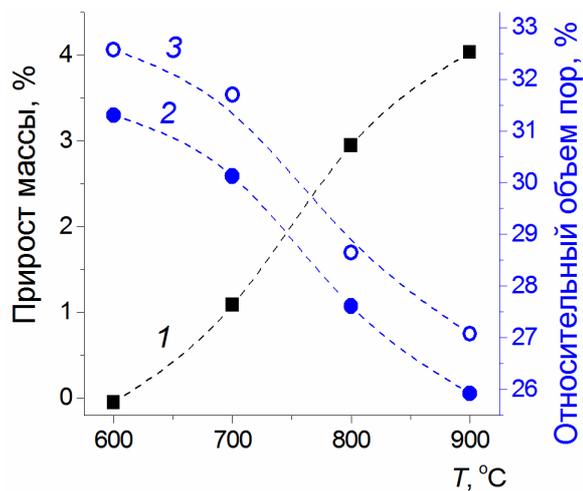


Рисунок 3 – Прочность на изгиб после удаления связки на воздухе



1 – прирост массы, 2 – водопоглощение, 3 – полная пористость

Рисунок 4 – Изменение массы и пористости в результате окисления карбида кремния в зависимости от температуры

После удаления связки при температуре 630 °С прочность на изгиб $\sigma_u = 0,5 \pm 0,1$ МПа в два раза выше расчетного значения $\sigma_{мин}$, необходимого, чтобы образец диаметром 200 мм и толщиной 7 мм выдерживал собственный вес при удержании его за края. При этом пористость не снижается (объем пор SiC-основы равен объему связки в отливке с точностью 3%), а в гидростатических измерениях вода заполняет более 95 % всего объема пор (2 на рисунке 4). По этим данным определен температурный диапазон удаления связки в воздушной атмосфере 600–630 °С, при котором обеспечиваются наилучшие характеристики SiC-основы для пропитки лаком.

На рисунке 5 показана морфология композита C/SiC, полученного в результате пропитки SiC-основы бакелитовым лаком, сушки и пиролиза в вакууме при температуре 1600 °С. Такая же морфология характерна для C/SiC после повторения циклов науглероживания. Углеродный остаток имеет вид чешуйчатых пленок толщиной порядка десятков и сотен нанометров.

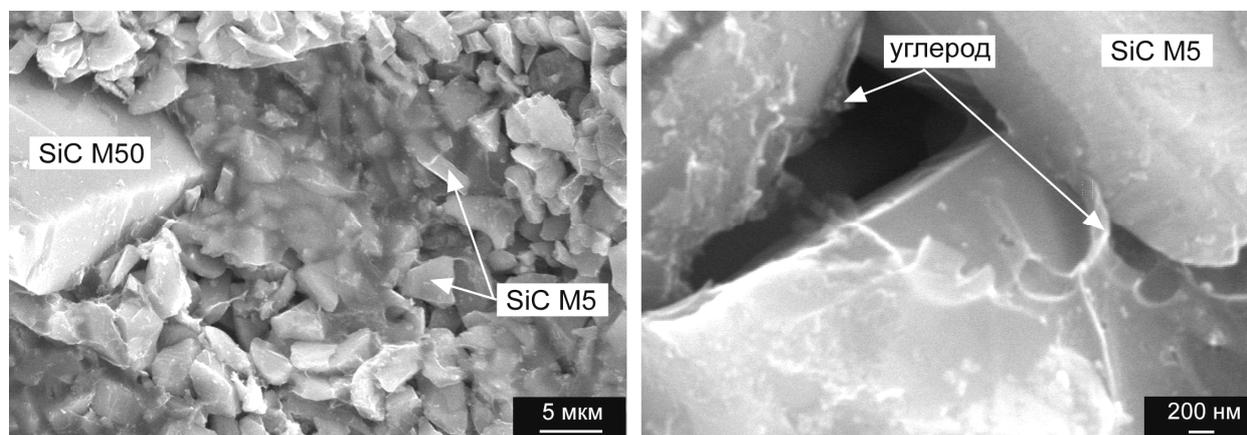
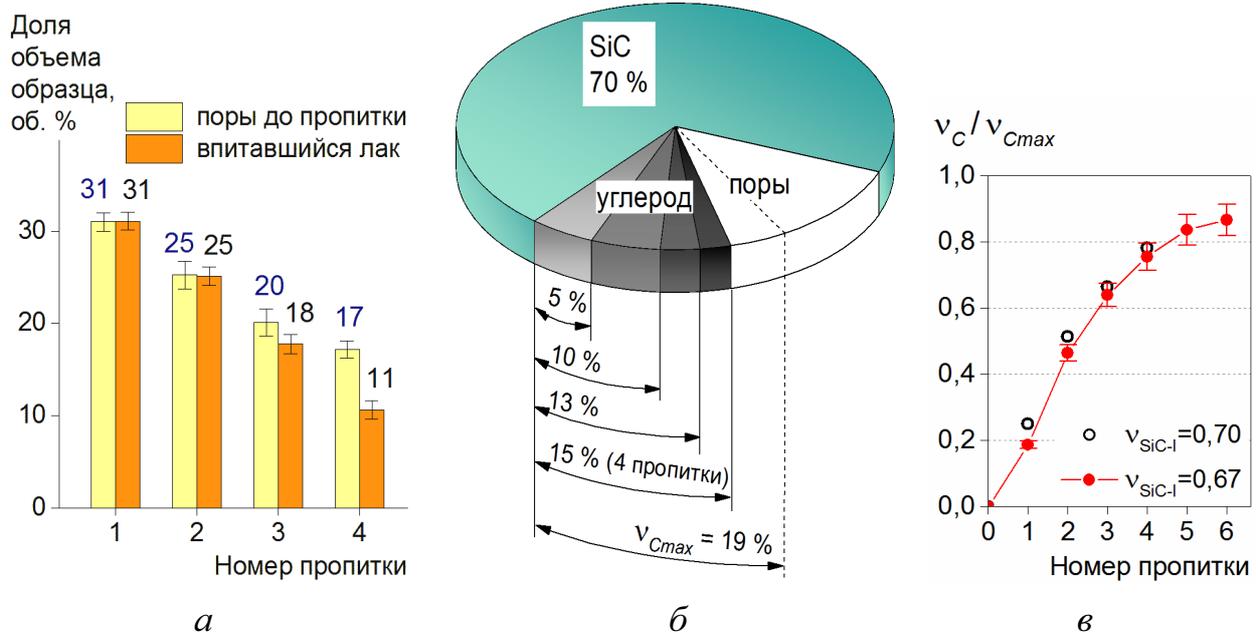


Рисунок 5 – СЭМ изображения сколов C/SiC образцов (напряжение 20 кВ)

На рисунке 6, а показана диаграмма заполнения пор лаком при пропитке в каждом цикле науглероживания. В первых трех циклах лак пропитывает практически весь объем пор, но при четвертой пропитке заполнение пор снижается. Проведение от одного до четырех циклов позволяет получать долю углерода v_C в C/SiC соответственно от 5 до 15 об. % (рисунок 6, б), не достигая значения v_{Cmax} , соответствующего стехиометрическому соотношению углерода и кремния в порах при силицировании (превышение значения v_{Cmax} соответствует избытку углерода и его нежелательному присутствию в керамике RB-SiC). Проведение более четырех циклов не эффективно. Так, различие v_C в конце шестого и пятого циклов составляет всего 0,6 об. %, причем значение v_{Cmax} также не достигается (рисунок 6, в).



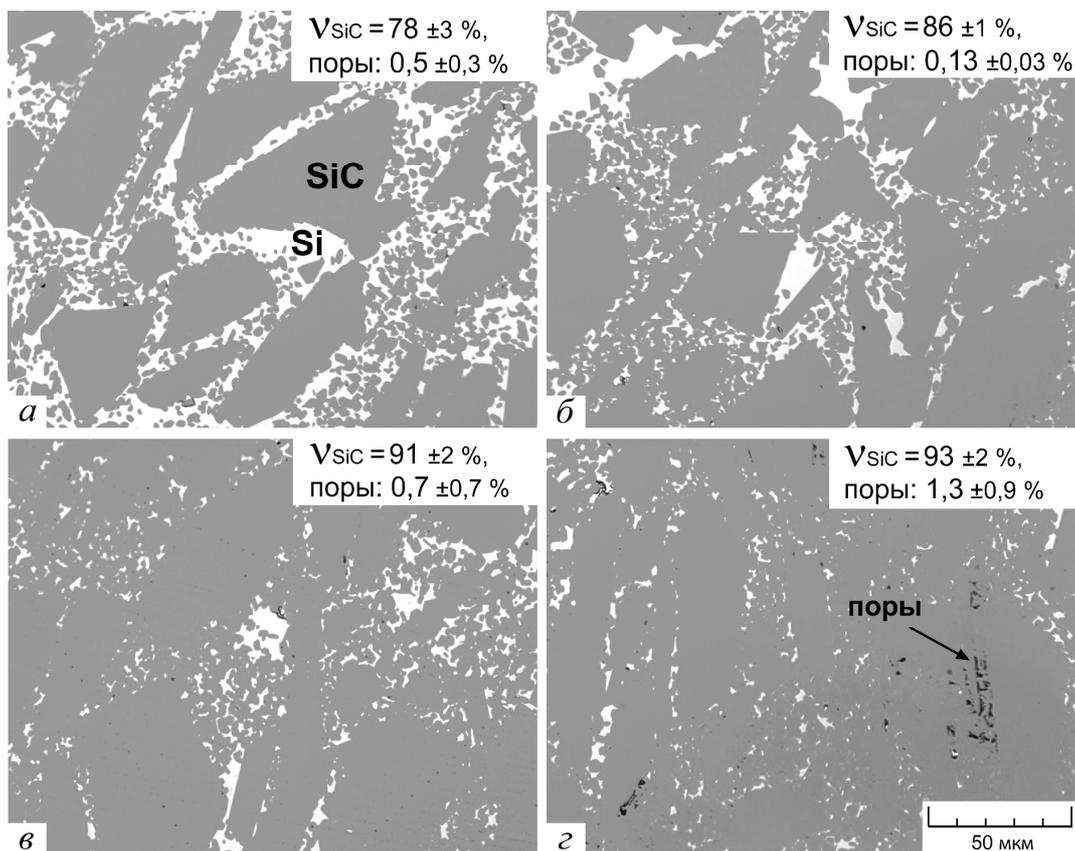
а – объемные доли исходных пор и впитавшегося лака; **б** – объемный состав C/SiC;
в – количество углерода в C/SiC в зависимости от числа пропиток

Рисунок 6 – Заполнение пор при пропитке лаком и накопление углерода в C/SiC при повторе циклов пропитки и карбонизации

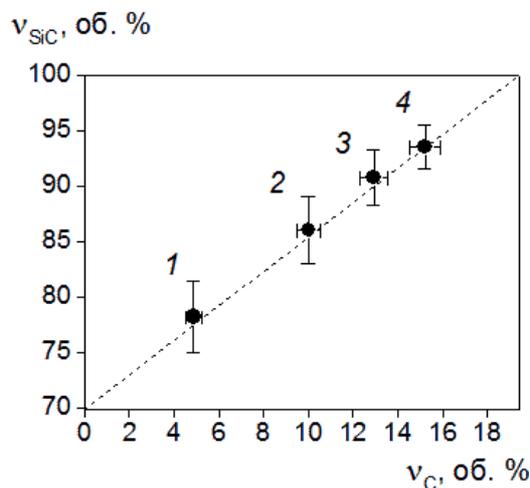
Диоксид кремния, образованный в процессе удаления связки, восстанавливается углеродом по реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}\uparrow$ на стадии пиролиза при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в первом цикле. В результате часть углерода уходит из образца в составе CO, и v_C в конце первого цикла оказывается на 17 % меньше ожидаемого значения, рассчитанного без учета присутствия оксидов.

Для исследования состава, структуры и физических свойств керамики RB-SiC в зависимости от содержания углерода перед силицированием образцы C/SiC с долей углерода v_C от 5 до 15 об. % (рисунок 6, б) силицировались в одинаковом режиме с выдержкой 2 ч при $1800\text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 7 показаны оптические микроснимки шлифов RB-SiC и приведены объемные доли карбида кремния (v_{SiC}) и остаточных пор, найденные с помощью цифровой обработки снимков (не менее ста для каждого образца). По этим данным v_{SiC} возрастает от 78 до 93 об. % при увеличении v_C , а остаточная пористость во всех образцах не превышает 1,5 об. %. Компонентный состав и плотность RB-SiC также рассчитываются по составу C/SiC в допущении, что все поры заполняются расплавом при силицировании и что весь углерод реагирует с кремнием. Результаты этих расчетов дают зависимость v_{SiC} от v_C (прямая на рисунке 8) и согласуются с данными цифровой обработки снимков (точки на рисунке 8).



a–г – исходное содержание углерода в C/SiC $v_C = 5, 10, 13$ и 15 об. % соответственно
Рисунок 7 – Оптические микроснимки шлифов RB-SiC



линия – расчет по составу C/SiC; цифрами отмечено число пропиток лаком перед силицированием

Рисунок 8 – Доля карбида кремния в RB-SiC в зависимости от содержания углерода в C/SiC

На рисунке 9 приведены теплофизические свойства RB-SiC в зависимости от v_{SiC} . Температурный коэффициент линейного расширения α одинаков для всех образцов в диапазоне $50–1100$ °C (рисунок 9, *a*). При

минимальном содержании SiC ($v_{\text{SiC}} = 78\%$) теплопроводность λ составляет 158 ± 14 Вт/(м·К) (рисунок 9, з), что характерно для типовой керамики RB-SiC. При $v_{\text{SiC}} = 93\%$ значение $\lambda = 186 \pm 16$ Вт/(м·К) значительно выше и сравнимо с теплопроводностью горячепрессованной керамики.

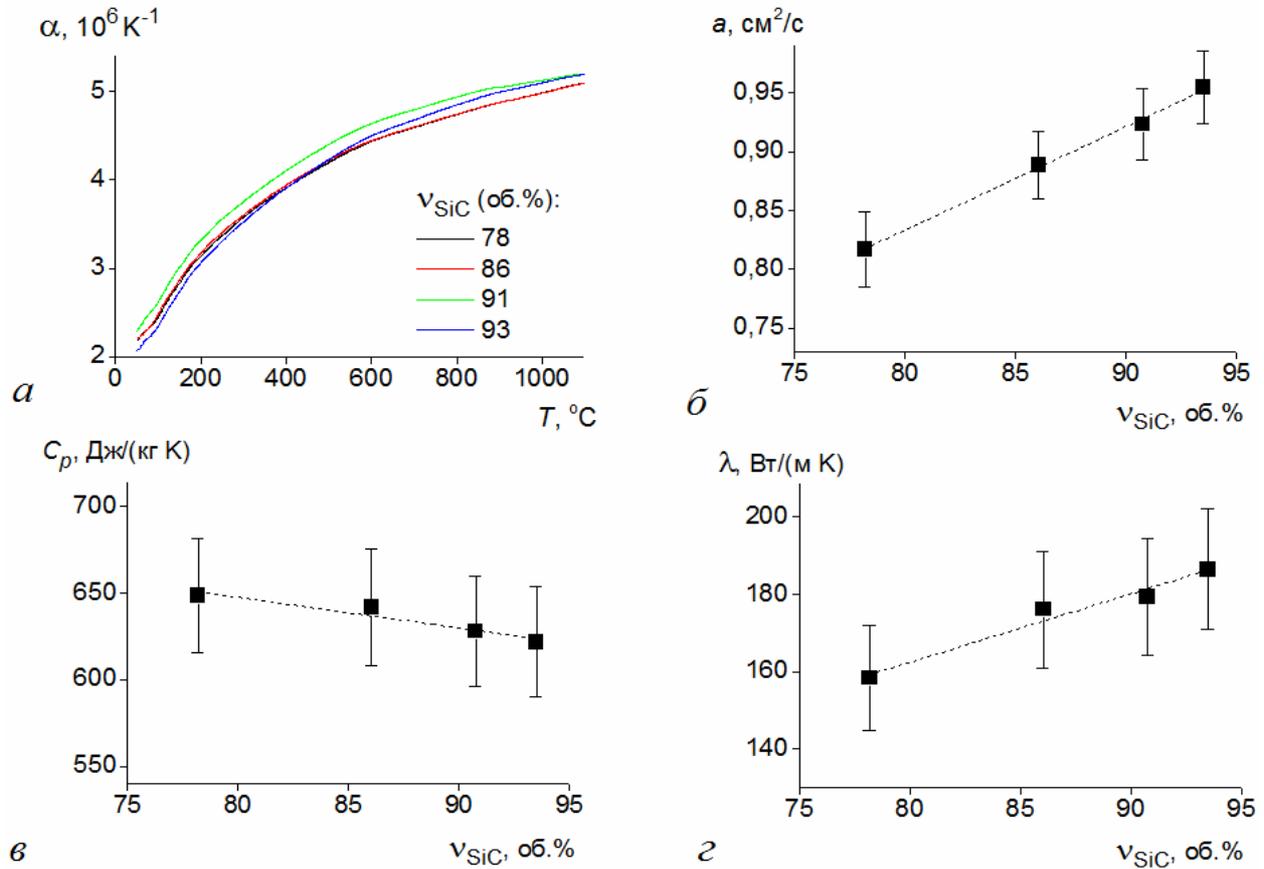


Рисунок 9 – Теплофизические свойства RB-SiC в зависимости от содержания карбида кремния

Модуль Юнга E измерен прямым способом динамического индентирования и независимо рассчитан по модели Фойгта–Рейсса–Хилла (VRH) с использованием данных наноиндентирования для компонентов SiC и Si (рисунок 10). При $v_{\text{SiC}} = 93\%$ модуль Юнга 430 ± 40 ГПа заметно выше значений, характерных для типовой керамики RB-SiC. Прочность на изгиб в среднем для всех образцов составляет 225 ± 52 МПа.

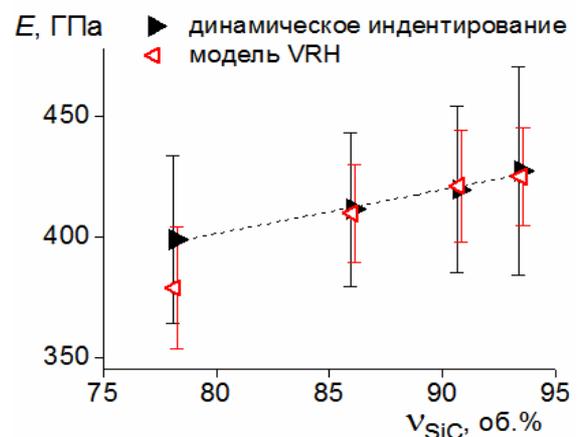


Рисунок 10 – Модуль Юнга, определенный двумя независимыми методами

Таким образом, установлены зависимости, связывающие число циклов науглероживания и состав композита C/SiC перед силицированием с составом керамики RB-SiC, ее теплофизическими и механическими свойствами.

В четвертой главе изложены результаты исследования процесса силицирования C/SiC с применением разработанных физико-математических моделей реакционной инфильтрации и коалесценции и их сопоставления с экспериментальными данными. Определены характерные масштабы времени протекания данных процессов в зависимости от толщины образца и температуры, что позволяет формулировать рекомендации по выбору режимов силицирования.

Реакционная инфильтрация кремниевого расплава в C/SiC сочетает в себе два процесса различной природы: движение расплава в пористой среде под действием капиллярных сил (инфильтрацию) и реакцию $\text{Si (ж)} + \text{C (т)} \rightarrow \text{SiC (т)}$ в заполненных расплавом порах. Скорость фильтрации без учета реакции, инерционных сил и гравитации выражается законом Дарси, в котором перепад давления равен лапласовскому давлению. Время инфильтрации τ_1 на глубину h находится интегрированием уравнения скорости капиллярной пропитки при постоянных проницаемости K (без учета реакции) и капиллярного радиуса r_c пористой структуры C/SiC, зависящих от содержания углерода v_C :

$$\tau_1 = \frac{\eta_{\text{Si}}}{4\gamma_{\text{Si}} \cos\varphi_{\text{Si}}} \frac{r_c}{K} h^2, \quad (1)$$

где η_{Si} и γ_{Si} – соответственно динамическая вязкость и поверхностное натяжение жидкого кремния, φ_{Si} – контактный угол смачивания.

С целью оценки времени τ_1 измерялись величины K и r_c для образцов C/SiC с содержанием углерода $v_C = 5 \pm 0,3$ и $9 \pm 0,3$ об. %. Проницаемость, измеренная с помощью продувки образцов газообразным азотом, составила $K = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-15}$ и $(0,4 \pm 0,02) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ при $v_C = 5$ и 9 об. % соответственно. По значениям K и измерениям прироста массы образца в процессе его пропитки изопропанолом найдены соответствующие значения капиллярного радиуса $r_c = 0,9 \pm 0,2$ и $0,3 \pm 0,05$ мкм. На рисунке 11 показаны зависимости $\tau_1(h)$, рассчитанные по справочным данным φ_{Si} , η_{Si} , γ_{Si} и измеренным значениям K и r_c для $T = 1414$ °C (температура плавления кремния) и 1830 °C. В силу слабых температурных зависимостей φ_{Si} и отношения $\eta_{\text{Si}}/\gamma_{\text{Si}}$ время τ_1 почти не зависит от температуры, а определяется размером h и капиллярной структурой образца.

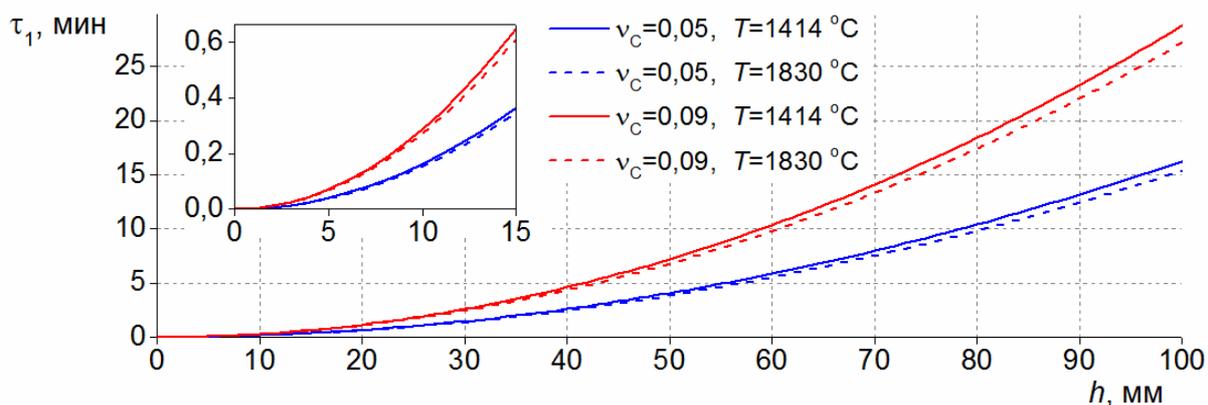


Рисунок 11 – Время пропитки кремнием без учета его реакции с углеродом

Согласно экспериментальным данным время реакции кремния с углеродом в локальной области образца (от момента проникновения в нее расплава) $\tau_2 \ll 10$ мин. Описание инфильтрации без учета реакции может применяться при условии $\tau_1 \ll \tau_2$, то есть для достаточно тонких образцов или для начальной стадии процесса при малой глубине пропитки. При больших толщинах h необходимо учитывать изменение микроструктуры в результате реакции. Судя по кривым на рисунке 11, при пропитке на толщину $h > 60$ мм время $\tau_1 > 10$ мин $\gg \tau_2$, и в большей части образца реакция уже завершена. В этой области кремний фильтруется через твердый каркас RB-SiC, имеющий проницаемость K' , которая оценивается с помощью уравнения Козени–Кармана:

$$K' = \frac{v_{\text{Si}}^3}{\kappa l^2 s_{\text{Si-SiC}}^2}, \quad (2)$$

где κ – коэффициент формы сечения капиллярных каналов, l – извилистость каналов, v_{Si} – доступный для фильтрации удельный объем, $s_{\text{Si-SiC}}$ – удельная площадь ограничивающей его поверхности. Величины v_{Si} и $s_{\text{Si-SiC}}$ равны соответственно объемной доле кремния и удельной площади межфазных границ Si–SiC в силицированном образце, которые находятся по данным цифровой обработки микроснимков шлифов RB-SiC.

На рисунке 12 показана модельная схема движения расплава в образце C/SiC с профилями концентрации углерода и SiC. В начальный момент граница образца с координатой $x = 0$ приводится в контакт с расплавом. К моменту $t_1 \geq \tau_2$ (рисунок 12, а) фронт расплава продвигается на расстояние x_2 , а реакция с углеродом успевает завершиться в слое толщиной x_1 . В области протекания реакции $x_1 < x < x_2$ проницаемость меняется от значения K ,

соответствующего исходной структуре C/SiC, до K' . По мере продвижения расплава (рисунок 12, б) его скорость убывает, а так как время τ_2 остается неизменным, область реакции сужается ($x_1 \rightarrow x_2$) и вносит все меньший вклад в общее сопротивление потоку. Таким образом, при больших h можно пренебрегать изменением проницаемости в области реакции и описывать реакционную инфильтрацию уравнением (1) с подстановкой K' вместо K . Величина r_c остается неизменной в (1), так как капиллярные силы действуют на фронте расплава и определяются структурой C/SiC.

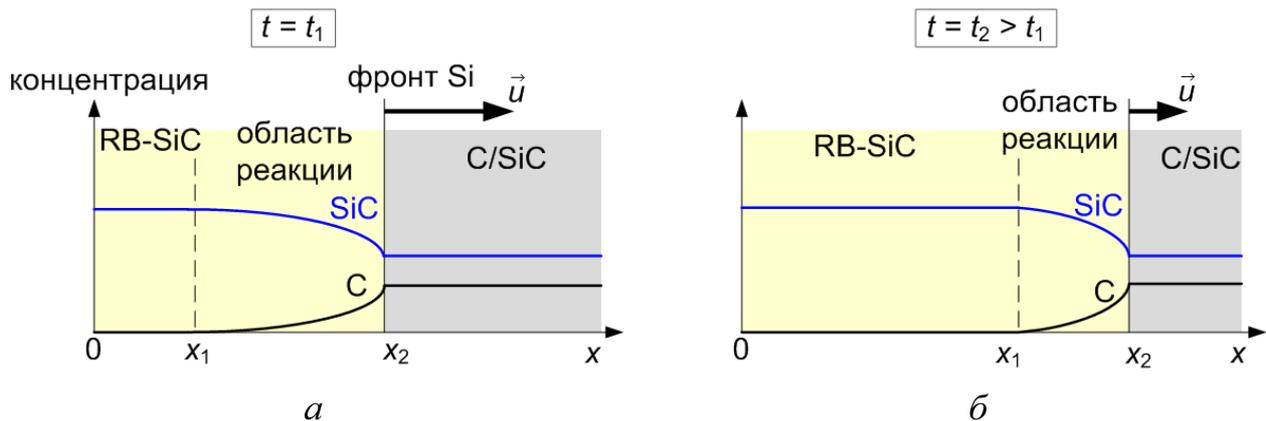


Рисунок 12 – Движение расплава в процессе реакционной инфильтрации

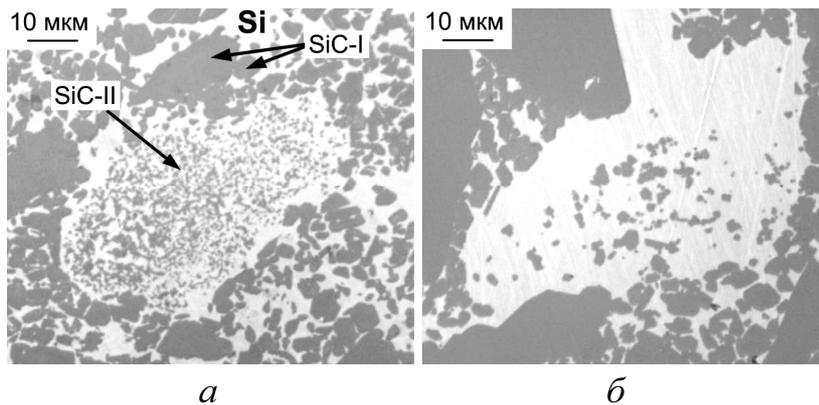
Оценки времени τ_1 с использованием значений K и K' применимы для предельных случаев малых и больших толщин. Для практических целей важна оценка максимального времени τ_1 при наименьшем из значений K, K' . Согласно результатам измерений и расчетам по (2) проницаемость увеличивается в результате реакции ($K' > K$) в два раза для образцов с $v_C = 5$ об. % и в три раза при $v_C = 9$ об. %. Это объясняется растворением субмикронных углеродных чешуек в порах C/SiC (см. рисунок 5) и образованием слоя SiC-II на поверхности зерен SiC-I. В результате капиллярные каналы сужаются, но освобождается их центральная часть, что приводит к снижению гидродинамического сопротивления.

Таким образом, (1) со значением проницаемости K дает оценку максимального времени τ_1 . Время реакционной инфильтрации оценивается суммой τ_1 (время пропитки всего объема) и τ_2 (время реакции в области, заполненной расплавом в последнюю очередь), причем слагаемым τ_2 можно пренебречь при толщинах от ~ 5 см и временах силицирования от ~ 10 мин.

Для проверки применимости полученных оценок проводились эксперименты по силицированию образцов C/SiC, погруженных нижним концом в кремний и выступающих над его уровнем на высоту 7 см.

Длительность силицирования в этих экспериментах определяется окном значений 5–9 мин при пиковой температуре в печи 1475 °С. За это время композит с содержанием углерода $v_C = 5$ об. % пропитывается расплавом на всю высоту образца, а при $v_C = 9$ об. % – на высоту в пределах 2,5–4,5 см, причем в пропитанных областях не обнаруживается остаточного углерода. Результаты модельных расчетов (рисунок 11) попадают в указанные диапазоны, что позволяет использовать модель для оценок характерного времени реакционной инфильтрации в зависимости от размеров образца. Согласно этим результатам, для силицирования изделий размерами до 10 см достаточно времени ~30 мин при минимальной температуре, необходимой для получения кремниевого расплава.

После силицирования при низких температурах до 1500 °С в структуре RB-SiC изредка встречаются обособленные скопления частиц SiC-II в окружении более крупных зерен SiC-I в областях размером ~50 мкм на расстояниях нескольких миллиметров друг от друга (рисунок 13). Такие области, рассматриваемые как локальные неоднородности RB-SiC, не встречаются в материале после силицирования при 1800 °С с выдержкой 2 ч.



a – силицирование при 1460 °С в течение 10 мин;
б – при 1500 °С с выдержкой 2 ч

Рисунок 13 – Оптические снимки областей со скоплениями частиц SiC-II

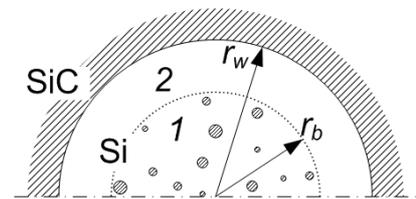


Рисунок 14 – Модельное представление коалесценции в сферической области с границей SiC

Величина τ_3 служит оценкой времени исчезновения данных неоднородностей в результате коалесценции после завершения реакции кремния с углеродом. В модели рассматривается сферическая область радиусом r_w (рисунок 14), ограниченная поверхностью SiC и в момент времени t_0 равномерно заполненная частицами SiC-II со средним радиусом \bar{r}_{p0} и объемной долей заполнения v_b . Со временем вблизи внешней поверхности SiC образуется расширяющаяся область 2, свободная от частиц вследствие их растворения и переконденсации на поверхность с бóльшим

радиусом кривизны, а в области 1 происходит увеличение среднего размера частиц \bar{r}_p согласно теории Лифшица–Слэзова–Вагнера:

$$\bar{r}_p^3 - \bar{r}_{p0}^3 = \frac{4}{9}\beta(t - t_0), \quad \beta = \beta(T) = D_C X_{eq} \frac{\rho_{Si(L)}}{M_{Si}} \frac{2\gamma_{SL} V_m^2}{R_g T}, \quad (3)$$

где D_C и X_{eq} – соответственно коэффициент диффузии и равновесная растворимость углерода в расплаве, $\rho_{Si(L)}$ – плотность жидкого кремния, M_{Si} – молярная масса кремния, γ_{SL} – поверхностная энергия границы Si–SiC, V_m – молярный объем SiC, R_g – газовая постоянная. Система уравнений диффузионного переноса в области 2 вместе с (3) решается аналитически и дает оценку τ_3 в зависимости от температуры:

$$\tau_3(T) = \frac{9}{4\beta} \left[\left(\frac{4v_b r_w^2}{81} + \bar{r}_{p0}^2 \right)^{3/2} - \bar{r}_{p0}^3 \right]. \quad (4)$$

Согласно данной оценке при $T \sim 1500$ °C требуются десятки часов для исчезновения рассматриваемых неоднородностей. Повышение температуры до 1800 °C позволяет сократить время τ_3 на порядок (до 2 ч при $r_w = 30$ мкм, $\bar{r}_{p0} = 1$ мкм и $v_C = 5$ об. %). Но даже при такой температуре τ_3 значительно превышает время реакционной инфильтрации для сантиметровых образцов.

Таким образом, при силицировании C/SiC выделяются три основных физико-химических процесса, характерные времена которых определяют кинетику и результаты силицирования. Это время пропитки образца расплавом τ_1 , время локальной реакции кремния с углеродом τ_2 и время исчезновения неоднородностей микроструктуры в процессе коалесценции τ_3 . Все три величины имеют различные масштабы. Время силицирования τ , необходимое для завершения всех этих процессов, оценивается суммой $\tau(h, T) = \tau_1(h) + \tau_2 + \tau_3(T)$. Время τ_1 зависит от h , что важно в задачах размерного масштабирования. Для разработки технологических режимов силицирования можно принимать максимальную оценку времени τ_2 , равную 10 мин во всем рабочем диапазоне температур. Время τ_3 сильно зависит от температуры и характеризуется наибольшим масштабом (2–3 ч при 1800 °C). В случае отсутствия особых требований к микроструктуре керамики полное время τ определяется первыми двумя слагаемыми и практически не зависит от T . Тогда силицирование толщин до ~5 см может проводиться в течение ~20 мин при $T \sim 1450$ °C для экономии времени и снижения нагрузки на вакуумно-термическое оборудование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что гетерогенная реакция поверхностного окисления карбида кремния в воздушной атмосфере в процессе термического удаления парафиновой связки из отливки при температурах выше 600 °С способствует связыванию зерен SiC-основы образованным диоксидом кремния и приданию ей макроскопической прочности. Удаление связки при меньших температурах или в отсутствие окислительной атмосферы не обеспечивает достаточной прочности на изгиб, чтобы SiC-основа выдерживала собственный вес при транспортировке. При увеличении температуры до 900 °С повышается прочность, однако вследствие частичного зарастания пор диоксидом кремния снижается пористость SiC-основы, что нежелательно для ее последующей пропитки бакелитовым лаком [4, 7, 14].

2. Определен режим термического удаления связки в каолиновой засыпке и атмосфере воздуха при температурах 600–630 °С с выдержкой 2 ч и остыванием со скоростью 0,8 К/мин, позволяющий получить SiC-основу без остаточной связки с двойным запасом прочности на изгиб (0,5 МПа) относительно минимально необходимого расчетного значения и объемом пор более 97 % от исходного объема связки (30–33 % от объема образца), что обеспечивает эффективную пропитку бакелитовым лаком [1, 3, 4, 7, 15, 16].

3. Определена эффективность применения повторяемых циклов пропитки бакелитовым лаком и карбонизации с целью повышения количества углерода в композите C/SiC. Данный подход позволяет последовательно увеличивать содержание углерода в порах SiC-основы, создавая композит C/SiC с заданным составом. При содержании первичного карбида кремния ~70 об. % доля углерода в композите увеличивается от 5 об. % после проведения одного цикла до 15 об. % после четырех циклов. Проведение более четырех циклов науглероживания малоэффективно из-за снижения открытой пористости в каждом новом цикле и повышает риск неполной инфильтрации кремния во время силицирования [5, 6, 7, 12, 16].

4. Установлено, что углеродный остаток, получаемый в порах C/SiC в каждом цикле пропитки бакелитовым лаком, сушки и пиролиза в вакууме при температуре 1600 °С, имеет плотность 1,49 г/см³, рентгеноаморфную структуру и морфологию в виде микро- и наноразмерных чешуек. При силицировании C/SiC с долей углерода до 15 об. % происходит полное превращение углерода во вторичный SiC и заполнение оставшихся пор кремнием (остаточная пористость < 2 об. %) [2, 6, 8, 12, 14].

5. Показано, что суммарная объемная доля первичного и вторичного карбида кремния в полученной керамике RB-SiC пропорциональна

содержанию углерода в C/SiC и составляет от 78 до 93 %. В данном диапазоне значений прочность керамики на изгиб в среднем одинакова (~225 МПа), ТКЛР не зависит от содержания SiC ($2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а к значениям других физических свойств применимы линейные зависимости от содержания SiC: с его увеличением теплоемкость снижается от 650 до 620 Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности возрастает от 160 до ~190 Вт/(м·К), модуль Юнга увеличивается от 400 до 430 ГПа. Найденные зависимости позволяют моделировать процесс изготовления керамики RB-SiC с заданными составом и свойствами. Керамика с содержанием SiC 93 об. % обладает улучшенными на 20–40 % показателями по сравнению с типовыми аналогами RB-SiC: плотностью 3,14 г/см³, модулем Юнга 430 ГПа и коэффициентом теплопроводности 190 Вт/(м·К). Данные показатели сравнимы с параметрами более дорогого и сложного в изготовлении класса карбидокремниевой керамики, получаемой путем твердофазного спекания [5, 6, 11, 13, 16].

6. Определены особенности и характерные времена основных физико-химических процессов (капиллярной пропитки расплавом кремния и его реакции с углеродом), протекающих при силицировании композита C/SiC с содержанием SiC 70 об. % и углерода до 10 об. %. Предложена физико-математическая модель реакционной инфильтрации кремниевого расплава, построенная на основе анализа параметров дисперсной структуры (пористости, проницаемости, капиллярного радиуса) и их изменений в ходе экзотермической реакции кремния с углеродом. Модель позволяет оценить длительность силицирования, достаточную для формирования структуры RB-SiC в зависимости от толщины образца. Показано, что для образцов толщиной до 50 мм процесс успевает завершиться за характерное время ~10 мин при минимальной температуре, необходимой для получения расплава кремния, что подтверждается экспериментально. За это время в объеме образца успевает сформироваться структура RB-SiC, в целом не имеющая значительных отличий от структуры керамики, полученной при более высоких температурах (до 1800 °C) [8, 9, 10].

7. Обнаружены редкие гранулометрические неоднородности микроструктуры керамики RB-SiC, силицированной при температурах до 1500 °C, в виде областей со скоплением субмикронных частиц SiC в кремнии. Такие области имеют размеры порядка 50 мкм, отстоят друг от друга на расстояния порядка нескольких миллиметров и не образуют кластеров. Для оценки характерного времени исчезновения данных неоднородностей в зависимости от температуры разработана физико-математическая модель коалесценции частиц SiC в сферической области расплава кремния, описывающая рост частиц в ее центральной части по теории Лифшица–

Слёзова–Вагнера, растворение частиц на периферии и диффузионный перенос вещества к границе. Модельные расчеты согласуются с результатами анализа структуры образцов, силицированных при температурах 1460, 1500 и 1800 °С. Для устранения указанных неоднородностей при температуре 1800 °С требуется выдержка ~2 ч, а при меньших температурах необходимо на порядок большее время (~20 ч при 1500 °С) [8, 9, 10].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные результаты позволяют оптимизировать технологию реакционного связывания карбида кремния, основанную на способе горячего шликерного литья, усовершенствовать материал получаемой керамики, улучшить контроль ее состава, структуры и свойств.

Для получения высокопористых карбидокремниевых заготовок, полученных способом горячего литья шликерной массы на основе парафиновой связки и предназначенных для пропитки фенолформальдегидными смолами, в частности бакелитовым лаком ЛБС-1, рекомендуется режим термического удаления связки путем обжига в адсорбирующей засыпке в воздушной атмосфере при температурах 600–630 °С с выдержкой 2 ч. Не рекомендуется проводить обжиг при температурах выше 700 °С, так как это приводит к снижению пористости заготовки более чем на 5 % вследствие зарастания пор диоксидом кремния.

Применение повторяемых циклов пропитки карбидокремниевой заготовки бакелитовым лаком, сушки и пиролиза позволяет контролируемо повышать содержание углерода в ее порах и получать композит C/SiC с заданным составом. При объемном заполнении SiC ~70 % в заготовке целесообразно проводить до четырех циклов включительно, что позволяет получить объемную долю углерода до 15 %. Каждый цикл рекомендуется завершать стадией вакуумного пиролиза при температуре выше 1200 °С.

Для приложений керамики RB-SiC, требующих ее высокой структурной однородности в масштабах ~100 мкм, рекомендуется применять режим силицирования композита C/SiC при температуре 1800 °С и выше с выдержкой не менее 2 ч. В случае отсутствия особых требований (например, керамика для уплотнений, пар трения, тиглей) процесс силицирования можно проводить при пониженной температуре ~1450 °С с сокращенной до ~30 мин выдержкой (для толщины заготовки до ~5 см), что позволит существенно снизить энергопотребление и затраты времени на разогрев и остывание печи.

Результаты диссертации были использованы при разработке керамики с улучшенными свойствами для оптических применений (приложение А).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics / P. S. Grinchuk, M. V. Kiyashko, H. M. Abuhimd, M. S. Alshahrani, M. O. Stepkin, V. V. Toropov, A. A. Khort, D. V. Solovei, A. V. Akulich, M. D. Shashkov, M. Yu. Liakh // J. Eur. Ceram. Soc. – 2018. – Vol. 38. – P. 4815–4823.

2. Synthesis of reinforced ceramic matrix composite based on SiC and nanocarbon mesh / D. V. Solovei, P. S. Grinchuk, H. M. Abuhimd, M. S. Alshahrani, M. V. Kiyashko, M. O. Stepkin, A. V. Akulich, A. A. Khort // ИФЖ. – 2019. – Т. 92, № 4. – С. 1050–1058.

3. Высокотеплопроводная карбидокремниевая керамики для крупногабаритной космической оптики / П. С. Гринчук, Х. Абухимд, А. В. Акулич, М. В. Кияшко, Д. В. Соловей, М. О. Стёпкин, В. В. Торопов, М. Д. Шашков, А. А. Хорт, М. Ю. Лях // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 2. – С. 223–234.

4. Термическое удаление термопластичной связки из литых керамических заготовок на основе карбида кремния / П. С. Гринчук, В. В. Торопов, М. В. Кияшко, Д. В. Соловей, А. В. Акулич, М. О. Стёпкин, М. Ю. Лях, А. А. Хорт, Н. М. Abuhimd, M. S. Alshahrani // Тепло- и массообменос–2018. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2019. – С. 83–96.

5. Определение модуля упругости композиционной керамики на основе SiC / М. В. Кияшко, П. С. Гринчук, Т. А. Кузнецова, А. П. Крень, Н. М. Abuhimd // Письма в ЖТФ. – 2021. – Т. 47, вып. 3. – С. 47–50.

6. Advanced technology for fabrication of reaction-bonded SiC with controlled composition and properties / P. S. Grinchuk, M. V. Kiyashko, H. M. Abuhimd, M. S. Alshahrani, D. V. Solovei, M. O. Stepkin, A. V. Akulich, M. D. Shashkov, T. A. Kuznetsova, S. M. Danilova-Tretiak, L. E. Evseeva, K. V. Nikolaeva // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 41. – P. 5813–5824.

7. High productive machining of C/SiC pre-ceramics / P. S. Grinchuk, H. M. Abuhimd, M. V. Kiyashko, A. V. Akulich, M. O. Stepkin, D. V. Solovei, T. A. Kuznetsova, A. P. Kren, M. S. Alshahrani // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2021. – Vol. 18. – P. 2293–2305.

8. Силицирование C/SiC в технологии реакционного связывания карбида кремния. 1. Микроструктура и состав силицированной керамики / М. В. Кияшко, П. С. Гринчук, Д. В. Соловей, А. В. Акулич, М. О. Стёпкин, В. В. Углов, Т. А. Кузнецова, А. В. Хабарова // Тепло- и массообменос–

2021. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2022. – С. 72–85.

9. Кияшко, М. В. Силицирование C/SiC в технологии реакционного связывания карбида кремния. 2. Анализ основных физико-химических процессов силицирования / М. В. Кияшко // Тепло- и массоперенос–2021. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2022. – С. 86–98.

10. Силицирование C/SiC в технологии реакционного связывания карбида кремния. 3. Оценка характерных времен основных процессов / М. В. Кияшко, О. С. Рабинович, А. И. Малиновский, Б. Б. Хина // Тепло- и массоперенос–2021. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2022. – С. 99–112.

Тезисы докладов и материалы конференций

11. Multistage technology for production of reaction-sintered dense silicon carbide / P. S. Grinchuk, H. M. Abuhimd, M. S. Alshahrani, M. V. Kiyashko, D. V. Solovei, A. V. Akulich, M. O. Stepkin, A. A. Khort // International Symposium on Innovation in Materials Processing “ISIMP 2017”, Jeju (Korea), 1–3 Nov. 2017 : Abstract book / Jeju, 2017. – P. SU-12.

12. Formation of the silicon carbide nanographite ceramic matrix composite / P. S. Grinchuk, D. V. Solovei, M. V. Kiyashko, M. O. Stepkin, A. V. Akulich, H. M. Abuhimd, M. S. Alshahrani // The 15th International Symposium on Novel and Nano Materials “ISNNM-2018”, Lisbon, 1–6 July 2018 : Program book / Lisbon, 2018. – P. 252.

13. Управление свойствами высокомодульной и высокотеплопроводной керамики / П. С. Гринчук, Н. М. Абухимд, М. В. Кияшко, Д. В. Соловей, А. В. Акулич, М. О. Стёпкин, М. Ю. Лях, В. В. Торопов, М. Д. Шашков, С. М. Данилова-Третьяк, Л. Е. Евсеева, Т. А. Кузнецова, А. П. Крень // XVI Минский международный форум по тепло- и массообмену, 16–19 мая 2022 г.: тезисы докладов и сообщений / Минск, 2021. – С. 918–921 [научное электронное издание]. – URL: <https://www.itmo.by/conferences/abstracts/mif-16/mif16.pdf> (дата обращения 30.12.2021).

14. Термическое удаление связующего из заготовок карбидо-кремниевой керамики, полученных шликерным литьем / П. С. Гринчук, В. В. Торопов, М. В. Кияшко, Д. В. Соловей, А. В. Акулич, М. О. Стёпкин, М. Ю. Лях, С. М. Данилова-Третьяк, Н. М. Абухимд // XVI Минский международный форум по тепло- и массообмену, 16–19 мая 2022 г.: тезисы докладов и сообщений / Минск, 2021. – С. 921–925 [научное электронное издание]. – URL: <https://www.itmo.by/conferences/abstracts/mif-16/mif16.pdf> (дата обращения 30.12.2021).

Патенты

15. Способ удаления термопластичной связки из керамической заготовки : пат. ВУ 23137 С1 / Х. М. Абухимд, М. С. Алшахрани, П. С. Гринчук, Н. Н. Столович, В. В. Торопов, М. В. Кияшко, М. О. Стёпкин, Д. В. Соловей, А. В. Акулич, М. Д. Шашков. – Оpubл. 30.10.2020.

16. Способ изготовления зеркала из шликерной массы на основе карбида кремния : пат. ВУ 23438 С1 / П. С. Гринчук, Х. М. Абухимд, М. С. Алшахрани, А. В. Акулич, М. В. Кияшко, Д. В. Соловей, М. О. Стёпкин, В. В. Торопов, М. Д. Шашков, А. А. Хорт, М. Ю. Лях, Н. Н. Столович. – Оpubл. 30.06.2021.

РЕЗЮМЕ

Кияшко Михаил Викторович

Закономерности формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния при наличии свободного кремния

Ключевые слова: карбид кремния, керамика, пиролиз, композит, пористость, микроструктура, проницаемость, реакционная инфильтрация, коалесценция.

Цель диссертационной работы: исследовать физико-химические превращения в многостадийном процессе получения реакционно-связанного карбида кремния и определить характеристики (состав, структуру и физические свойства) керамики на его основе в зависимости от параметров подготовки и силицирования композита C/SiC кремниевым расплавом для изготовления керамики с заданным содержанием карбида кремния в диапазоне 75–95 об. %.

Методы исследования: гидростатические измерения, количественная металлография, электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ, термогравиметрия, индентирование, калориметрия.

Полученные результаты и их новизна. Установлено, что поверхностное окисление SiC при температурах 600–630 °С в процессе удаления парафиновой связки из карбидокремниевой отливки способствует связыванию частиц получаемой неспеченой SiC-основы диоксидом кремния, что придает ей прочность на изгиб 0,5 МПа, не приводя к снижению пористости. Найдены зависимости, связывающие количество циклов науглероживания SiC-основы с составом композита C/SiC, составом керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния и ее характеристиками. Получены оценки длительности физико-химических процессов реакционного связывания (реакционной инфильтрации, коалесценции) в зависимости от температуры, размера и состава силицируемой заготовки.

Рекомендации по использованию. Полученные результаты позволяют оптимизировать технологию реакционного связывания карбида кремния, улучшить материал керамики и контроль ее характеристик и могут быть использованы при адаптации технологии к другим способам формования и масштабированию размеров керамических изделий.

Область применения: разработка композиционной карбидокремниевой керамики.

РЭЗЮМЭ

Кіяшка Міхаіл Віктаравіч

Заканамернасці фарміравання керамікі на аснове рэакцыйна-звязанага карбіду крэмнію пры наяўнасці свабоднага крэмнію

Ключавыя словы: карбід крэмнію, кераміка, піроліз, кампазіт, сітаватасць, мікраструктура, прапушчальнасць, рэакцыйная інфільтрацыя, каалесцэнцыя.

Мэта дысертацыйнай працы: даследаваць фізіка-хімічныя ператварэнні ў шматстадыным працэсе атрымання рэакцыйна-звязанага карбіду крэмнію і вызначыць характарыстыкі (склад, структуру і фізічныя ўласцівасці) керамікі на яго аснове ў залежнасці ад параметраў падрыхтоўкі і сіліцыравання кампазіта C/SiC крэмніевым расплавам для вырабу керамікі з зададзеным змяшчэннем карбіду крэмнію ў дыяпазоне 75–95 аб. %.

Метады даследавання: гідрастатычныя вымярэнні, колькасная металаграфія, электронная мікраскапія, рэнтгенадыфракцыйны аналіз, тэрмагравіметрыя, індэнтываванне, каларыметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Вызначана, што паверхневае акісленне SiC пры тэмпературах 600–630 °C у працэсе выдалення парафінавай звязкі з карбідакрэмніевай адліўкі спрыяе звязванню часціц атрыманай няспечанай SiC-асновы двухвокісам крэмнію, што надае ёй трываласць на выгін 0,5 МПа, не прыводзячы да зніжэння сітаватасці. Знойдзены залежнасці, якія злучаюць колькасць цыклаў навугляроджвання SiC-асновы са складам кампазіта C/SiC, складам керамікі на аснове рэакцыйна-звязанага карбіду крэмнію і яе характарыстыкамі. Атрыманы ацэнкі працягласці фізіка-хімічных працэсаў рэакцыйнага звязвання (рэакцыйнай інфільтрацыі, каалесцэнцыі) у залежнасці ад тэмпературы, памеру і складу загатоўкі для сіліцыравання.

Рэкамендацыі па выкарыстанні. Атрыманыя вынікі дазваляюць аптымізаваць тэхналогію рэакцыйнага звязвання карбіду крэмнію, палепшыць матэрыял керамікі і кантроль яе характарыстык і могуць быць выкарыстаны пры адаптацыі тэхналогіі да іншых спосабаў фармавання і маштабаванні памераў керамічных вырабаў.

Галіна выкарыстання: распрацоўка кампазіцыйнай карбідакрэмніевай керамікі.

ABSTRACT

Kiyashko Michail Viktorovich

Regularities of the formation of reaction-bonded silicon carbide ceramics with the presence of free silicon

Keywords: silicon carbide, ceramics, pyrolysis, composite, porosity, microstructure, permeability, reaction infiltration, coalescence.

Aim of the dissertation: to investigate physicochemical transformations in the multi-stage process of fabrication of reaction-bonded silicon carbide and to determine the characteristics (composition, structure and physical properties) of reaction-bonded silicon carbide ceramics depending on the parameters of preparation and siliconizing of C/SiC composite in a silicon melt for the fabrication of ceramics with specified silicon carbide content in the range of 75–95 vol. %.

Methods of investigation: Archimedes' measurements, quantitative metallography, electron microscopy, X-ray diffraction analysis, thermogravimetry, indentation, calorimetry.

Results and their novelty. Surface oxidation of SiC at the temperatures of 600–630 °C in the process of debinding of the paraffin binder from a silicon carbide cast is established to promote bonding of particles of the obtained unsintered SiC-compact by silicon dioxide, which adds to it the bending strength of 0.5 MPa without the reduction of porosity. Dependencies are found that relate the number of carbonizing cycles of the SiC-compact with the composition of C/SiC, the composition of the reaction-bonded silicon carbide ceramics, and the ceramic characteristics. Durations of physicochemical processes of reaction-bonding (reactive infiltration, coalescence) are estimated depending on the temperature, size, and composition of a siliconized preform.

Recommendations for use. The obtained results enable to optimize the technology of silicon carbide reaction bonding, advance the ceramic material and improve the control of its characteristics, and can be used for adapting the technology to other methods of shaping and for scaling the dimensions of ceramic products.

Field of application: development of composite silicon carbide ceramics.



Научное издание

Кияшко Михаил Викторович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ
ПРИ НАЛИЧИИ СВОБОДНОГО КРЕМНИЯ

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 25.09.2023.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1,74. Уч.-изд. л. 1,71.
Тираж 80 экз. Заказ 23.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/275 от 04.04.2014.
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск