

Д. т. н. **В. Н. Анциферов**, к. т. н. **В. Г. Гилев** (✉)

Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
г. Пермь, Россия

УДК 666.762.93:621.762

КОНСОЛИДАЦИЯ ШЛИКЕРНЫХ ТОНКОСТЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТИКСОТРОПНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО РСНК

Рассмотрены особенности получения высокопористых заготовок из кремния теплым формованием элементов, полученных резанием отливок из термопластичного шликера на основе кремния с добавкой нитрида кремния плазмохимического синтеза и соответствующих высокопористых нитридкремниевых материалов. А также методы, с помощью которых отформованным заготовкам или спеченным изделиям может быть придана дополнительная канальная пористость для увеличения проницаемости. Предполагается применение материала в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива, способных выдерживать экстремальные ситуации.

Ключевые слова: *реакционно-спеченный нитрид кремния, РСНК, пористость, термопластичный шликер, тиксотропия.*

Материалы на основе реакционно-спеченного нитрида кремния (РСНК) в широком диапазоне пористости обладают высокой стойкостью к термоудару и термоциклированию, к окислению до температур как минимум 700–800 °С, способны выдерживать экстремальные ситуации. Такие материалы могут рассматриваться в качестве перспективных для применения в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива.

Большинство материалов на основе нитрида кремния, получаемых по известным технологиям, не характеризуются достаточно равномерными пористостью и проницаемостью, необходимыми для указанного применения, поэтому в настоящее время для этой цели используются высокопористые ячеистые материалы на основе металлических жаростойких материалов (ВПЯМ) типа хромалей. Но традиционные металлические ВПЯМ строятся из элементов типа полых тонкостенных трубок, поэтому их ресурс в окислительной среде ограничен. Нами предпринята попытка получить керамический высокопористый материал на основе РСНК, способный в перспективе конкурировать с ВПЯМ типа хромалей.

В настоящей работе рассматриваются методы получения высокопористых заготовок из кремния и соответствующих материалов на основе РСНК, а также методы, с помощью которых отформован-

ным заготовкам или спеченным изделиям может быть придана дополнительная канальная пористость для увеличения проницаемости.

Технологиям получения пористых керамических материалов на основе нитрида кремния посвящено много работ [1–10]. Применяют карботермическое восстановление оксида кремния и одновременное азотирование [1, 2], спекание при пониженных температурах порошков Si_3N_4 , спекание с выгорающими добавками, частичное горячее прессование [3, 6, 8, 9], экструзию с органическими связками [4], золь-гель методы [5], литье и замораживание водных суспензий (freeze-casting) [7], спекание гранул на основе порошка Si, полученных распылительной сушкой [10]. В более ранних работах для достижения высокопористого состояния использовали методы вспучивания суспензий или введения керамических порошков в готовую органическую пену, метод нанесения суспензии на ячеистую пенополиуретановую подложку с последующей деструкцией подложки [11].

Нами предложен метод регулирования пористости нитридкремниевых материалов путем консолидации шликерных тонкостенных элементов из термопластичного шликера на основе кремния со специальными добавками [12–21], что возможно, если шликер в разогретом состоянии представляет собой тиксотропную дисперсную систему. Роль специальных добавок заключается в повышении тиксотропных свойств шликера. Были опробованы различные дисперсные порошки: кремний, оксид кремния, нитрид кремния плазмохимического синтеза (ПХС). Только порошок Si_3N_4 ПХС придавал термопластичному шликеру на основе порошка кремния со связкой



В. Г. Гилев

E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru

из парафина с 15 мас. % пчелиного воска ярко выраженные тиксотропные свойства (рис. 1) [13].

Реологические свойства шликера исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе «Реотест» с измерительным узлом цилиндрический цилиндр. Подробности методики приведены в статье [13]. Измерения проводили в диапазоне скоростей сдвига (угловых скоростей вращения внутреннего цилиндра) от 145,8 до 0,16 с⁻¹ и далее в обратном порядке. Кривые, полученные при уменьшении скорости сдвига, расположены ниже.

Как исходный материал для консолидации пористых заготовок использовали стружку, которую получали резанием на токарном станке охлажденных отливок из шликера (рис. 2). Технология формования высокопористых материалов из стружки дает возможность широкого варьирования пористости, размеров и формы пор. Кроме формования с использованием элементов из шликера в виде стружки возможны и другие пути получения изделий. Так, нами опробована возмож-

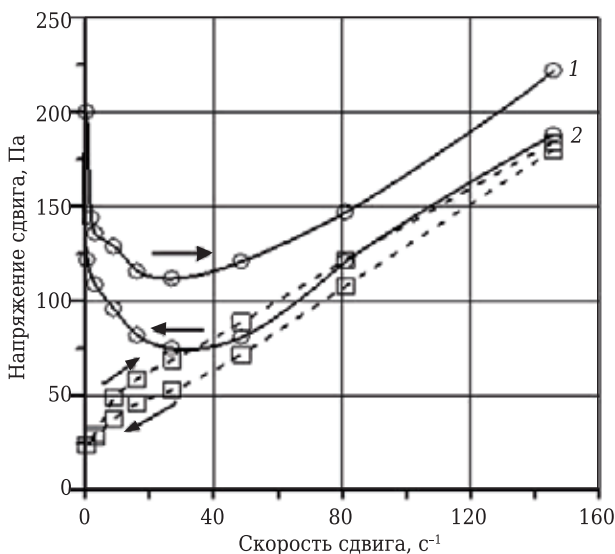


Рис. 1. Кривые течения кремниевого шликера № 4 при 70±5 °С: 1 (сплошные линии) — на первых стадиях перемешивания; 2 (пунктирные линии) — после длительного перемешивания. Стрелками показаны направления изменения скорости сдвига для каждой кривой



Рис. 2. Стружка из термопластичного шликера

ность формования пористых тел распылением (разливкой) шликера в виде нитей в переменных направлениях (рис. 3).

Наиболее простой способ получения материалов подобного типа — нагрев стружки в свободной засыпке. При этом наиболее полно сохраняется форма элементов стружки (рис. 4).

Первые попытки регулировать пористость формовок были предприняты с использованием формы в виде цилиндра из медного листа и нагретых стальных пуансонов. Форму и пуансоны изолировали от прессуемой стружки бумажными прокладками. Пористость изделий при этом была неоднородной (рис. 5). В центральной части формовок сохранялась высокая пористость, по краям образовывалась более плотная корочка с плавным переходом между ними.

Материал с однородной структурой из шликерной стружки был получен методом двухстороннего динамического нагрева с использованием цилиндрической формы из теплоизоляционного



Рис. 3. Технологическая схема получения пористых нитридкремневых материалов формованием элементов из термопластичного шликера



Рис. 4. Структура материала, полученного нагревом стружки, нарезанной на токарном станке из отливки, изготовленной из шликера на основе кремния, в свободно насыпанном состоянии

материала и нагретых пуансонов (рис. 6). Использовали форму из низкотеплопроводного материала, например бумаги, формовали металлическими пуансонами, нагретыми до 100–150 °С. В качестве пуансонов использовали подставку и груз (см. рис. 6), что обеспечивало постоянство давления в ходе всего цикла прессования. Результаты существенно зависели от условий нагрева, которые можно регулировать с помощью теплоизолирующих прокладок из нескольких слоев чертежной бумаги с двух сторон от прессуемой заготовки. Форму склеивали из 20–30 слоев плотной чертежной бумаги резиновым клеем, что обеспечивало необходимую жесткость и отсутствие коробления.

Использовали шликер на основе порошка кремния, полученного размолом кремния марки Кр0 или Кр1 (удельная поверхность $S_{уд} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$). Термопластичной связкой служила смесь парафина с 15 мас. % пчелиного воска в количестве 19 мас. % от массы шликера. В шликер дополнительно вводили специальную добавку для повышения его вязкоупругих свойств. В качестве такой добавки использовали высокодисперсный порошок нитрида кремния марки ПХС с $S_{уд} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$.

При увеличении содержания добавки вязкость и упругость шликера возрастают, в результате чего пористость материала может быть повышена до 80–90 %. При формовании материала использовали элементы толщиной 0,005–0,06 и шириной 1,5 мм. Первоначальная форма элементов толщиной 0,01–0,06 мм — витая в виде цилиндров или конусов диаметром 2–5 мм. Элементы толщиной 0,005 мм вследствие электризации при изготовлении под действием кулоновских сил распрямляются в прямолинейные пластинки длиной 10–15 мм.

Однородность распределения пористости материала обеспечивается при наличии горизонтального участка на кривой кинетики усадки в ходе прессования стружки из шликера (рис. 7).

Процессы, протекающие в ходе прессования стружки из термопластичного шликера, в первом приближении можно описать следующим образом. При контактировании с нагретыми пуансонами прилегающие к ним участки прессуемого тела разогреваются. По достижении ими температуры плавления связки дисперсные пластинчатые изогнутые элементы шликера деформируются под действием давления прессования и собственной силы тяжести и слипаются под влиянием капиллярных сил. Последний эффект обусловлен стремлением системы снизить свою потенциальную энергию за счет уменьшения площади и энергии поверхности элементов. Кроме того, пластинчатые элементы стремятся принять округлую форму под действием сил поверхностного натяжения.

Перечисленные процессы лимитируются вязкоупругими свойствами шликера. В ходе деформации элементов возрастают число и площадь меж

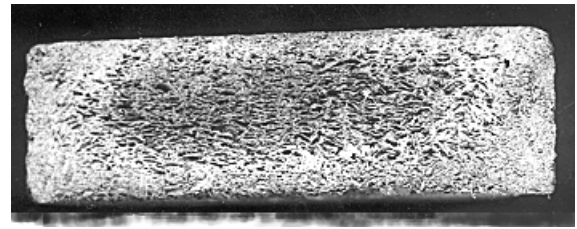


Рис. 5. Сечение изделия из пористого нитрида кремния, сформованного из шликерной стружки при равномерном всестороннем нагреве под грузом

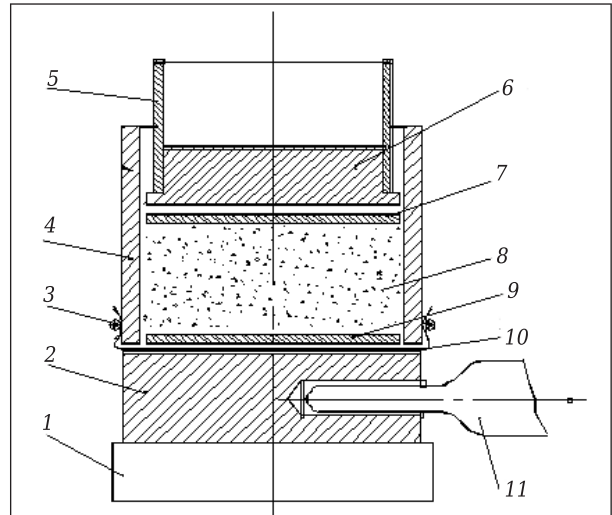


Рис. 6. Схема устройства для консолидации шликерной стружки двусторонним динамическим нагревом: 1 — электроплитка; 2 — металлическая подставка; 3 — хомут; 4 — стенка формы из низкотеплопроводного материала (бумаги); 5 — стабилизирующий цилиндр; 6 — металлический груз; 7, 9 — теплоизолирующие прокладки; 8 — прессуемая масса; 10 — дно формы; 11 — термометр

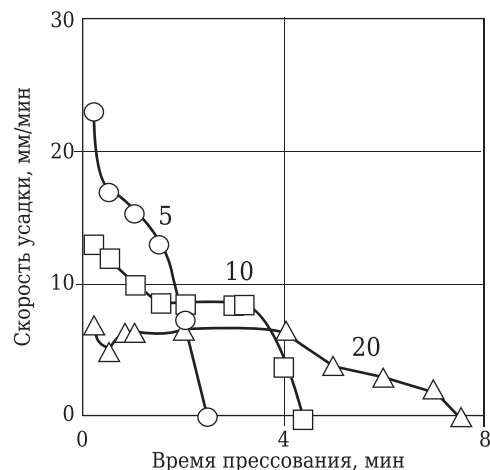


Рис. 7. Кинетика усадки по высоте в ходе прессования стружки из термопластичного шликера: давление прессования 5 кПа, температура пуансонов $150 \pm 3 \text{ °C}$, числа у кривых — количество слоев в теплоизолирующих прокладках

элементных контактов, в то время как действующие на элементы напряжения снижаются. При напряжении ниже уровня предельного напряжения сдвига термопластичного шликера процесс деформации (усадки) в слое, прилегающем к пуансону, прекращается. Далее разогрев и деформация происходят в более глубоких слоях. После прохождения фронта тепловой волны через всю прессовку процесс формования практически заканчивается, заметная усадка в дальнейшем не происходит.

Технология формования материала из шликерной стружки является развитием метода литья термопластичных шликеров [22, 23] и имеет с ним ряд общих моментов. В обоих случаях существует общая проблема сохранения приданной шликеру формы при повторном нагреве, поэтому важное значение имеют тиксотропия шликера, скорость нагрева и явления «структурирования охлаждением» и «выпотевания связки», рассмотренные в работе [23]. Отличия заключаются в том, что в пористой заготовке из элементов имеется множество внутренних полостей, служащих стоками для связки при ее выпотевании. Это укорачивает пути миграции связки при ее выпотевании по сравнению с имеющимися в отливках как минимум на один два порядка. Другое отличие состоит в том, что в рассматриваемой технологии деформация элементов из шликера, вообще говоря, желательна в каких-то ограниченных пределах, так как она обеспечивает регулирование пористости и структуры пор, формирование связей между элементами стружки.

На плотность полученных этим методом прессовок оказывают влияние давление прессования, условия нагрева (а именно число слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках), масса засыпки на единицу площади, толщина элементов стружки. Основное влияние на плотность прессовок оказывают состав и реологические свойства шликера, а также давление прессования. Однако влияние толщины элементов и условий нагрева в ходе прессования на плотность заготовок по величине эффекта сравнимо с влиянием основных факторов.

Материалы, полученные двухсторонним динамическим нагревом (нагретыми пуансонами),

Библиографический список

1. **Yang, Yuan Lu Jianfeng.** Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding / *Yuan Lu Jianfeng Yang, Weizhong Lu, Rongzhen Liu* [et al.] // *Materials and Manufacturing Processes*. — 2011. — № 26. — P. 855–861.
2. **Shan, Shao-Yun.** Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica / *Shao-Yun Shan, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 9. — P. 2594–2596.
3. **Diaz, Aranzazu.** Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes / *Aranzazu Diaz, Stuart Hampshire, Jian-Feng Yang* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 3. — P. 698–706.
4. **Jiang, Guang-Peng.** Extrusion of porous silicon nitride using different binders / *Guang-Peng Jiang, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* // *J. Ceram. Proces. Research*. — 2010. — Vol. 11, № 1. — P. 126–128.

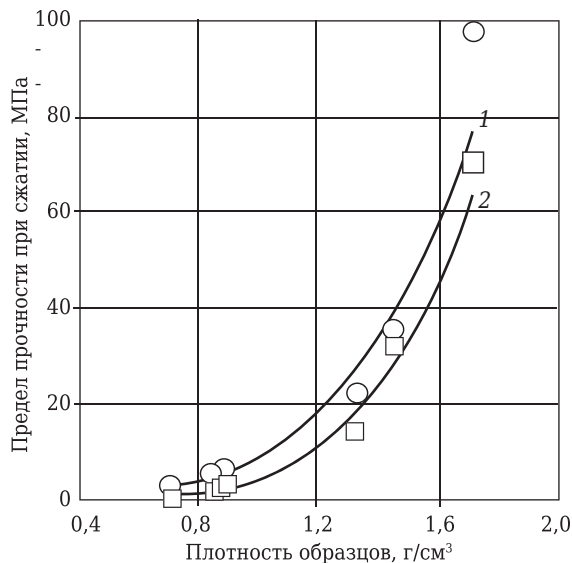


Рис. 8. Зависимость предела прочности при сжатии при 20 °С нитридокремниевых материалов из шликерной стружки от плотности: 1 — перпендикулярно оси прессования; 2 — параллельно оси прессования

имеют высокие механические свойства и термостойкость (рис. 8). Прочность растет с уменьшением толщины стружки.

Высокопористая нитридокремниевая керамика из шликерной стружки достаточно легко поддается обработке резанием обычным твердосплавным режущим инструментом: сверлится, обрабатывается на токарном станке, режется абразивными дисками. При резании удаляемый материал имеет вид чешуек или мелкой пыли.

Повысить проницаемость отформованных заготовок можно с помощью создания канальных пор методом локального нагрева инструментом типа спиц или в спеченном состоянии лазерным сверлением.

* * *

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках финансирования проектной части государственного задания № 11.1913.2014/К.

5. **Jia, Dechang.** Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration / *Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou* // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — 124. — P. 97–101.
6. **Yang, Jian-Feng.** Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb₂O₃ as sintering additive / *Jian-Feng Yang, Zhen-Yan Deng, Tatsuki Ohji* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 371–378.
7. **Xia, Yongfeng.** Microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared by freeze-casting / *Yongfeng Xia, Yu-Ping Zeng, Dongliang Jiang* // *Materials and Design*. — 2012. — Vol. 33. — P. 98–103.
8. **Park, Young-Jo.** Characterization of pore structures for porous sintered reaction-bonded silicon nitrides with varied pore-former content / *Young-Jo Park, In-Hyuck Song, Hai-Doo Kim* // *J. Korean Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 45, № 11. — P. 675–680.

9. **Park, Young-Jo.** Permeability enhancement in porous-sintered reaction-bonded silicon nitrides / *Young-Jo Park, Hai-Doo Kim, John W. Halloran* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2011. — Vol. 8, № 4. — P. 809–814.
10. **Park, Young-Jo.** The Characterization of porous sintered reaction-bonded silicon nitride ceramics fabricated by Si-Additive mixture granules / *Young-Jo Park, Boo-Won Park, Sae-Hoon Lee* [et al.] // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2011. — Vol. 8, № 6. — P. 1501–1508.
11. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. — М.: Металлургия, 1971. — 208 с.
12. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения пористых нитридокремниевых материалов из тонкостенных элементов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Порошковая металлургия. — 1991. — № 8. — С. 44–48.
13. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и силанов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 11. — С. 8–13.
14. **Анциферов, В. Н.** Прессование элементов из шликера для получения высокопористого РСНК / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. А. Шацев // Огнеупоры. — 1992. — № 1. — С. 13–15.
15. **Анциферов, В. Н.** Технология изготовления высокопористого нитрида кремния / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. — 1996. — № 2. — С. 9–16.
16. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитридокремниевых материалов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Огнеупоры. — 1988. — № 7. — С. 20–23.
17. **Antsiferov V. N.** Thermal stress resistance of a porous silicon nitride / V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, A. G. Lanin [et al.] // Ceramics International. — 1991. — Vol. 17, № 9. — P. 181–185.
18. **Анциферов, В. Н.** Термостойкость пористых нитридокремниевых материалов из тонкостенных элементов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Порошковая металлургия. — 1992. — № 11. — С. 66–71.
19. **Анциферов, В. Н.** Влияние отжига в вакууме и среде азота на структуру и прочность пористых нитридокремниевых материалов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Огнеупоры. — 1993. — № 4. — С. 6–8.
20. **Анциферов, В. Н.** Прочность и разрушение высокопористой нитридокремниевой керамики / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 1993. — № 6. — С. 116–119.
21. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитридокремниевых материалов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Огнеупоры. — 1988. — № 7. — С. 20–23.
22. **Добровольский, А. Г.** Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М.: Металлургия, 1977. — 240 с.
23. **Грибовский, П. О.** Керамические твердые схемы / П. О. Грибовский. — М.: Энергия, 1971. — 448 с. ■

Получено 15.12.14

© В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, 2015 г.

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), М. Р. Портной, к. т. н. **С. Ю. Федоров, Н. Р. Портной**
ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ КЕРАМИКИ ВОК71 В ВОДЕ

Приведены результаты экспериментального исследования процесса импульсного лазерного воздействия на поверхность оксидно-карбидной керамики при однокоординатной обработке в дистиллированной воде. Установлено, что технологическая среда оказывает существенное влияние на геометрические параметры единичного трека и морфологию новой поверхности. Полученные результаты позволяют осуществить выбор параметров лазерного воздействия с целью контролируемого микроструктурирования поверхности высокоплотной керамики.

Ключевые слова: высокоплотная керамика, импульсное лазерное излучение, трек, абляция, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] была проанализирована связь технологических режимов импульсного лазерного воздействия, осуществляемого на воздухе, с морфологией поверхности оксидно-карбидной керамики ВОК71. Для эффективного применения лазерного метода модификации поверхностного слоя мате-

риала необходимо также знать механизм взаимодействия лазерного излучения с поверхностью материалов в разных технологических средах [2–4].

Цель выполненного экспериментального исследования — изучить особенности воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность образцов из керамики ВОК71 в воде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная методика подробно рассмотрена в работе [1], поэтому далее изложены толь-

✉
В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru