

---

---

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАШИНОСТРОЕНИИ**

---

---

УДК 666.64 (075.08)

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИИ**

© 2021 г. М. А. Марков<sup>1</sup>, А. В. Красиков<sup>1</sup>, И. Н. Кравченко<sup>2,\*</sup>,  
М. Н. Ерофеев<sup>2</sup>, А. Д. Быкова<sup>1</sup>, А. Н. Беляков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: [kravchenko-in71@yandex.ru](mailto:kravchenko-in71@yandex.ru)

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 18.12.2020 г.

Разработан перспективный способ получения конструкционного керамического материала на основе карбида кремния для изделий сложной геометрии. Предлагается проводить механическую обработку подготовленных керамических заготовок на временной органической связке до проведения высокотемпературного спекания. Данный подход можно использовать в машиностроении, морской, авиационной и специальной технике.

*Ключевые слова:* конструкционная керамика, реакционно-спеченный карбид кремния, пластификатор, механическая обработка, изделие сложной геометрии

DOI: 10.31857/S0235711921020097

Карбид кремния является материалом, обладающим чрезвычайно широким комплексом свойств: высокой прочностью и теплопроводностью, низким коэффициентом линейного термического расширения, сохранением уровня механических свойств в широком температурном интервале, стойкостью к окислению до высоких температур и высокой твердостью, что позволяет использовать SiC в качестве износостойких высокотвердых материалов, работающих в экстремальных условиях [1–4].

Материалы на основе карбида кремния получают разными способами: горячим и горячим изостатическим прессованием, жидкофазным и реакционным спеканием. Максимальные свойства достигаются при использовании первых двух методов, однако из-за высокой энергоемкости и технологической сложности производства они не нашли широкого применения.

Данных сложностей можно избежать, используя метод реакционного спекания. Реакционным спеканием получают материалы с меньшим уровнем механических свойств, в то же время они имеют ряд преимуществ: использование более дешевых крупных исходных порошков, низкие температуры спекания, получение практически безупрочных изделий. Все это делает метод реакционного спекания SiC активно используемым в промышленности [5–10].

Чаще всего метод реакционного спекания используют при производстве крупногабаритных изделий из карбида кремния. Недостатком высокотвердой реакционно-спе-



**Рис. 1.** Пример механической обработки высокотвердого реакционно-спеченного карбида кремния: (а) – керамическая шайба; (б) – отрыв алмазной вставки от фрезы.



**Рис. 2.** Пресс гидравлический для прессования керамических порошков.

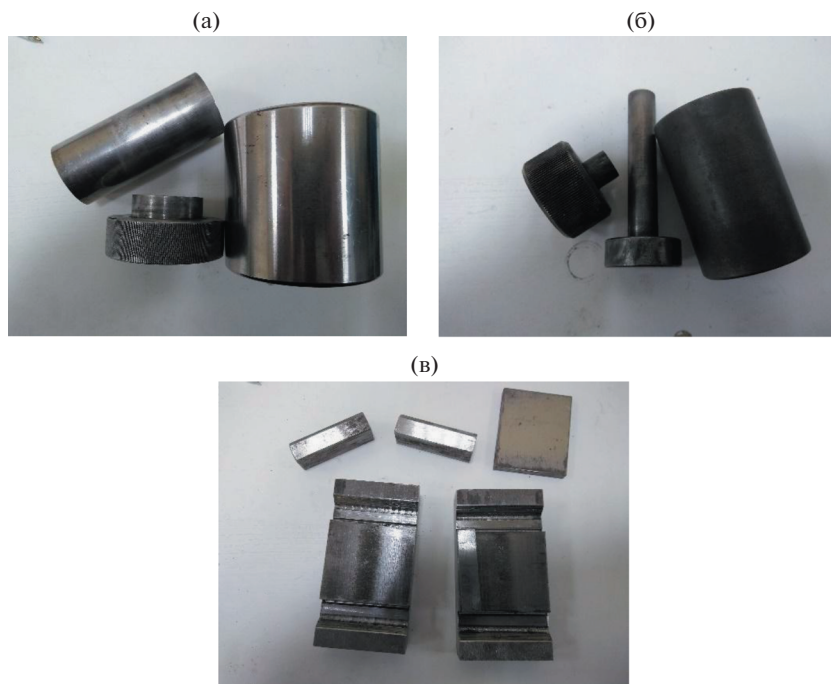
ченной керамики на основе карбида кремния является трудоемкость процесса механической обработки на станке ЧПУ в изделие сложной геометрической формы (рис. 1).

На рис. 1 изображен общий вид линии реза шайбы из реакционно-спеченного карбида кремния и вышедший из строя алмазный обрабатывающий инструмент.

Цель исследования заключается в разработке инновационного способа получения конструкционного керамического материала на основе реакционно-спеченного карбида кремния для изделий сложной геометрии.

**Объект и методика испытаний. Организация экспериментального участка.** Для исследований в области керамического материаловедения на территории “Наноцентра” НИЦ Курчатовский институт – ЦНИИ КМ “Прометей” спланирован и подготовлен экспериментальный участок.

Для прессования композиционных керамических порошков установлен и введен в эксплуатацию ручной гидравлический пресс “Rock Force RF45001” усилием 45 тонн (рис. 2). Для задания автоматического усилия пресс дооснащен пневматикой.



**Рис. 3.** Пресс-формы для изготовления керамик: (а) – цилиндры, диаметр 40 мм; (б) – цилиндры, диаметр 11 мм; (в) – балки стандартные для механических испытаний.

Для изготовления опытных керамических образцов разработаны и изготовлены металлические пресс-формы (рис. 3).

Подготовка к прессованию исходных композиционных порошковых керамических материалов проводилась на дезинтеграторном оборудовании: барабанный смеситель, молотковая дробилка, чашевый вибрационный истиратель.

Для осуществления спекания и реакции силицирования прессованных заготовок в высокотемпературной защитной среде была скорректирована работа печи Nabertherm VHT 8/22 GR (рис. 4). Диапазон рабочей температуры в печи составляет 100–2100°C. Защитная среда – аргон, азот, вакуум.

Для изучения структурных и физико-механических свойств синтезируемой керамики был комплексно использован Центр коллективного пользования НИЦ “Курчатовский институт”–ЦНИИ КМ “Прометей”.

**Результаты исследований и их анализ.** В настоящее время в доступной литературе наиболее распространенным является способ получения изделий из карбида кремния посредством реакционного спекания [11]. Результат достигается смешиванием порошка карбида кремния с углеродным компонентом. Полученный порошок пластифицируется временным связующим на основе бакелита или декстрина, затем подвергается прессованию. Пропитка прессованных заготовок кремнием проводится в среде его расплава и паров при температурах 1850–2050°C и атмосферном давлении в среде аргона или в вакууме при температуре 1500–1600°C. Побочным эффектом является трудоемкость финишного процесса, связанная с механической обработкой спеченных высокотвердых заготовок дорогостоящим алмазным инструментом при формировании изделий сложной геометрической формы.



Рис. 4. Высокотемпературная печь для получения конструкционной керамики.

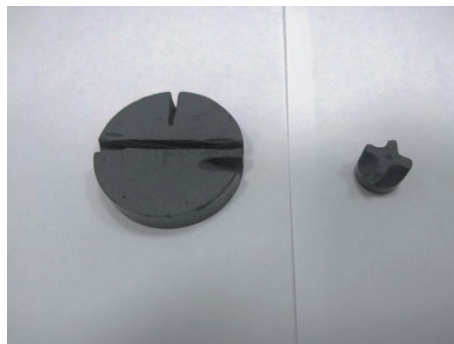
В трудах американских ученых [12] проблема механической обработки частично решена, предлагается прессованную углеродсодержащую заготовку на основе карбида кремния предварительно компактировать спеканием в инертной атмосфере при  $1900^{\circ}\text{C}$ . Затем спеченная заготовка подвергается механической обработке до нужной геометрической формы с последующим реакционным спеканием при температуре  $2000^{\circ}\text{C}$  в контакте с расплавленным кремнием.

В последние годы широкое распространение получил инновационный способ получения деталей сложной геометрической формы из композиционного материала, основанный на взаимодействии расплава кремния с углеродом, находящимся в заранее скомпонованной заготовке определенного состава и пористости [13]. В результате происходит существенное понижение прочностных свойств формируемых керамических изделий, вызванное наличием в керамических материалах избыточного количества углеродного компонента, а также отсутствием первичного карбида кремния в исходной заготовке.

В настоящей статье предложен перспективный синтез конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния для изготовления изделий сложной геометрической формы, обладающих высокой стойкостью к износу и твердостью.

Экспериментально установлено, что для наилучшей упаковки частиц карбида кремния для прессования требуется использовать порошки карбида кремния с крупным размером зерна порядка  $35\text{--}45\text{ мкм}$  и мелким размером зерна порядка  $3\text{--}10\text{ мкм}$  в соотношении  $3 : 1$  по массе. Перемешивание порошков осуществляют без помола в смесителе барабанного типа. Во избежание формирования частиц осколочной формы перемешивание проводят не более 10 часов с использованием не более 80% масс. корундовых мелющих тел.

Керамический порошок с крупным и мелким размером частиц карбида кремния подвергает плакированию с расчетным количеством сажи порядка  $10\text{--}20\%$  масс. с использованием перемешивания в чашевом вибрационном истирателе. Экспериментально установлено, что осуществление перемешивания менее пятнадцати мин приводит к наличию скоплений углеродных компонентов в смеси карбидокремниевых частиц. Осуществление перемешивания в течение  $15\text{--}30$  минут приводит к равномер-



**Рис. 5.** Механическая обработка керамических заготовок (бор-фрезой) с помощью гравера до проведения спекания.

ному распределению (намазыванию) углеродных частиц по объему шихты. Осуществление перемешивания свыше тридцати минут не приводит к качественному улучшению плакирования.

Плакированный композиционный порошок на основе карбида кремния пластифицируют органическим связующим, в качестве которого выступает водный раствор полиэтиленгликоля с содержанием органического компонента в количестве 8–12% масс. Введение менее 8% масс органического связующего приводит к недостаточной прочности и пластичности прессованной заготовки для осуществления механической обработки металлическим инструментом. Введение более 12% масс. органического связующего приводит к образованию спеченного керамического материала с пористостью более 1% об.

Пластифицированная шихта подвергается гранулированию через сито 200 мкм и прессованию гранул. Установлено, что наиболее плотная упаковка керамических частиц карбида кремния обеспечивается давлением порядка 100–130 МПа. При задании давления вне пределов диапазона в прессованной заготовке по всему объему обнаруживаются дефекты в виде расслоений, трещин, пор, связанных с распрессовкой или перепрессовкой.

Для удаления воды прессованные заготовки подвергают сушке в сушильном шкафу на воздухе при температуре 130°C в течение 180 минут.

Эксперимент показывает, что высушенная прессованная заготовка обладает необходимой прочностью и пластичностью для обработки металлическим ручным и автоматизированным инструментом. При необходимости из нее получают заготовку сложной геометрической формы. На рис. 5 продемонстрирован общий вид керамических заготовок, подвергнутых механической обработке бор-фрезой с помощью гравера.

Полученную заготовку устанавливают на подложку из гексагонального нитрида бора и обсыпают высокочистым кремнием в расчетном количестве 70–90% от массы заготовки. Недостаток кремния приводит к образованию избыточного углерода в спеченном материале. Избыток кремния оплавляется на поверхности спеченного материала. Оплавленный кремний в процессе реакции силицирования стекает на подложку из гексагонального нитрида бора и не реагирует с ним, впоследствии диффундируя по поровым каналам в заготовку.

Спекание осуществляется в вакууме при температуре 1500°C в течение 20–30 минут со скоростью нагрева 200°C в час. Для графитизации временной органической связи осуществляется выдержка спекаемого изделия при температуре 900°C в течение одного часа. Реакция силицирования сопровождается формированием из расчетных коли-

**Таблица 1.** Основные характеристики керамических материалов

Свойства карбида кремния	Значение
Радиационная стойкость	да
Микротвердость, ГПа	30–33
Коэффициент теплопроводности, Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	90–130
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3.0–3.1
Открытая пористость, %	не более 0.01
Предел прочности на изгиб, МПа	310–390
Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	2–5
Присутствие остаточного кремния в материале, %	10–20

ществ сажи и кремния вторичного карбида кремния, который заполняет поры спекаемого материала. Избыток кремния убирается с поверхности изделия пескоструйной или механической обработкой.

Формируемые высокотвердые керамические изделия сложной геометрической формы в зависимости от варьирования технологических режимов синтеза обладают функциональными характеристиками, представленными в табл. 1.

Сравнивая жидкофазно-спеченные, горячепрессованные, карбидокремниевые, спеченные нитридокремниевые материалы с реакционно-спеченными SiC-материалами можно отметить высокий уровень механических свойств последних, в сочетании с более экономичной технологией производства, что определяет широкий спектр их производства: узлы трения (подшипники скольжения, детали пар трения), лопатки ГТД, сопла для пескоструйной обработки, абразивоустойчивые, коррозионностойкие изделия [14–20].

**Заключение.** В настоящей статье разработан перспективный способ получения конструкционного керамического материала на основе карбида кремния для изделий сложной геометрии, которые можно применить в машиностроении, морской и авиационной технике.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Q.-W., Zhu L.-H. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400°C // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 14–15. P. 1732.
2. Clijsters S., Liu K., Reynaerts D., Lauwers B. EDM technology and strategy development for the manufacturing of complex parts in SiSiC // J. of Materials Processing Technology. 2010. V. 210. № 4. P. 631.
3. Sangsuwan P., Orejas J.A., Gatica J.E., Tewari S.N., Singh N. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration // Industrial & engineering chemistry research. 2001. V. 40. № 23. P. 5191.
4. Wang Y.-X., Tan Sh.-H., Jiang D.-L. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si // Ceramics international. 2004. V. 30. № 3. P. 435.
5. Параносенков В.П., Чикина А.А., Андреев М.А. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 37.
6. Параносенков В.П., Чикина А.А., Шкарупа И.Л. Самосвязанный карбид кремния ОТМ–923 // Огнеупоры и Техническая Керамика. 2004. № 2. С. 23.

7. *Гаршин А.П., Чулкин С.Г.* Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства // СПб.: Изд. Политехнического университета, 2006. 84 с.
8. *Perevislov S.N.* Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. V. 60. № 3. P. 168.
9. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Kim K.A., Frolova M.G., Kargin Y.F., Titov D.D., Tomkovich M.V., Melnikova I.S.* Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives // *Glass and Ceramics*. 2019. V. 75. № 9–10. P. 400.
10. *Frolova M.G., Leonov A.V., Kargin Y.F., Lysenkov A.S., Titov D.D., Petrakova N.V., Kononov A.A., Sevostyanov M.A., Perevislov S.N., Melnikova I.S.* Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018. V. 9. № 4. P. 675.
11. *Гнеусин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
12. Патент США № 4019913, МПК C04B 35/56.
13. *Shikunov S.L., Kurlov V.N.* SiC-Based Composite Materials Obtained by Siliconizing Carbon Matrices. *Technical Physics*, 2017. V. 62 (12). P. 1869.
14. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V.* Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. № 2. P. 220.
15. *Lysenkov A.S., Kim K.A., Titov D.D., Frolova M.G., Kargin Y.F., Petrakova N.V., Leonov A.V., Perevislov S.N., Tomkovich M.V., Melnikova I.S.* Composite material Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC with calcium aluminate additive // *J. of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2018. V. 1134. № 1. P. 012036.
16. *Perevislov S.N., Shcherbak P.V., Tomkovich M.V.* Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. V. 59. № 2. P. 179.
17. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Omkovich M.V., Nesmelov D.D., Markov M.A.* Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2019. V. 525. № 1. P. 012074.
18. *Markov M.A., Perevislov S.N., Krasikov A.V., Gerashchenkov D.A., Bykova A.D., Fedoseev M.L.* Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. T. 91. № 4. P. 543.
19. *Markov M.A., Krasikov A.V., Bykova A.D., Staritsyn M.V., Ordan'yan S.S., Vikhman S.V., Perevislov S.N.* Preparation of MoSi<sub>2</sub>–SiC–ZrB<sub>2</sub> structural ceramics by free sintering // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. V. 60. № 4. P. 385.
20. *Perevislov S.N., Afanaseva L.E., Baklanova N.I.* Mechanical properties of SiC-fiber-reinforced reaction-bonded silicon carbide // *Inorganic Materials*. 2020. V. 56. № 4. P. 425.