

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

СИТНИКОВ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА СТОЙКИХ К ИОННОЙ ЭРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ РАЗРЯДНЫХ КАМЕР  
ЭЛЕКТРОРАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

Специальность 05.07.05

«Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки  
летательных аппаратов»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н, профессор  
Рабинский Лев Наумович

МОСКВА - 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
<b>1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМАТИКЕ ИССЛЕДОВАНИЙ. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КЕРАМИКИ, УСТОЙЧИВОЙ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ЭРОЗИИ</b> <b>11</b>	
1.1 Устойчивость керамических материалов к воздействию плазмы..	11
1.2 Создание устойчивых к ионному распылению материалов .....	19
1.3 Поиск оптимальной технологии для получения композиционной керамики на основе нитрида кремния, стойкой к ионной эрозии.....	22
1.3.1 Разработка оптимальных критериев выбора технологии для получения композиционной керамики на основе нитрида кремния, стойкой к ионной эрозии.....	22
1.3.2 Методы формовки деталей ЭРД из порошков поликристаллического кремния .....	24
1.3.3 Методы спекания изделий из керамических материалов на основе нитрида кремния .....	28
1.4 Научно-технические задачи, решаемые в работе .....	29
<b>2 ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	<b>29</b>
2.1 Методика получения образцов .....	29
2.1.1 Азотирование смеси бора и нитрида бора .....	31
2.1.2 Азотирование смеси бора и кремния .....	31
2.1.3 Азотирование смеси нитрида бора и кремния .....	32
2.2 Сравнение распыляемости керамик, содержащих BN, при воздействии ионов Ar <sup>+</sup> и Хе <sup>+</sup> .....	32
2.3 Результаты структурно-фазовых исследований полученных керамических материалов системы BN-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	41
2.3.1 Результаты рентгенофазового анализа.....	41
2.3.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) .....	44
2.4 Электрофизические измерения керамических материалов системы BN – Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	52
<b>3 РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ЭРД ИЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, СТОЙКОЙ К ИОННОЙ ЭРОЗИИ</b> .....	<b>62</b>
3.1 Разработка технологической линии для опытного производства заготовок по методу горячего литья керамики .....	62
3.2 Разработка установки трехмерного моделирования методом послойного наплавления.....	69
3.2.1 Разработка и изготовление установки.....	69
3.2.2 Технические особенности работы установки.....	75

3.3	РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ТРЕХМЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ВПРЫСКА СВЯЗУЮЩЕГО .....	76
3.3.1	<i>Разработка и изготовление установки.....</i>	76
3.3.2	<i>Технические особенности работы установки.....</i>	78
3.4	РАЗРАБОТКА СХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕГО ЛИТЬЯ КЕРАМИКИ И ТРЕХМЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ.....	78
3.4.1	<i>Разработка требований к исходному порошку кремния для формовки заготовок.....</i>	78
3.4.2	<i>Определение состава технологической термопластичной связки ....</i>	86
3.4.3	<i>Изучение влияния засыпки на температуру и скорость удаления технологической связки из заготовок. Разработка методов контроля адсорбционных свойств засыпки. ....</i>	87
3.4.4	<i>Разработка температурно-временного режима удаления технологической связки .....</i>	91
3.5	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ТРЕХМЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДАМИ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ И ВПРЫСКА СВЯЗУЮЩЕГО .....	99
3.5.1	<i>Разработка программного обеспечения для применения в трехмерном моделировании .....</i>	99
3.5.2	<i>Методика оценки образцов при разработке технологических режимов трехмерного моделирования методами послойного наплавления и впрыска связующего .....</i>	103
3.5.3	<i>Разработка технологического процесса трехмерного моделирования по методу послойного наплавления.....</i>	104
3.5.4	<i>Разработка технологического процесса трехмерного моделирования по методу впрыска связующего .....</i>	106
3.6	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ ЗАГОТОВОК, ОТФОРМОВАННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ГОРЯЧЕГО ЛИТЬЯ И ТРЕХМЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ .....	111
3.6.1	<i>Математическое моделирование температурного и газового режимов при реакционном спекании.....</i>	111
3.6.2	<i>Методика проведения и результаты экспериментальных работ по отладке температурного и газового режимов при реакционном спекании</i>	123
<b>4</b>	<b>ПРОВЕРКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>131</b>
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>141</b>
	<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>142</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>143</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>151</b>

## **Введение**

Работа посвящена исследованию и разработке технологического процесса изготовления керамических материалов для деталей и узлов двигателей космических летательных аппаратов из конструкционной керамики на основе нитрида кремния, а также оптимизации свойств этого материала для указанного применения. Разрабатываемый технологический процесс базируется на технологиях, совмещающих формовку горячим литьем керамики или трехмерным послойным синтезом с последующим реакционным спеканием в атмосфере азота низкого давления [1-8]. Использование этих технологий позволяет получить керамические материалы на основе нитрида кремния с высоким содержанием наполнителя (например, корунда или гексагонального нитрида бора) устойчивого к ионной и ионно-плазменной эрозии, при температуре синтеза не выше 1673 К с давлением в печи не выше 0,15 МПа.

В настоящей работе предложена методика поиска материалов с низкой распыляемостью потоками ионов, согласно которой выбраны композиционные керамические материалы с нитридкремневой связкой. При изучении распыляемости полученных материалов в условиях ионно-плазменной эрозии автором отмечалось [9], что свойства материалов в условиях воздействия ионизированных частиц невозможно рассматривать, используя только законы термодинамики. Материалы, работающие в условиях катодного распыления, следует рассматривать с использованием моделей квазихимических реакций. Применительно к системам, содержащим кремний, кислород, азот, бор, этот подход может быть формализован введением представления о заряженных комплексах. Заряженный комплекс [10, 11] — это группа атомов, которые при образовании отдельного иона с соответствующим знаком способны благодаря стабильной электронной конфигурации существовать в газообразном состоянии. Возможность образования и стабильность заряженного комплекса можно предсказать с помощью метода молекулярных орбиталей, а термодинамические данные о некоторых стабильных ионах найти в справочных таблицах. Образование на поверхности раздела фаз твердое тело — вакуум таких положительно заряженных ионов возможно является еще одним фактором, оказывающим существенное влияние на унос материала с поверхности в условиях ионно-плазменной эрозии.

## **Актуальность темы исследования**

Преимущества электроракетных двигателей (ЭРД) перед другими тяговыми системами становятся все более весомыми с увеличением срока активного существования космических аппаратов. В конструкции большинства перспективных ЭРД используются детали из керамических материалов, определяющие основные параметры двигателей [12, 14]. Это керамические композиции с высокими диэлектрическими свойствами и, устойчивые к ионно-плазменному распылению. В ряде случаев, например, в стационарном плазменном двигателе главным фактором, ограничивающим его ресурс, является именно стойкость керамического узла к распылению. При разработке перспективных ЭРД керамические детали требуют значительных временных затрат на отладку производства каждого нового изделия, снижая возможности конструктора быстро вносить изменения в конструкцию разрабатываемого двигателя и проверять их эффективность на практике. Техническая

керамика на основе нитрида кремния давно и успешно конкурирует с металлическими сплавами, оксидными керамиками и другими материалами во многих областях техники, обладая такими ценными свойствами, как высокая твердость, термо- и химическая стойкость, электроизоляционные свойства, малая зависимость механических свойств от температуры и т.п. Сочетание этих свойств позволяет ожидать широкое применение этого материала для изготовления деталей различных ионных и плазменных устройств, в том числе и ЭРД. Используемые до этого материалы и технологии получения керамических изделий из них малоприспособны для оперативного получения узлов ЭРД по причине значительных затрат времени и средств на изготовление технологической оснастки, использования дорогостоящего оборудования, что значительно снижает эффективность исследовательской работы при разработке новых двигательных установок для космических летательных аппаратов.

**Целью работы является** разработка керамического материала, стойкого к ионно-плазменной эрозии, и технологического процесса быстрого изготовления функциональных прототипов основных керамических деталей (разрядных камер) электроракетных двигателей.

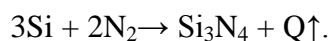
**Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:**

1. Проведены теоретические и экспериментальные исследования распыляемости образцов из керамических материалов на основе нитрида кремния в условиях ионно-плазменной эрозии и изучены их электрофизические свойства;
2. Разработаны технологические процессы формования заготовок деталей ЭРД из поликристаллического кремния с различными неорганическими наполнителями:
  - методом горячего литья керамики;
  - трехмерным моделированием по методу послойного наплавления (FDM);
  - трехмерным моделированием по методу послойного впрыска связующего (Binder Jetting);
3. Разработано оборудование для получения изделий сложной геометрической формы из керамических материалов в соответствии с предлагаемыми технологическими процессами;
4. Разработан технологический процесс реакционного спекания отформованных заготовок. Проведен параметрический анализ влияния режимов процесса на механические свойства получаемых изделий;
5. Проведены комплексные исследования структуры, фазового состава, механических, электрофизических и эксплуатационных свойств керамических материалов, изготовленных по разработанным технологиям.

### **Научная новизна**

- 1 Научно обоснован подход к изготовлению разрядных камер электроракетных двигателей из керамических материалов на основе нитрида кремния. Подход опирается на одностадийную технологию реакционного спекания в среде азота заготовок, предварительно отформованных одним из методов трехмерного моделирования (методом наплаваемого слоя (FDM) или методом впрыска связующего (Binder Jetting)) или классическим методом горячего литья.

- 2 Установлены закономерности процесса ионно-плазменного распыления керамических материалов на основе BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Показано, что фазы BN гексагональной модификации и α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> тригональной модификации устойчивы к распылению ионами Ar<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup>, фаза β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> гексагональной модификации подвержена интенсивному распылению. Общая деградация структуры материалов системы BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> происходит в результате распыления матрицы на основе β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и последующего выкрашивания одиночных частиц BN и α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, утративших связь с основной массой керамики.
- 3 Установлены закономерности влияния параметров технологического процесса реакционного спекания в среде азота отформованных заготовок на механические свойства изделий. В частности, увеличение темпов нагрева до 100 град/час в диапазоне температур от 473 К до 1443 К процесса приводит к возникновению напряжений в объеме получаемых изделий, а увеличение темпов нагрева до 300 град/час в диапазоне температур от 1443 К до 1673 К приводит к повышению пористости изделий в результате потери исходного кремния за счет его частичного выплавления, связанного с высокой экзотермичностью реакции



Научная новизна материаловедческих, технических и конструкторских решений защищена двумя заявками на изобретения РФ (заявка на патент РФ № 2016143185 от 03.11.2016 г., заявка на патент № 2017108155 от 13.03.2017 г.).

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Достигнуто повышение эксплуатационных характеристик керамических материалов и изделий из них в условиях ионно-плазменной эрозии путем выбора оптимальных видов и концентраций наполнителей в матрицу из нитрида кремния. В частности, наиболее эффективно себя показала керамика системы BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с весовым содержанием нитрида бора на уровне 50-90 вес.%.
  2. Разработаны технологические процессы формования заготовок деталей ЭРД из поликристаллического кремния с добавками необходимых неорганических наполнителей (BN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC и др.):
    - по методу горячего литья керамики. Спроектирован и изготовлен участок для получения заготовок методом заливки термопластичного шликера с содержанием парафинов на уровне 12 – 30 вес.% под давлением 0,5 – 0,6 МПа и при температуре 343 – 363 К в металлические формы. Метод позволяет получать заготовки с точностью не ниже 0,01 мм;
    - путем трехмерного моделирования по методу послойного наплавления (FDM). Спроектирована и изготовлена установка для получения заготовок методом послойного нанесения термопластичного шликера с содержанием парафинов на уровне 12 – 30 вес.% под давлением 0,10 – 0,15 МПа и при температуре 343 – 363 К на платформу, программно перемещаемую по осям X, Y и Z. Метод позволяет получать заготовки с точностью не ниже 0,2 мм. Скорость роста заготовки составляет не менее 0,5 мм/час.
    - путем трехмерного моделирования по методу послойного впрыска связующего (Binder Jetting). Спроектирована и изготовлена установка для получения

заготовок методом послойного нанесения исходного порошка с содержанием эпоксидных диановых смол (например, ЭД-20) на уровне 12 – 20 вес.% с последующим ультразвуковым уплотнением порошка и нанесением на его поверхность связующего (отвердителя) по программно заданной траектории. Метод позволяет получать заготовки с точностью не ниже 0,2 мм. Скорость роста заготовки составляет не менее 0,5 мм/час.

3. Впервые предложен способ повышения плотности заготовок, формирующихся трехмерным моделированием методом впрыска связующего (Binder Jetting). Способ заключается в использовании послойного уплотнения исходного порошка методом его подпрессовки с незначительным давлением (до 0,25 МПа) при помощи пуансона перед каждым нанесением связующего. Активация уплотнения обеспечивается продольными ультразвуковыми колебаниями, возбуждаемыми в пуансоне пьезоэлектрическим излучателем. Применение ультразвукового уплотнения порошка позволяет более чем в 2 раза повышать прочность на изгиб моделируемых изделий.
4. Разработан технологический процесс реакционного спекания заготовок из поликристаллического кремния с добавками необходимых неорганических наполнителей, отформованных методом горячего литья керамики или методами трехмерного моделирования. Реакционное спекание осуществляется в герметизированной печи при максимальной температуре спекания ниже 1673 К в среде технического азота с низким (до 0,15 МПа) его давлением. В результате открывается возможность получения деталей ЭРД из керамики на основе нитрида кремния с высокими механическими и диэлектрическими свойствами, стойкой к термическим ударам, высокотемпературному окислению и ионно-плазменной эрозии.
5. Решения, реализованные в изделиях из керамических материалов на основе нитрида кремния и способах их изготовления, соответствуют критериям мировой новизны, патентоспособны, в настоящее время защищены двумя заявками на изобретение РФ и могут быть рекомендованы для внедрения в узлы и агрегаты ракетно-космической техники, в том числе для получения газоразрядных камер ЭРД.

Технические значения, реализованные в изделиях из керамических материалов на основе нитрида кремния и способах их изготовления, соответствуют критериям мировой новизны, патентоспособны, в настоящее время защищены двумя заявками на изобретение РФ и могут быть рекомендованы для внедрения в узлы и агрегаты ракетно-космической техники, в том числе газоразрядные камеры ионных двигателей.

### **Методология и методы исследования**

В работе задействованы экспериментальные и теоретические методики. При экспериментальных исследованиях использовались современные методы регистрации параметров и математической статистики для обработки результатов. Теоретические исследования по анализу процессов ионно-плазменной эрозии керамических материалов высокочастотного разряда проводились на основе общеизвестных положений теорий магнитной гидродинамики и электродинамики. Для оценки устойчивости керамических материалов к воздействию плазмы обосновано применение способа приближенного анализа электронного строения материи: метод молекулярных орбиталей.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Подход по изготовлению разрядных камер ЭРД из керамических материалов на основе нитрида кремния, опирающийся на одностадийную технологию реакционного спекания в среде азота заготовок, предварительно отформованных одним из методов трехмерного моделирования (методом наплавляемого слоя (FDM) или методом впрыска связующего (BinderJetting)) или классическим методом горячего литья. Закономерности процесса ионно-плазменного распыления керамических материалов
2. Комплексные технологии и оборудование для оперативного получения изделий сложной геометрической формы, в частности деталей ЭРД, из керамических материалов на основе нитрида кремния, стойких к термическим ударам и высокотемпературному окислению, работоспособных при температурах до 1773 К, в том числе в условиях взаимодействия с потоками ионов  $Ag^+$ ,  $He^+$ . Технологии представляют собой симбиоз формовки заготовок из поликристаллического кремния с добавками необходимых неорганических наполнителей (BN,  $Al_2O_3$ , SiC и др.) методами горячего литья или трехмерного моделирования с последующим реакционным спеканием в среде азота при невысоком (0,15 МПа) давлении и температуре до 1673К (выбор метода формовки осуществляется в зависимости от сложности геометрической формы, габаритов и количества необходимых изделий).
3. Способ повышения плотности заготовок, формирующихся трехмерным моделированием методом впрыска связующего (Binder Jetting), заключающийся в использовании послойного уплотнения исходного порошка методом его подпрессовки с незначительным давлением (до 0,26 МПа) при помощи ультразвукового пуансона перед каждым нанесением связующего.
4. Температурно-временной и газовой режимы реакционного спекания в среде азота отформованных заготовок, а также закономерности влияния параметров процесса на механические свойства получаемых изделий.
5. Результаты комплексного исследования структуры, фазового состава, механических, электрофизических и эксплуатационных свойств керамических материалов, изготовленных по разработанным технологиям.

### **Достоверность результатов проведенных исследований**

подтверждается тем, что экспериментальные исследования выполнялись на сертифицированном оборудовании с применением современных методик сбора и обработки данных. Полученные результаты сопоставлялись с данными независимых исследователей. Численное моделирование температурного и газового режимов процесса реакционного спекания кремния в азоте верифицировано по результатам экспериментальных исследований.

### **Личный вклад соискателя**

Непосредственно автором выполнены следующие виды научно-исследовательских работ:

- Разработано семейство керамических композиционных материалов на основе нитрида кремния, обладающих повышенной стойкостью к ионно-плазменному распылению и



- проведен полный объем экспериментальных исследований с последующей обработкой и обобщением полученных данных с целью научного обоснования применения этой керамики для изготовления деталей ЭРД;
- Доработана установка ФКЛ 100 для формовки заготовок керамических деталей методом горячего литья керамики. Получаемые детали ЭРД имеют габариты до 180 x 140 x 340 мм (ДхШхВ), стенку до 12 мм и точность размеров до 0,01 мм;
  - Разработана установка трехмерного моделирования и технология получения на ней заготовок методом послойного наплавления (FDM). Получаемые детали ЭРД имеют габариты до 140 x 140 x 140 мм (ДхШхВ), стенку до 12 мм и точность размеров до 0,2 мм;
  - Разработана установка трехмерного моделирования и технология получения на ней заготовок по методу впрыска связующего (Binder Jetting). Получаемые детали ЭРД имеют габариты до 140 x 140 x 140 мм (ДхШхВ), стенку до 12 мм и точность размеров до 0,2 мм;
  - Доработана вакуумная печь СНВЭ-1.3.1/16-3 для проведения в ней реакционного спекания и отработаны температурные и газовые режимы этого процесса в среде чистого азота с давлением до 0,15 МПа и температурой до 1673 К.

### **Апробация результатов**

Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в научных журналах [15–18], докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах, конференциях и семинарах:

- Межотраслевая научно-практическая конференция «Проблемы создания новых материалов для авиакосмической отрасли в XXI веке» // Москва, ФГУП ВИАМ – 2002 г.;
- Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Ion-Surface Interactions) // Звенигород, 2003 г.;
- Международный симпозиум «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» // Москва – 2002, 2003, 2007 и 2017 гг.;
- Всероссийская научно-техническая конференция «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» // Волгоград -2009;
- Международная конференция «Авиация и космонавтика – 2012» // Москва – 2012 г.;
- Международный научный семинар «Динамическое деформирование и контактное взаимодействие тонкостенных конструкций при воздействии полей различной физической природы» // Москва – 2016 г.;
- Международная конференция огнеупорщиков и металлургов // Москва, НИТУ «МИСиС»–2017 г.;
- Научные семинары кафедр «Технология конструкционных материалов», «Материаловедение», «Авиационно-космическая теплотехника», «Электроракетные двигатели и энергетические установки» Московского авиационного института (национального исследовательского университета).

## **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 150 машинописных страницах, содержит 93 рисунков, 19 таблиц, список литературы включает в себя 124 наименования.

## **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая значимость, приведены научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** обсуждаются современные тенденции в выборе керамического материала для диэлектрических деталей электроракетных двигателей, предложено применение для этих целей семейства керамических материалов на связке из нитрида кремния, выработаны подходы к организации поиска технологий для оперативного получения изделий из таких керамик.

**Вторая глава** работы посвящена экспериментальному исследованию по получению натуральных образцов разрабатываемых керамик на основе нитрида кремния и изучению их физических свойств, характеризующих их как материалы для применения в ЭРД. Представлены результаты экспериментальных исследований, в результате которых подтверждена возможность применения керамики системы BN – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и др. в качестве материала для диэлектрических деталей ЭРД.

**Третья глава** диссертации посвящена описанию разработки и изготовления технологического оборудования, а также отладки технологических режимов для получения на нем керамических деталей ЭРД. Описаны технологии и режимы для: формовки керамических заготовок горячим литьем керамики, трехмерным моделированием методами наплавляемого слоя и впрыска связующего, а также реакционного спекания в азоте отформованных заготовок

**В четвертой главе** приведены результаты экспериментальной работы по проверке эксплуатационных свойств разработанных материалов. Для чего произведены сравнительные испытания деталей из керамики на основе нитрида кремния в составе моделей стационарного плазменного и высокочастотного ионного двигателей. Испытания показали, что Замена традиционно применяемых в таких узлах керамических материалов на разработанные позволяет более чем в три раза снизить затраты на изготовление и в два раза снизить сроки на их разработку при эквивалентных или даже лучших эксплуатационных свойствах

**Заключение** содержит основные результаты и выводы диссертационной работы.

# **1 Обзор литературы по тематике исследований. Выбор материалов и технологии для создания керамики, устойчивой к воздействию ионно-плазменной эрозии**

Преимущества электроракетных двигателей (ЭРД) перед другими тяговыми системами становятся все более весомыми с увеличением срока активного существования космических аппаратов (КА)[19 – 20]. Накопленный опыт эксплуатации таких двигателей на большом количестве КА и перспектива существенной экономии массы аппарата за счет снижения запаса рабочего тела при выполнении ряда транспортных задач обуславливают растущий интерес фирм-разработчиков КА к использованию ЭРД. Кроме того, существуют космические перелеты, которые невозможно выполнить с помощью традиционных двигателей и реализация которых доступна только с ЭРД.

В настоящее время в конструкции большинства перспективных ЭРД КА, в том числе в таких как стационарно-плазменный двигатель (СПД), ионно-плазменный двигатель (ИД), высокочастотный ионно-плазменный двигатель (ВЧИД), используются детали и узлы из керамики с высокими диэлектрическими свойствами и устойчивой к ионно-плазменному распылению. В ряде случаев (например, в случае керамической разрядной камеры СПД) стойкость керамического узла является главным ресурсограничивающим фактором. Кроме того, надо отметить, что в большинстве случаев при разработке перспективных ЭРД керамические детали, в силу необходимости значительных временных затрат на отладку производства каждого нового изделия, являются главным ограничителем возможностей конструктора в деле быстрой оптимизации конструкции разрабатываемой ДУ.

По результатам исследования особенностей процесса распыления в канале СПД, выполненного из керамик системы  $\text{BN} - \text{SiO}_2$  (керамика БГП),  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BN}$  (керамика АБН),  $\text{BN} - \text{Si}_3\text{N}_4$  (керамика, изготовленная автором по методу горячего литья с последующим реакционным спеканием (РС) нитрида кремния, сотрудниками кафедр 204, 208, 901 и 903 МАИ были сделаны выводы о том, что происходит селективное травление нитрида бора с уменьшением доли азота в поверхностных слоях. Причиной «аномальной» эрозии является электронная десорбция кислородсодержащих компонентов керамики. Все эти процессы существенно отягощаются повышенной температурой поверхностного слоя. Базируясь на этих данных, автором совместно с М.В. Прокофьевым, И.И. Шкарбаном и С.А. Хартовым [Ошибка! Источник ссылки не найден.9, 22, 23] был проведен анализ материалов, которые потенциально должны обладать большей стойкостью к ионной эрозии в канале СПД.

## **1.1 Устойчивость керамических материалов к воздействию плазмы**

Знание природы химической связи и строения вещества позволяет предвидеть поведение материалов под воздействием агрессивных сред, предлагать оптимальные технологические параметры изготовления, а также прогнозировать направление развития исследований и производства новых и традиционных керамических материалов.

Современное учение о строении веществ предполагает наличие в твердых материалах и изделиях различных подструктур. Так, в керамике можно выделить в качестве элементов, составляющих его макроструктуру, зерна кристаллов, поры и цементирующую связку. Структура зерен кристаллов характеризуется мозаичными блоками, наличием дислокационных сеток, микропор. В свою очередь, внутри зерен можно выделить отдельные дислокации, вакансии и их скопления (кластеры), и, наконец, структура керамического

материала, которая определяет его кристаллическое строение. Каждая из этих подструктур оказывает влияние на устойчивость материалов в условиях ионно-плазменного потока, причем электронная структура и кристаллическое строение имеют решающее значение. Рассмотрим научные данные, которые легли в основу последнего утверждения [24 – 26].

Наибольшего развития в настоящее время достигли три способа приближенного анализа электронного строения материи: метод молекулярных орбиталей (ММО), в котором отправным элементом служит электрон или коллектив электронов; метод валентных связей (МВС), в котором отправным элементом служит атом; и, наконец, метод локализованных электронов (ЛЭ), основанный на представлениях о существовании в атомах и молекулах спектра электронных конфигураций, различающихся по уровням потенциальной энергии и характеристическому времени существования. Эти конфигурации электронов локализованы либо на атомах, либо в направлениях химической связи. В этом методе в качестве отправного элемента служат группы электронов, образующие конфигурации.

Современное состояние теории химической связи и строения характеризуется возрождением атомной модели. Используются способы более полного отражения влияния химической природы элемента с учетом корреляции и обмена. Попытка учета одновременно внутриатомных и межатомных взаимодействий для исследования электронного строения и свойств химических соединений сделана при создании модели локализованных электронов. Основные выводы модели ЛЭ подтверждаются последними рентгеноструктурными исследованиями распределения электронной плотности в пространстве кристаллических тел. Согласно выводам работы [27] метод ЛЭ основан на следующих общих предположениях:

1. В химических соединениях возможно существование двух электронных подсистем: коллективизированной и локализованной. При сильном межатомном взаимодействии, когда расстояние между центрами взаимодействующих атомов мало вследствие малых значений  $\Delta E$  энергии отталкивания между атомами  $U$ , а интервал энергии, в котором могут существовать коллективизированные электроны (ширина зоны), достаточно велик ( $U / \Delta E \ll 1$ ), химическая связь между атомами хорошо описывается в рамках ММО (зонной теории). При значениях безразмерного энергетического параметра  $U / \Delta E \gg 1$  в химическом соединении преобладает внутриатомное взаимодействие, когда энергия отталкивания электронов взаимодействующих атомов достаточно велика, а интервал энергий, в котором возможно существование коллективизированных электронов, мал. В широкой области промежуточных значений параметра  $U / \Delta E$  электронное строение химических соединений сочетает свойства энергетической коллективизации и пространственной атомной локализации. Такое сложное переплетение обоих предельных типов электронного строения, которое можно назвать зонно-атомным дуализмом валентных электронов, существующее в большинстве реальных случаев керамических материалов, вызывает значительные трудности расчета энергетического спектра электронов химических соединений без использования понятий о типах электронной конфигурации локализованных электронов.

2. Наиболее устойчивыми, стабильными электронными конфигурациями оказываются те, у которых суммарные спиновые и орбитальные моменты при образовании химических соединений минимальны. К таким электронным конфигурациям относятся полностью вакантные, наполовину заполненные и полностью занятые квантовые состояния  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $sp^3$ ,

$d^6, f^7, s^2, s^2p^6, d^{10}, f^{14}$ . В химических соединениях эти электронные конфигурации могут быть локализованы либо около атомных остовов, либо в направлении химической связи между атомами. С точки зрения прочности химической связи наибольшей стабильностью должны отличаться заполненные наполовину электронные конфигурации входящих в соединение атомов, так как ими обеспечивается наибольшее число связей при нулевых спиновых и орбитальных моментах. В рамках конфигурационной модели вещества стабильные электронные конфигурации приобретают черты зонной коллективизации, т.е. в отличие от одноэлектронной зонной модели в качестве квазичастиц используется не электрон, а электронная конфигурация, движение которой (точнее, флуктуация) от одного атома к другому подчиняется зонной теории. В частности, интервал времени существования данной конфигурации около атома  $\tau$  пропорционален величине  $\hbar / (2\pi\Delta E)$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка. Таким образом, использование понятия о стабильных электронных конфигурациях сближает конфигурационную модель с атомной моделью, что позволяет установить генетическую связь между электронным строением и свойствами изолированных атомов и химических соединений. В свою очередь, закономерности движения электронов в материи и время «жизни» подчиняются зонной теории и ММО. Например, чем уже интервал энергий, в котором может существовать электронная конфигурация, т.е. чем меньше  $\Delta E$ , тем больше времени электроны проводят либо у атомных остовов, либо в направлении химической связи. Чем больше величина  $\Delta E$ , тем короче время «жизни» данной конфигурации около атома или в направлении химической связи, тем больше коллективизация электронов, тем больше возможность проявления в химическом соединении металлических свойств. Коллективизированные электроны обладают большей потенциальной энергией по сравнению с локализованными. За счет этого возрастает химическая активность, так как реакция протекает в направлении образования таких соединений, которые при данных условиях отличаются большим статистическим весом атомов стабильных конфигураций.

Статистический вес атомов стабильных конфигураций, образованных s- и p-электронами в химических соединениях, убывает с увеличением главного квантового числа, а d- и f-электронами — возрастает. При отклонении от стандартного состояния, например, при повышении температуры, статистический вес атомов стабильных конфигураций в химических соединениях уменьшается за счет увеличения общей энергии. В частности, за счет увеличения  $\Delta E$  время «жизни» атомов со стабильными конфигурациями ( $\tau \approx \hbar / (2\pi\Delta E)$ ) уменьшается, а доля коллективизированных электронов возрастает вплоть до полного разрушения химического соединения за счет термической диссоциации.

Данные о статистическом весе атомов стабильных электронных конфигураций получают на основании гальваномагнитных, рентгеноспектральных, магнитных, нейтронографических и рентгенографических результатов исследований распределения валентных электронов на локализованную и коллективизированную части.

С увеличением главного квантового числа доля  $sp^3$ -состояний резко снижается, соответственно снижаются твердость и температура плавления при переходе от углерода к кремнию, германию, олову и свинцу. Однако высокий статистический вес  $sp^3$ -состояний может реализоваться в результате взаимодействия атомов, электронное строение которых как бы дополняет друг друга до образования  $sp^3$ -конфигураций. Например, при образовании

соединений типа АШВ, где А – бор, алюминий, галлий, индий, теллур, а В – азот, фосфор, мышьяк, сурьма, атомы элемента В с электронной конфигурацией  $s^2p^3$  претерпевают превращение с образованием  $sp^3$ -конфигураций и одного электрона, который передается элементу А по схеме  $s^2p^1 + 1e \rightarrow s^2p^2 \rightarrow sp^3$ , у которого как раз не хватает одного электрона также для образования  $sp^3$ -конфигурации.

Известно [28 – 30], что распыляемость веществ зависит от соотношения масс атомов распыляемого вещества и ионов, бомбардирующих поверхность. Распыляемость меньше при большом соотношении масс. Считают, что это связано с характером взаимодействия ионов и материала. Используя этот экспериментальный факт, можно предположить, что характер взаимодействия падающего иона зависит от плотности упаковки атомов в кристаллической решетке и от эффективного радиуса захвата атомами падающих ионов. При прочих равных условиях по мере увеличения равномерности распределения электронов в кристалле, т.е. по мере увеличения координационного числа атомов, распыляемость веществ должна уменьшаться.

Если в структуре соединений рассматривать электроотрицательные атомы в виде шаров одинакового диаметра (причем считается, что их диаметр существенно больше диаметра электроположительных атомов), то из чисто геометрических соображений можно оценить степень заполнения объема кристаллического пространства. Оценка выполнялась в предположении гексагональной решетки кристаллов для координационного числа 3 и кубической решетки для координационных чисел 6, 8 и 12 в виде зависимости от координационного числа электроположительного атома. Этот подход справедлив и для случая заполнения объема шарами равного радиуса из атомов одного сорта или атомов, близких по электроотрицательности. Если принять, что коэффициент плотности упаковки атомов  $\gamma$  при координационном числе 6 равен 1, то при других координационных числах его можно выразить как отношение плотности упаковки атомов данной координации к плотности упаковки атомов в шестерной координации.

С другой стороны, можно принять, что при увеличении плотности электронных оболочек вероятность взаимодействия ионизированных частиц потока с распыляемым материалом должна увеличиваться, то есть должен увеличиваться эффективный радиус захвата ионов атомами. Плотность электронных оболочек зависит от порядкового номера элемента, валентности и ионного радиуса. Эти сведения можно найти в работах [25, 26]. Из этих соображений можно ввести коэффициент плотности материала, рассчитываемый как сумма отношений эффективных зарядов атомов к объемам соответствующих ионов, вычисленных из ионных радиусов, взятых с весовыми коэффициентами, пропорциональными их мольной доле в химическом веществе. Из имеющихся в настоящее время данных о распределении электронной плотности в твердом теле понятно, что такой подход позволяет учесть данный параметр лишь в самом грубом приближении, так как не учитывается анизотропия электронной плотности, связанная с особенностями кристаллического строения. Фактически эти величины пропорциональны плотности веществ, взятых с некоторым коэффициентом, который учитывает электроотрицательность атомов. С точки зрения распыляемости веществ наиболее предпочтительны материалы с низким коэффициентом плотности электронных оболочек.

Влияние температуры на распыляемость материалов можно попытаться учесть, используя широко применяемые в термодинамических расчетах значения характеристической температуры Дебая  $T'$ , взятой из работы [27], и энтропии  $S$ . Характеристическая температура  $T' = \beta\nu = \hbar\nu/k$ , где  $\nu$  – частота колебаний атомов в решетке,  $\hbar$  – постоянная Планка и  $k$  – постоянная Больцмана. С точки зрения распыляемости веществ наиболее предпочтительны материалы с высокой характеристической температурой.

На основании изложенного можно предположить, что в первом приближении распыляемость веществ можно считать функцией химического состава. Если каждому веществу приписать собственную температурную шкалу и отбросить другие структурные факторы (неоднородность состава, дислокационную подструктуру и др.), несомненно, оказывающие влияние на распыляемость, то вещества можно расположить по предпочтительности использования и сопоставить результаты расчета с данными испытаний. Результаты этого оценочного (рейтингового) расчета при температуре поверхности 600 К для выбранных выше в качестве примеров веществ приведены в Таблица 1-1

Из представленной таблицы видно, что распыляемость таких материалов, как кубический и гексагональный нитрид бора, в идеальных условиях (без учета дефектности структуры) практически одинаковы. Оксид алюминия существенно уступает чистой двуокиси кремния, что не может найти практического применения из-за низкой механической прочности и нагревостойкости кварца. Наиболее существенным фактором, который не может быть учтен в данной модели, является фактор возможного образования химически (с термодинамической точки зрения – при рабочей температуре эксплуатации) стабильных соединений и ионов из компонентов керамического материала. Образование таких ионов и соединений, например  $\text{NO}^+$ ,  $\text{BN}^+$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2^+$ ,  $\text{AlO}^+$  и др. целесообразно рассматривать вместе с анализом состояния границы раздела твердое тело-вакуум в условиях воздействия ионизированных частиц.

Таблица 1-1. Данные рейтингового расчета распыляемости соединений и материалов

Материал	Рейтинговая оценка	Материал	Рейтинговая оценка
BeO	1	TiO	7,5
BN <sub>h</sub>	1,05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,1
BN <sub>c</sub>	1,1	TiO <sub>2</sub>	8,7
AlN	2,1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	17
MgO	2,5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3
TiN	4,1	Cu	18
SiO <sub>2</sub>	5,1	Ag	39

Тем не менее, используя данные предварительного параметрического анализа химической пригодности соединений, приведенные выше, можно, комбинируя химические вещества с различными параметрами, добиться одной и той же распыляемости при сочетаниях разных элементов, что дает возможность учесть экономические показатели при синтезе керамических материалов.

Идеальные кристаллы со строгим порядком расположения атомов по всем кристаллографическим направлениям представляют собой лишь удобную модель для некоторых теоретических расчетов в классической кристаллографии и кристаллохимии. При

формировании кристаллов в реальных условиях всегда возникают более или менее значительные отклонения от закона построения пространственной решетки идеального кристалла. Эти отклонения называются нарушениями или дефектами кристаллической структуры.

Дефекты структуры кристаллов наиболее удобно классифицировать по их размерности [26]. При этом за ноль принимается размер элемента структуры кристалла. Такой подход дает возможность выделить следующие типы дефектов: 1) нульмерные; 2) одномерные; 3) двумерные; 4) трехмерные.

Среди нульмерных дефектов можно выделить четыре группы.

1. Элементы структуры (атомы, ионы, молекулы) могут находиться в положениях между узлами кристаллической решетки; такие дефекты называют междуузлиями.

2. Отдельные узлы кристаллической решетки могут быть не занятыми; такие дефекты называют вакансиями.

3. В кристаллическую решетку могут входить посторонние атомы примесей, которые при достаточно больших размерах обычно занимают положения в узлах кристаллической решетки основного вещества, а при малых размерах – положения в междуузлиях; такие дефекты кристаллов называют включениями.

4. Возможно положение, при котором в кристаллической решетке соединения АВ некоторое количество атомов А занимает места атомов В; такие дефекты называют структурным разупорядочением, которое имеет место обычно в металлических соединениях (интерметаллидах), например  $Ti_3Al$ ,  $CuAu$ ,  $NiAl$ ,  $MgAg$  и т.п. В ионных кристаллах для образования подобных дефектов необходимо преодоление значительных энергетических барьеров, обусловленных электростатическими силами.

Часто, особенно в кристаллах с ионной связью, присутствуют сочетания различных типов дефектов, например, ион, перемещаясь из нормального положения в междуузлие, образует на прежнем месте вакансию, т. е. дислоцированный атом, а на новом месте – междуузлие. Такое сочетание дефектов называется дефектами Френкеля. Если под влиянием внешних условий анион и для компенсации заряда кристалла катион из нормального положения попадают на наружную или внутреннюю поверхность кристалла, то такая неупорядоченность состоит из равного числа анионных и катионных вакансий, называемых дефектами Шоттки. При любой температуре, отличной от 0 К, кристаллы содержат дефекты Шоттки и Френкеля потому, что их образование, хотя и требует дополнительных энергетических затрат, сопровождается увеличением энтропии. По мере повышения температуры роль энтропийного слагаемого возрастает, что следует из уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Наиболее часто в чистых веществах встречаются дефекты Шоттки. Дефекты Френкеля образуются, как правило, в том случае, когда роль междуузлия играют атомы примесей – включений, размеры которых меньше размеров атомов (ионов) основного вещества. Это объясняется тем, что возникновение атома в междуузлии, по размерам подобном или большим окружающих атомов, должно сопровождаться возникновением значительных упругих напряжений. Вследствие этого энергия образования дефекта типа междуузлия значительно больше, чем энергия образования вакансий. Например, энергия образования атома в междуузлии в кристаллической решетке меди составляет примерно 460,9 кДж/моль, а вакансии – всего 104,75...125,70 кДж/моль. В корунде эти величины соответственно равны



1592,2...1759,8 кДж/моль и 335,2...377,1 кДж/моль. Следовательно, в плотных структурах, к которым принадлежит большинство керамических материалов, могут возникать главным образом дефекты Шоттки – одиночные вакансии, образование которых не предполагает обязательного наличия атомов в междоузлиях. В случае наличия растворенных примесей или после воздействия ионно-плазменного потока на поверхности могут возникать атомы в междоузлиях в качестве неравновесных дефектов. В кристаллах концентрация вакансий выше равновесной величины, что связано с термической предысторией материала.

Процесс перемещения вакансий называется диффузией вакансий и служит основным механизмом массопереноса и электропроводности в твердых кристаллических телах. Следовательно, практическое значение исследования поведения вакансий в кристаллах состоит, прежде всего, в том, что, зная закономерности распределения и движения вакансий, можно судить о скорости реакций в твердых телах, механизме электро- и теплопроводности, об образовании и росте кристаллов, о прочности, ползучести, а также о многих других процессах. Чем выше прочность химической связи, тем выше значения энергии активации процесса диффузии вакансий.

В кристаллических телах может существовать постоянно действующий источник избыточных вакансий. Неравновесные вакансии могут появляться в результате «залечивания» двух- и трехмерных дефектов кристаллической решетки, а также при взаимной диффузии веществ с неравными парциальными коэффициентами диффузии. В последнем случае в веществе, коэффициент диффузии которого больше, начнут образовываться вакансии, а в веществе с меньшим коэффициентом диффузии – атомы в междоузлиях. Избыточные вакансии могут появляться также в случае распада твердых растворов, испарения из соединения более летучего элемента, бомбардировки кристаллов тяжелыми частицами, механических напряжений и т. д.

Реальные кристаллы отличаются от идеальной модели не только в точках, соответствующих узлам кристаллической решетки, но также вдоль рядов узлов. Такое отличие является дефектом кристаллической структуры и называется дислокациями.

Как правило, плотность дислокаций, т.е. общая длина дислокационных линий в большинстве реальных кристаллов, составляет  $10^{10}$ – $10^{16}$  м/м<sup>3</sup>. Происхождение дислокаций в кристаллах керамических материалов может быть весьма различным. Прежде всего, это предыстория кристалла, то есть те дислокации, которые образовались в материале в результате технологических операций при изготовлении. Кроме того, термические нагрузки, возникающие в процессе эксплуатации. Постоянно действующие напряжения являются одной из причин зарождения и движения дислокаций в кристаллах. При воздействии ионизированных частиц точечные дефекты под воздействием термических напряжений могут превращаться в протяженные.

Движение атомов к поверхности, формирование зарядовых комплексов и отрыв молекул от поверхности кристаллических материалов, осуществляемые дислокационным механизмом, требуют значительно меньших энергий, чем, если бы эти процессы осуществлялись за счет перемещения всех атомов кристаллической решетки. Это объясняется тем, что при дислокационном механизме смещение атомов осуществляется по линии наибольшей подвижности.

В отличие от нульмерных дефектов, которые могут существовать в равновесии с атомами кристаллической решетки, дислокации всегда представляют собой неравновесные дефекты.

Средняя энергия дислокации твердых веществ составляет  $(3,2...4,8) \cdot 10^{-19}$  Дж на один параметр кристаллической решетки при расстоянии от оси дислокации  $0,1...0,2$  нм. Столь большое значение энергии образования дислокаций подтверждает, что образование дислокаций в противоположность вакансиям или междоузлиям не может происходить за счет тепловых колебаний кристаллической решетки. Иными словами, присутствие дислокаций в кристаллах при обычных давлениях представляет собой отклонение от термодинамического равновесия.

Дислокации из-за повышенного запаса энергии обладают и повышенной химической активностью. Вследствие этого образование летучих компонентов при воздействии ионизированных частиц облегчается в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла.

К двумерным дефектам относится собственная поверхность кристаллов. Отнесение поверхности к числу дефектов диктуется, во-первых, тем, что на поверхности нарушается периодичность расположения атомов, во-вторых (и это главное), тем, что вследствие ненасыщенности валентных связей поверхностных атомов сама поверхность обладает избыточной энергией по сравнению с объемом. Эта энергия называется поверхностной и выражается обычно в энергетических единицах, отнесенных к поверхности, например Дж/м<sup>2</sup>. Для твердых тел поверхностная энергия  $\gamma$  составляет  $1...5$  Дж/м<sup>2</sup>. С повышением температуры поверхности энергия убывает  $(1...2) \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup> на градус.

Несовершенство строения граней кристалла, в результате которого они оказываются далеко не идеально гладкими, играет важную роль во многих процессах при уносе материала с поверхности. Изломы на ступенях граней и выходы дислокаций на поверхности граней кристаллов приводят к изменению величины самой поверхностной энергии. Эти же дефекты служат «активными» точками поверхности, которыми определяется повышенная скорость химического взаимодействия кристаллов с окружающей средой, а также каталитическое влияние поверхностей кристаллов на скорость других химических реакций. Ввиду неполной компенсации валентных связей атомов поверхности и ее дефектов возникают, как правило, растягивающие усилия вдоль поверхности вплоть до возникновения микротрещин.

Из-за неравновесности двумерных дефектов они должны исчезать при повышенных температурах, когда их подвижность достаточно велика, т.е. длина границ должна сокращаться за счет увеличения размеров поликристаллов. В зависимости от стадии этот процесс называется собирательной рекристаллизацией или полигонизацией и определяется скоростью движения дислокаций и диффузией вакансий по границам поликристаллов. Поры, включения и примеси тормозят полигонизацию и рекристаллизацию.

К трехмерным дефектам относятся поры, трещины, щели (более  $10^{-7}...10^{-6}$  м). В зависимости от фазового состава среды при кристаллизации и рекристаллизации эти дефекты могут быть заполнены паром, жидкостью, включать твердые частицы посторонних примесей и даже могут включать несколько фаз. Если кристалл, содержащий трехмерные дефекты, выдерживается достаточно долго в условиях, обеспечивающих подвижность элементов структуры, например, при высокой температуре, то трехмерные дефекты могут

исчезать, например, при спекании, т.е. «залечиваться» диффузионным путем под действием сил капиллярного давления.

Процессы изменения числа и формы пор имеют исключительную важность в технологии получения материалов и изделий методом спекания порошков при высоких температурах. Наличие пор, щелей и трещин в кристаллах приводит к заметному снижению их механической прочности и повышению реакционной способности. В инженерной практике чаще пользуются понятием пористости, которую оценивают отношением объема пор (пустот) в материале к его полному объему.

Химическая активность кристаллических материалов увеличивается с увеличением пористости не только потому, что поры оказывают разупорядочивающее влияние на всю макроструктуру материалов.

В ряде случаев роль трехмерных дефектов могут играть включения другой кристаллической фазы, либо введенной специально, либо образующейся в результате распада кристаллизующегося соединения. Следует отметить, что в процессах выделения и исчезновения двумерных и трехмерных неравновесных дефектов важнейшую роль играют нульмерные и одномерные дефекты кристаллической структуры, так как именно их подвижностью определяется кинетика большинства физических и химических процессов в кристаллах.

## 1.2 Создание устойчивых к ионному распылению материалов

Устойчивость диэлектрических материалов подробно освещена в [28 – 32]. Анализ рейтинговых оценок стойкости материалов к ионному распылению из Таблицы 1.1 показывает, что одним из самых перспективных материалов можно считать нитрид бора. Нитрид бора известен в трех модификациях:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Далее речь будет идти о  $\alpha$ -BN, который имеет гексагональную структуру, аналогичную структуре графита.

В химическом отношении BN является соединением, устойчивым к действию различных нейтральных и восстановительных газовых сред, причем устойчивость зависит как от их чистоты, так и от структуры [33 – 41]. Так, окисляемость порошка BN существенно зависит от предварительного прокаливания («стабилизации»). Особенно резко (более чем в 4 раза) скорость окисления уменьшается после прокаливания в азоте при 2500...2700 К [11]. На окисляемость также отрицательно влияет примесь  $B_2O_3$ , снижающая температуру начала окисления. Кинетика и механизм окисления BN определяются диффузией кислорода через пленку  $B_2O_3$ . Температура начала окисления на воздухе промышленного порошка BN составляет 1100..1200 К.

Наиболее полно термодинамические свойства BN при высоких температурах исследованы в работе [39]. Теплота образования BN из элементов составляет 60,7 ккал/моль. Энергия диссоциации находится в пределах 93...203 ккал/моль. Нитрид бора плавится под давлением азота (для подавления диссоциации) при температуре 3300 К.

Спеченный нитрид бора весьма теплопроводен. Для  $\alpha$ -BN наблюдается сильная анизотропия в направлениях параллельно и перпендикулярно к базовой плоскости. Электрофизические свойства BN определяются его диэлектрической природой и характеризуются высокими значениями электросопротивления при комнатной температуре  $\rho_v = 10^{12} \dots 10^{13}$  Ом·см, которое уменьшается с понижением содержания азота, особенно резко в диапазоне 38...40 ат.% азота. Уровень электросопротивления зависит также от чистоты и

пористости материала. Особенно резко на уменьшение сопротивления влияет примесь кислорода. Так, повышение содержания  $B_2O_3$  в BN до 10% снижает  $\rho_v$  на 4 порядка [31]. Так же следует отметить такие высокие диэлектрические характеристики материалов на основе BN, сохраняющиеся до высоких температур, как тангенс диэлектрических потерь ( $tg\delta < 10^{-3}$  при  $T < 1800$  К) и относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon \approx 2...3$  в диапазоне  $T=300...1500$  К.

Основным недостатком материалов на основе BN является низкая прочность и твердость. Например, модуль упругости горячепрессованного BN не превышает 80 ГПа [39], а получение материалов с  $\sigma_{в\ изг.} \approx 10$  МПа – большая проблема. Обычное значение прочности разрушения на изгиб для такой керамики не превышает 2...4 МПа при  $T=300...1500$ К [36]. Керамика на основе гексагонального нитрида бора по расчетным данным имеет невысокую термостойкость лишь вследствие пониженной прочности. Однако существующие методы расчета не учитывают особенностей кристаллической структуры  $\alpha$ -BN, имеющую слоистую решетку, релаксирующую термические напряжения. Поэтому экспериментальные значения по термостойкости  $\alpha$ -BN существенно выше расчетных.

Проанализируем известные свойства керамики  $\alpha$ -BN с позиций использования этого материала в качестве материала разрядной камеры СПД. Из многочисленных сравнительных данных по диэлектрическим свойствам материалов [33 – 40] в диапазоне температур до 1500 К следует, что  $\alpha$ -BN обладает наилучшими электроизоляционными свойствами. При этом необходимо помнить, что на эти свойства в значительной мере влияет как содержание кислорода в виде  $B_2O_3$ , так и содержание азота.

Вторым положительным моментом является высокая жаростойкость нитрида бора. Неплохо выглядит этот материал и с точки зрения коррозионной стойкости, по крайней мере, в отсутствие окислительной среды. Впрочем по термостойкости BN уступает другим материалам, например,  $Si_3N_4$  в 3...4 раза, поэтому небольшие добавки того же нитрида кремния могут положительно сказаться на эксплуатационных свойствах этого материала.

Безусловно, самым непонятным по механизму является процесс эрозионного разрушения материала. Любое увеличение механических свойств керамики должно приводить к положительному эффекту. С другой стороны, явление разрушения материала при его взаимодействии с ионным потоком может быть связано с процессом возникновения, распространения и залечивания трещин, упругими и пластическими свойствами керамики и т.п.

Очевидно, что свойства материалов в условиях воздействия ионизированных частиц невозможно рассматривать на чисто химической основе, используя только законы термодинамики. Их следует рассматривать как нелинейные динамические системы, работающие вдали от равновесия (постулат Пригожина и Николиса) на основании моделей квазихимических реакций Шлегля [10, 11]. В настоящее время предложен системный подход к проблеме окисления кремния, объясняющий изменения толщины слоев  $SiO_2$  на поверхности в условиях неравновесных процессов различных внешних воздействий [11].

Системный подход применительно к системам, содержащим кремний, кислород, азот, бор, может быть формализован с использованием представления о заряженных комплексах. Заряженный комплекс – это группа атомов, которые при образовании отдельного иона с соответствующим знаком, способна существовать в газообразном состоянии благодаря

стабильной электронной конфигурации. Возможность образования и стабильность заряженного комплекса можно предсказать с помощью метода молекулярных орбиталей, а термодинамические данные о некоторых из приведенных стабильных ионах – найти в справочных таблицах. Образование на поверхности раздела фаз твердое тело – вакуум таких положительно заряженных ионов является еще одним фактором, оказывающим существенное влияние на унос материала с поверхности в этих условиях.

Как уже отмечалось, на основании опубликованных данных [28 – 30] можно предположить, что устойчивость веществ при воздействии ионизированных частиц преимущественно зависит от наиболее прочных химических связей и стабильности электронных конфигураций, существующих при относительно низких температурах. При повышении температуры уменьшается прочность всех связей и происходит перераспределение стабильных электронных конфигураций. Зависимость от температуры различных электронных состояний неодинакова, поэтому более прочные при низких температурах химические связи могут оказаться менее прочными при высоких температурах. Например, гексагональный нитрид бора относится к числу наименее твердых и в то же время наиболее тугоплавких и устойчивых к воздействию плазмы при высоких температурах веществ, а весьма твердый оксид алюминия (корунд), имеющий прекрасные характеристики при воздействии ионов высокой энергии, уступает ему по температуре плавления и устойчивости к распылению плазмой.

Кроме того, перераспределение энергии химических связей может быть связано с появлением в диэлектрике положительно или отрицательно заряженных ионов. Это существенно отличает поведение керамических материалов в условиях воздействия ионизированных частиц от поведения металлов, в которых время жизни электрически заряженных комплексов и состояний пренебрежимо мало. В неорганических высокотемпературных диэлектриках, таких, как нитрид бора, нитрид кремния и других, преобладают ковалентные полярные химические связи. При проникновении в материал высокоэнергетических положительно заряженных частиц в таких соединениях возможно образование заряженных комплексов, имеющих ту или иную термодинамическую стабильность при высоких температурах и, соответственно, вероятность уноса с поверхности материала. Например, для керамического материала на основе гексагонального нитрида бора с добавками  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при высоких температурах в условиях воздействия плазмы существенную роль в отношении уноса с поверхности могут играть стабильные оксиды и ионы  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2^+$ ,  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{BO}^+$  и др. Имеющиеся в литературе данные о термодинамической стабильности ионов  $\text{SiO}_2^+$ ,  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{BO}^+$  не противоречат этому предположению. Эти обстоятельства должны учитываться при разработке и эксплуатации устройств, используемых в ионно-плазменной технике.

На основании системного подхода можно предположить, что наряду с зафиксированными ионизированными частицами в продуктах уноса присутствует также оксид кремния  $\text{SiO}$  в виде летучей, термодинамически устойчивой молекулы. Возможные механизмы образования  $\text{SiO}$  в системе  $\text{SiO} + \text{Si}$  описаны в [22]. Наличие летучих ионов и молекул, вероятно, объясняет повышенную распыляемость материалов БГП при температурах выше 1200 К.

Таким образом, состав БГП с точки зрения системного подхода и проведенного анализа устойчивости соединений к распылению не является оптимальным. В соответствии с

системным подходом меньшими значениями распыления должны обладать керамические составы, в которых минимизировано количество смешанных ионов и летучих компонентов при высоких температурах. Безусловно, оптимальными в этом отношении являются пиролитический нитрид бора, то есть чистый BN. Однако из-за технологических трудностей получения изделий из пиролитического нитрида бора такое решение нельзя признать технически осуществимым [36]. В практическом плане гораздо более широкое распространение получили изделия с добавками различных компонентов для улучшения спекаемости и повышения механических свойств керамического изделия. В ходе анализа использованы экспериментальные данные, полученные в МАИ [22, 23, 31] по распылению однофазных керамик: типа пиролитического нитрида бора (p-NB); горячепрессованного нитрида бора (БГП) и многофазных керамик, образующихся в системах:  $\text{BN}+\text{SiO}_2$ ;  $\text{BN}+\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiO}_2$ ;  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ , а также других материалов, полученных с использованием технологий горячего прессования и реакционного спекания. Выводы, которые сделаны на основании этого анализа, в основных чертах совпадают с имеющейся базой экспериментальных данных.

Для температуры поверхности до 1200 К таким соединением, оптимизированным по летучим компонентам, может быть нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Несмотря на то, что в таблице рейтингов распыляемости химических веществ (таблица 1.1) нитрид кремния относится к группе материалов с относительно невысокой устойчивостью, на основании системного подхода и литературных источников [41 – 52] можно ожидать, что свойства керамических материалов, синтезированных с использованием в качестве связки 20...40 вес.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  окажутся не хуже, чем у БГП с содержанием 10...30 вес.%  $\text{SiO}_2$ .

### **1.3 Поиск оптимальной технологии для получения композиционной керамики на основе нитрида кремния, стойкой к ионной эрозии**

#### **1.3.1 Разработка оптимальных критериев выбора технологии для получения композиционной керамики на основе нитрида кремния, стойкой к ионной эрозии**

В большинстве деталей ЭРД, выполняемых из конструкционной керамики к материалу на всем диапазоне используемых температур предъявляются следующие требования:

1. Технологичность, заключающаяся в сокращении средств и времени на конструкторскую подготовку производства, технологическую подготовку производства, процессы изготовления, в том числе контроль и испытания, и монтаж вне предприятия-изготовителя, в сочетании с обязательно невысокой вероятностью выхода из строя в силу производственного брака или экстремальных условий эксплуатации;
2. Высокие диэлектрические свойства;
3. Изгибная прочность  $\sigma_{\text{в изг}}$  не ниже 20 МПа;
4. Стойкость к ионной эрозии;
5. Точность размеров не ниже 6 качества и их стабильность при повышении температуры (т. о. керамика должна обладать низким термическим коэффициентом линейного расширения);
6. Стойкость к вибрации;
7. Рабочая температура не ниже 1480 К;

8. Возможность масштабируемости технологии, т.е. возможности перехода от изготовления малогабаритных изделий к выпуску крупногабаритных изделий без радикального изменения технологии.

Как уже было отмечено ранее (п. 1.2) керамика системы нитрид бора — нитрид кремния легко удовлетворяет п. 2, 4, 7 этих требований, независимо от методов получения изделий, поэтому п. 1, 3, 5, 6, 8 можно выделить как основные критерии для выбора наиболее рациональной технологии их изготовления.

Так как все известные модификации нитрида бора отличаются повышенной химической стойкостью и не вступают в химическое взаимодействие с нитридом кремния, а также азотом и кремнием до температуры 1773 К и даже выше, то основным типом связи между основными компонентами в керамической системе нитрид кремния – нитрид бора следует признать физическую. Кроме того, плохая спекаемость порошков нитрида бора приводит к тому, что за механические свойства такой керамики отвечает исключительно нитрид кремния со своими прочными ковалентными связями. Поэтому для выбора технологии получения керамики нитрид кремния – нитрид бора в первом приближении достаточно рассматривать технологии получения изделий, изготовленных из нитрида кремния.

Наиболее часто применяемые в настоящее время технологии получения керамики на основе нитрида кремния условно можно разделить на одностадийную и двухстадийную [41]. Одностадийная технология производства изделий из керамик на основе нитрида кремния совмещает в себе процесс образования нитрида кремния в среде азота и спекание отформованных из кремния заготовок. Этот способ приготовления изделий из нитрида кремния наиболее распространён при производстве керамических изделий из нитрида кремния, полученных самыми различными методами формовки от полусухого прессования, шликерного и горячего литья до различных методов трехмерного послойного моделирования. К одностадийным технологиям можно отнести такие методы получения керамических изделий как:

- Реакционное спекание нитрида кремния в потоке азота заготовок, ранее отформованных шликерным литьем, полусухим прессованием, трехмерным моделированием и др. методами формовки из порошков поликристаллического кремния [2, 12, 53, 54];
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез заготовок, ранее отформованных полусухим прессованием из поликристаллических порошков кремния.

Двухстадийная технология производства изделий на основе нитрида кремния включает в себя две основные стадии: получение смесей порошка нитрида кремния, а затем спекание или горячее прессование порошка с использованием уплотняющих добавок. К двухстадийным технологиям можно отнести такие методы получения керамических изделий как:

- Горячее прессование заготовок, ранее отформованных полусухим прессованием из порошка нитрида кремния;
- Технология спекания в искровой плазме (SPS- технология) заготовок, ранее отформованных полусухим прессованием из порошка нитрида кремния;

- Активированное спекание заготовок, ранее отформованных шликерным литьем, полусухим прессованием и др. методами формовки из порошка нитрида кремния.

Двухстадийная технология (впрочем, как и СВС-технология) практически не позволяет обеспечивать машиностроительную точность размеров и сложную геометрию изделий на стадии формовки полуфабриката. Данное обстоятельство делает необходимой дорогостоящую механическую обработку изделий после спекания, что повышает стоимость и сроки работ по изготовлению керамических деталей ЭРД (не соответствие п.1).

Кроме того, плохая спекаемость порошков нитрида кремния, связанная с наличием жестких ковалентных связей и малой подвижности его атомов, ведет к росту температуры спекания до 1873–1973 К и обязательному использованию в двухстадийных процессах спекающих добавок – оксида иттрия магния, алюминия и др. стеклообразующих оксидов в количестве 5–10% масс. Механизм работы таких спекающих добавок основан на образовании в керамическом материале эвтектоидных фаз, стекол, снижающих максимальную рабочую температуру и ухудшающих диэлектрические свойства получаемых изделий (что протеворечит пп. 2 и 7) . Поэтому, несмотря на то, что на первых этапах выполнения данной работы рассматривались как одностадийные, так и двухстадийные технологии получения керамических деталей, в финале работы основные режимы и технологические параметры прорабатывались уже исключительно для одностадийной технологии получения нитрида кремния методом реакционного спекания в сочетании с различными методами формовки изделий из порошка кремния, обеспечивающими необходимую точность размеров. После обработки результатов испытаний образцов, полученных при помощи различных методов формовки удалось выбрать всего три метода формовки, удовлетворяющие выполнению п. 1, 3, 5, 6, 8: горячее литье керамики, трехмерное моделирование методом послойного наплавления и трехмерное моделирование методом впрыска связующего.

### **1.3.2 Методы формовки деталей ЭРД из порошков поликристаллического кремния**

#### **1.3.2.1 Горячее литье керамики**

Сущность технологии горячего литья керамики (ГЛК), отраженная на блок-схеме (см. Рис1.1), в соответствии с описанием автора этой технологии П.О. Грибовского [55, 56], заключается в создании термопластических литейных систем из порошков твердых материалов в смеси с органическими веществами (связками), с последующей заливкой этих систем в металлические формы. Литейные системы охлаждаются в форме и отвердевают, приобретая конфигурацию рабочей части формы. Полученный полуфабрикат (отливка) в дальнейшем подвергается обжигу для получения готового керамического изделия.



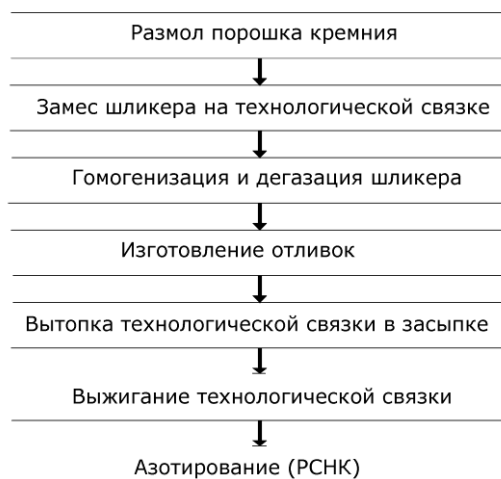


Рис 1.1 Блок-схема этапов получения изделий на основе  $Si_3N_4$  методом горячего литья керамики

ГЛК — один из самых распространенных методов формования керамических материалов сложной формы и различных габаритов. Главное преимущество ГЛК состоит в возможности получить равноплотные по объему изделия сложной формы. В отличие от методов прессования при ГЛК частицы порошка не испытывают нагрузки и не деформируются. Частицы укладываются довольно плотно друг к другу, образуя ненапряженную регулярную микроструктуру с плотной упаковкой частиц.

К существенным минусам ГЛК можно отнести:

- Высокую стоимость оснастки и длительность ее изготовления;
- Необходимость избавляться от термопластичной связки, что снижает экологичность этого метода и сильно удлиняет его во времени;
- Высокая пористость отформованных заготовок (35 – 40%);

К сожалению, метод также имеет существенные ограничения по п.8 (изделия формуемые ГЛК не может быть диаметром более 500 мм), а, кроме того, заготовки, формуемые по методу ГЛК, имеют существенные ограничения по сложности геометрической формы (без дополнительной механической обработки) в силу применения металлической оснастки.

### 1.3.2.2 Трехмерное моделирование методом послойного наплавления (FDM) парафиновых дисперсий кремния

Технология получения изделий из керамики на основе нитрида кремния методом послойного наплавления, является симбиозом ГЛК, разработанной в СССР П.О.Грибовским в 50-х годах XX века [55, 56] и технологии последовательного наплавления (Fused Deposition Modelling, FDM/ Fused Filament Fabrication (FFF), разработанной Скоттом Траппом в конце 80-х годах XX века [57] в США. FDM – технология аддитивного производства, наиболее широко используемая при создании трехмерных моделей, при прототипировании и в промышленном производстве. FDM подразумевает создание трехмерных объектов за счет нанесения последовательных слоев материала, повторяющих контуры цифровой модели. Как правило, в качестве материалов для печати выступают термопластики или термопластичные материал поставляемые, по большей части, в виде катушек нитей или прутков. Схема работы типичного устройства для осуществления моделирования методом послойного наплавления (FDM принтера) представлена на Рис 1.2

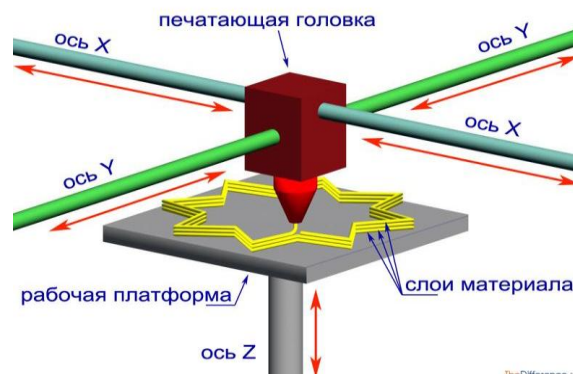


Рис 1.2. Принципиальная схема процесса послойного наплавления [57]

Экструдер (или платформа для роста изделия) перемещаются в горизонтальной и вертикальной плоскостях под контролем алгоритмов, аналогичных используемым в станках с числовым программным управлением. Сопло перемещается по траектории, заданной системой автоматизированного проектирования («САПР» или «CAD» по англоязычной терминологии). Модель строится слой за слоем, снизу вверх. Как правило, экструдер (также называемый «печатной головкой») приводится в движение пошаговыми моторами или сервоприводами. Наиболее популярной системой координат, применяемой в FDM, является декартова система, построенная на прямоугольном трехмерном пространстве с осями X, Y и Z. Альтернативой является цилиндрическая система координат, используемая так называемыми «дельта-роботами» или «триподами».

Технология послойного наплавления керамики подкупает своей простотой, низким электропотреблением и высокой способностью к масштабированию. В то время как одним из главных недостатков других технологий послойного синтеза (при производстве керамики, см. например [58-65]) можно считать сложность подготовки исходного состава – самоуплотняемой дисперсии порошка, необходимой для метода впрыска связующего (Binder Jetting); пленки, содержащей частицы нитрида кремния (при использовании технологии LOM); гранул керамического порошка, покрытых термопластом, спекающегося лазером (в технологии SLS); технология FDM почти лишена трудностей в данном технологическом переходе. Отказ от нити из термопласта фабричного производства, используемой в серийном FDM-принтере, и использование в качестве дозатора модельного материала термостатируемого бачка с расплавленным шликером (идея которого заимствована автором из ГЛК) позволили отказаться от их изготовления или закупки. Предположение о том, что термопластичный шликер, используемый в ГЛК, и львиная доля технологических переходов, отработанных ранее для керамики из нитрида кремния, формируемой ГЛК: размол порошка, замес, гомогенизация и дегазация шликера, вытопка и выжиг технологической связки, а также РС, могут быть использованы в трехмерном моделировании, показали свою состоятельность и позволили достаточно быстро разработать новый технологический процесс получения деталей ЭРД. Преимущественной особенностью применения технологии послойного наплавления керамики стал отказ от изготовления металлической оснастки, характерной для ГЛК, дорогостоящей и требующей больших потерь времени на разработку и изготовление, при сохранении на высоком уровне всех механических и электрофизических свойств керамики.

При этом в отличие от ГЛК технология формовки FDM позволяет формовать заготовки, без каких либо ограничений по сложности геометрической формы (кроме толщины стенки, которая не должна превышать 12мм, что необходимо для прохождения азота при РС для полноты прохождения реакции). Однако технология послойного наплавления керамики, также как и ГЛК имеет существенные ограничения по п.8: изделие, формируемое по технологии не может быть диаметром более 500 мм, так как присутствует необходимость удаления технологической связки. Удаление технологической связки также снижает экологичность производства, требует квалифицированного ручного труда при очистке изделий и сильно удлиняет время технологического процесса для каждого изделия.

### 1.3.2.3 Послойное трехмерное моделирование методом впрыска связующего (Binder Jetting)

Технология трехмерного моделирования методом впрыска связующего (ММВС) основана на склеивании частичек исходного порошка в предварительно-заданных местах специальным связующим, международные названия метода – Binder jetting и 3DP. Первые установки, работающие по этой технологии разработаны в 1995 году в США [66-72]. На рисунке 1.3

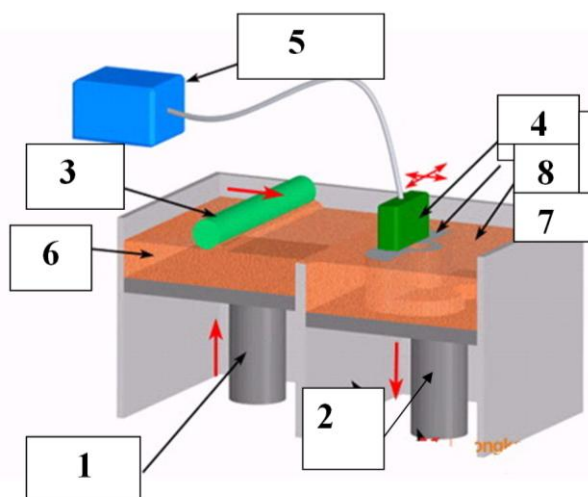


Рис 1.3 Принципиальная схема установки для трехмерного моделирования методом впрыска связующего [66]

приведена общая схема установки для ММВС. Перед началом печати трехмерного моделирования деталь (поз.8) должна быть «рассечена» САПР-программой на горизонтальные слои минимальной толщины, кадры, форма которых передается на установку для моделирования в виде специальной программы - G-кода. Установка ММВС разделена на две основных камеры: для подачи исходного порошка (поз.6) и для построения модели (поз. 7), каждая из которых снабжена подвижной платформой (поз. 1, 2). В начале процесса моделирования первое отделение полностью заполнено исходным порошком, а второе — пустое. Чтобы начать печать тонкий слой порошка при помощи выравнивающего ролика или ножа – ракели (поз. 3) перемещается из первой камеры во вторую. Далее термоструйная печатающая головка (поз. 4), применяемая также в струйных принтерах для фотопечати, имеющая множество сопел, наносит в нужных местах связующее вещество, поступающее из системы непрерывной подачи чернил (СНПЧ, поз. 5). После этого

платформа рабочей камеры с растимым изделием опускается на толщину слоя вниз, а отделение с исходным порошком — поднимается вверх, после чего цикл печати повторяется. После завершения процесса печати модель извлекается из камеры, тщательно продувается и очищается.

Важной особенностью формовки керамических изделий при помощи ММВС от ГЛК и FDM является отсутствие термопластичного связующего. Применение в качестве технологической связки терморезистивных смол в ММВС позволяет совместить процесс выжигания связки с процессом нагрева при реакционном спекании. Данная особенность технологии ММВС позволяет не только снизить количество технологических переходов, а значит, и снизить количество трудозатрат, брака и потерь электроэнергии вдвое, но и позволяет получать керамические изделия диаметром 600 мм и выше. Как и FDM, ММВС позволяет формовать заготовки без каких либо ограничений по сложности геометрической формы (кроме толщины стенки заготовки, которая не должна превышать 12мм).

### **1.3.3 Методы спекания изделий из керамических материалов на основе нитрида кремния**

#### **1.3.3.1 Реакционное спекание в азоте**

Метод получения керамики по технологии реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК) заключается в азотировании отформованных различными способами заготовок из тонкодисперсного порошка кремния газообразным азотом при температурах до 1723 –1773 К в процессе которого кремний превращается в нитрид кремния [73, 74]. Поскольку при реакционном спекании основную роль играет движение азота в толщ заготовки из кремния, отформованные заготовки должны обладать достаточной для протекания газотранспортных реакций пористостью (20-30%). Впрочем, как формовка ГЛК, так и формовка при помощи трехмерных FDM и ММВС автоматически влекут за собой пористость близкого порядка, обусловленную наличием каналов выхода технологической связки, а также несовершенством механизма компактирования порошка при формовке. Отсутствие усадки или увеличения размеров в процессе синтеза при РСНК происходит из-за увеличения объема материала путем образования нитрида кремния, который заполняет объем внутренних пор заготовки. По этим причинам керамика на основе нитрида кремния после указанных видов формовки и РСНК имеет остаточную пористость 17–25%. Для еще большего уменьшения пористости изделий после РСНК в шихту возможно введение спекающих добавок MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др., но как уже было указано в п 2.1 введение этих добавок может существенным образом ухудшить эксплуатационные свойства получаемых изделий. Несомненным преимуществом РСНК перед другими технологиями спекания является возможность получения изделий, не требующих дополнительной механической обработки, лишь в небольшом ряде случаев необходима шлифовка поверхности или доведение ее до необходимого размера.

Спеченный нитрид кремния после РСНК обладает высокотемпературной прочностью, износостойкостью и, одновременно с этим невысокой плотностью, что влечет за собой снижение твердости и других механических свойств. Впрочем, как показала экспериментальная практика, керамика на основе нитрида кремния, отформованная по технологиям ГЛК, FDM и ММВС и спеченная по технологии РСНК вполне пригодна в качестве материала для ускоренного изготовления прототипов ЭРД.

### **1.3.3.2 Реакционное спекание в азоте, с последующим активированным доспеканием**

В случае необходимости изготовления деталей ЭРД с повышенной стойкостью к механической нагрузке необходимо обеспечить повышение плотности материала, что невозможно без оптимизации технологии его изготовления. Повышение плотности материала также необходимо, если к керамическому узлу предъявляется требование по герметичности. Методами повышения плотности деталей из нитрида кремния, полученных по технологии РСНК, являются допрессовывание изделий после РСНК в газостатах, либо дополнительное спекание изделий, содержащих в своем составе спекающие добавки MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при более высоких температурах, чем при РСНК (до двух часов при 2073 К) и избыточном давлении азота (0,2...1 МПа), необходимом для подавления диссоциации Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [75 – 94]. Данная технология показала свою жизнеспособность при использовании для ограниченных партий деталей, отформованных по технологии ГЛК к которым не предъявляются высокие требования по диэлектрическим свойствам, поэтому данная технология малоприменима для получения керамических деталей ЭРД

## **1.4 Научно-технические задачи, решаемые в работе**

В результате сравнительного анализа различных видов керамических материалов, стойких к ионной эрозии, в сочетании с оценкой технологичности, представленными выше, в качестве материала для ускоренного изготовления прототипов ЭРД можно предложить керамику системы нитрид бора – нитрида кремния (BN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Такой материал может быть получен либо реакционным спеканием предварительно отформованных по различным технологиям заготовок, либо горячим прессованием. В случае разработки перспективных образцов ЭРД для наземной отладки режимов и рабочих процессов (при отсутствии ресурсного испытания разрабатываемого образца) также возможно применение в качестве материала для керамических деталей ЭРД керамики системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или даже нитрида кремния, не содержащего добавок, спеченные по технологии РСНК. Два этих материала, как показали исследования [95], наряду с удовлетворительным сопротивлением ионной эрозии и превосходными диэлектрическими свойствами, обладают высокой технологичностью и повышенной повторяемостью физико-химических свойств от одной лабораторной партии к другой. Таким образом, научно-техническими задачами, решаемыми в данной работе стали выбор оптимального состава керамики на основе нитрида кремния и отработка технологии и режимов получения прототипов деталей ЭРД из этого материала, а также изучение физических свойств разрабатываемых керамических материалов.

## **2 Изучение физических свойств разрабатываемых керамических материалов**

### **2.1 Методика получения образцов**

В результате изучения литературных источников, приведенных в Главе 1, появилась необходимость изучения свойств керамик системы нитрид кремния – нитрид бора, с целью выявить возможность применения этого материала для изготовления конструктивных элементов ЭРД. Как указано выше, гексагональный нитрид бора (α-BN) представляет собой соединение с преимущественно ковалентным типом связи. Известно [74], что для таких

тугоплавких соединений процессы диффузионного переноса, пластической деформации и т.п., ответственные за твердофазное спекание, отсутствуют до температуры диссоциации. Поэтому для получения материалов на основе BN используют процессы, в которых массоперенос активизируется химической реакцией с участием газовой, жидкой фазы или внешним воздействием. В данной работе для получения материалов на основе BN использованы процессы, в которых массоперенос активизируется химической реакцией с участием газовой фазы – азота ( $N_2$ ). Выполнены эксперименты по химическому азотированию различных исходных материалов и их смесей. Для снижения влияния режимов получения, все образцы, варьировавшиеся по химическому составу шихты, формовались и термообрабатывались по абсолютно одинаковой технологии. Формовку образцов производили полусухим прессованием на ручном гидравлическом прессе с максимальной нагрузкой при прессовании 8 тонн (см. Рис 2.1). В качестве технологической связки в прессуемый порошок добавляли 1,5% водный раствор полиакриловой кислоты (до 1,5% от массы порошка).

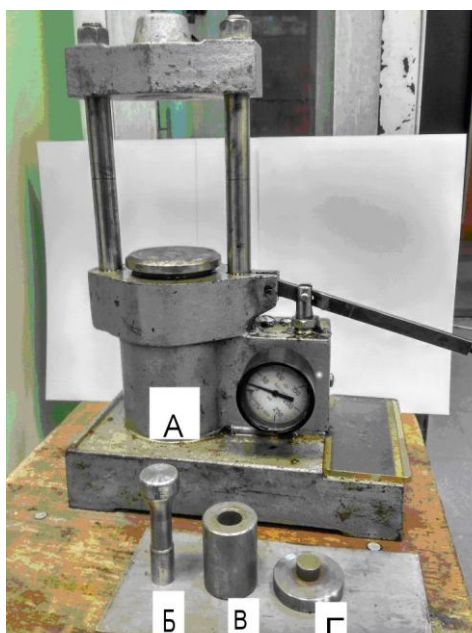


Рис 2.1 Ручной гидравлический пресс (а) с максимальной нагрузкой 8 тонн и пресс-форма (б – верхний пуансон, в – матрица, г – нижний пуансон) для получения цилиндрических образцов методом полусухого прессования

Отпрессованные образцы (Рис 2.2) представляли собой цилиндрики диаметром  $16 \pm 0.1$  мм высотой  $18 \pm 3$  мм и массой (до РС)  $5 \pm 1$  граммов. В случае необходимости получения большего диаметра образца использовался электромеханический гидравлический пресс с усилием до 20 тонн и пресс-форма с пуансоном большего диаметра. После прессования, без предварительной сушки, образцы помещались в герметизированную печь в атмосферу особоочистого азота (давление 0,15 МПа) и подвергались нагреву до температуры 1673 К; за 12 часов, с последующей 10 часовой выдержкой при этой температуре.

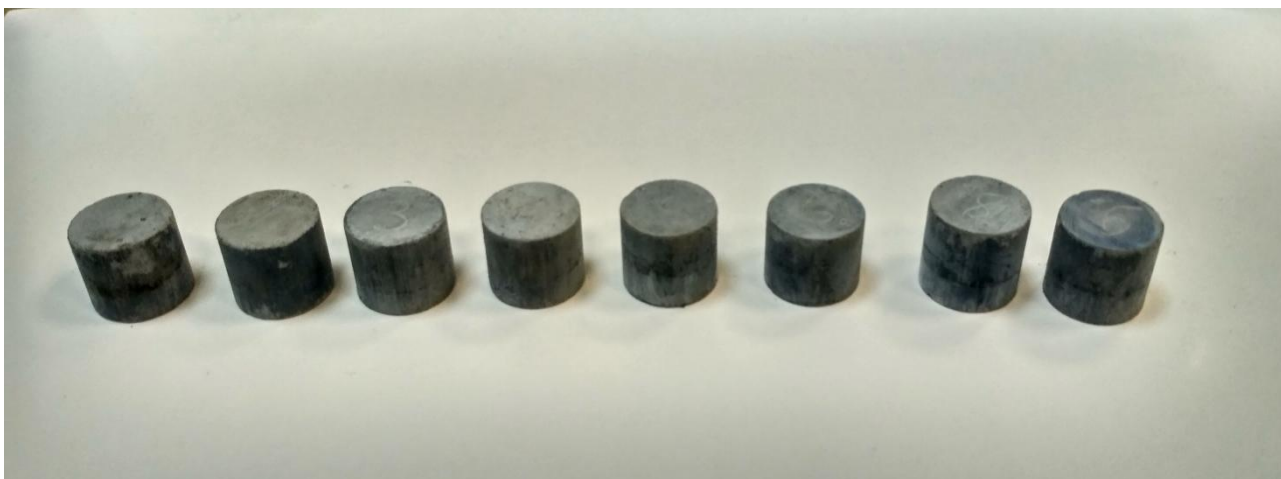


Рис 2.2. Образцы керамики, полученные полусухим прессованием и спеченные в атмосфере азота

В качестве шихты для полученных образцов использовали три разных состава:

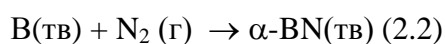
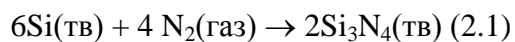
1. Смесь мелкодисперсных порошков бора и  $\alpha$ -нитрида бора;
2. Смесь мелкодисперсных порошков бора и кремния;
3. Смесь мелкодисперсных порошков  $\alpha$ -нитрида бора и кремния.

### 2.1.1 Азотирование смеси бора и нитрида бора

Способ связан с азотированием аморфного бора, находящегося в пористой заготовке в смеси с BN. Оптимальное содержание бора в шихте составляет 20%. Образцы, полученные по этой технологии при температуре азотирования до 1873 К, содержат непрореагировавший бор. Остаточный бор значительно увеличивает электропроводность керамики. Для полного азотирования бора, вероятно, требуется более высокая температура и давление азота, которые не были достигнуты из-за недостаточной технологической базы лаборатории. При азотации образцы увеличиваются в размерах и были склонны к растрескиванию. Экспериментальные образцы были признаны непригодными для дальнейших испытаний.

### 2.1.2 Азотирование смеси бора и кремния

Способ заключается в использовании химической реакции азотирования бора и кремния высокой дисперсности в присутствии следов борного ангидрида ( $B_2O_3$ ), сажи (C) и других активаторов спекания. При температуре выше 1673 К протекают химические реакции азотирования:



Выполнены эксперименты по азотированию смесей с различным соотношением бора и кремния. Оптимальное содержание бора в шихте было признано на уровне 50%. Такой состав приводит к получению материала с пористостью 30%. Во всех случаях образцы, полученные по этой технологии при температуре азотирования до 1673 К, содержат непрореагировавший бор. При азотации образцы увеличиваются в размерах («распухают») и склонны к растрескиванию. Экспериментальные образцы также были признаны непригодными для дальнейших испытаний.

### 2.1.3 Азотирование смеси нитрида бора и кремния

Реализован способ получения изделий на основе нитрида бора путем реакционного спекания смеси нитрида бора ( $\alpha$ -BN) и высокодисперсного кремния (Si) при  $T=1673$  К, в течение 10 часов. В этом случае показано, что наиболее существенное влияние на свойства керамики оказывает соотношение в исходной шихте нитрида бора и кремния. В результате реализации этого способа получена керамика с пористостью до 30%, обладающей термостойкостью до 1373 К и удовлетворительными механическими свойствами, позволяющими получить образцы для изучения электрофизических свойств и стойкости к воздействию ионно-плазменного распыления.

## 2.2 Сравнение распыляемости керамик, содержащих BN, при воздействии ионов Ag<sup>+</sup> и Xe<sup>+</sup>

Эксперименты по сравнению распыляемости керамик, содержащих BN проводились в МАИ [22, 23] в вакуумной камере, откачиваемой паромасляным диффузионным насосом, при остаточном давлении  $P_{ост} = 8 \cdot 10^{-4}$  Па. В процессе эксперимента давление в камере повышалось до значений  $P_{раб} = (8 \dots 12) \cdot 10^{-3}$  Па за счет натекания рабочего тела. Для ограничения миграции паров масла в рабочую зону, связанной с работой диффузионного насоса, в вакуумную систему установки была встроена криоловушка, охлаждаемая жидким воздухом до температуры 130...150К. Применение криоловушки позволило снизить давление паров масла в камере примерно на 1,5 порядка.

Коэффициенты распыления определялись весовым методом как  $Y = \Delta m / (I_i \tau)$  [мг/Кл], где  $\Delta m$  – потеря массы мишени за время эксперимента  $\tau$ ,  $I_i$  – средний за время  $\tau$  ионный ток на поверхности мишени. Потеря массы измерялась взвешиванием мишени на высокоточных (точность взвешивания 0,1мг) аналитических весах до и после эксперимента. Ионный ток на поверхности мишени измерялся зондом, имеющим те же геометрические характеристики, что и исследуемая мишень, и периодически вводимым в поток.

Схема экспериментального участка для определения коэффициентов распыления показана на Рис2.3.

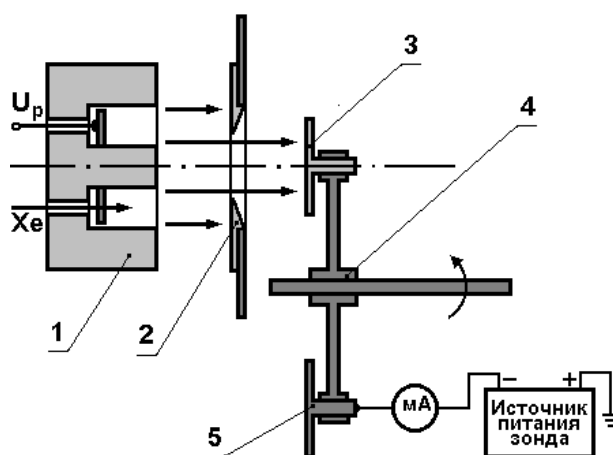


Рис 2.3. Схема экспериментального участка [23]. 1 – источник ионов; 2 – диафрагма; 3 – мишень; 4 – опорно-поворотное устройство; 5 – ионный зонд

В качестве источника ионов применялся ускоритель с замкнутым дрейфом электронов (на базе СПД) с диаметром канала 35мм, позволяющий получать устойчивые потоки



квазинейтральной плазмы в диапазоне энергий 120...400эВ при плотностях ионного тока на поверхности мишени до 30мА/см<sup>2</sup>.

Существенным моментом при рассмотрении параметров ионного потока является энергия ионов, покидающих канал ускорителя и падающих на мишень. Как свидетельствуют результаты исследований СПД, поток ионов, создаваемый данным типом ускорителей, не является моноэнергетическим, и частицы, покидающие ускорительный канал, имеют определенное (и весьма сильное) распределение по энергиям. Кроме того, помимо однозарядных ионов в потоке могут присутствовать и двух- и трехзарядные. Оба эти обстоятельства требовали определения средней энергии частиц, покидающих ускорительный канал, для чего была проведена серия экспериментов по определению энергетического и зарядового состава потока. Зарядовый состав ионного потока Хе при различных разрядных напряжениях  $U_p$  приведен в Таблице 2.1.

Таблица 2-1. Зарядовый состав потока ионов

Заряд	Концентрация ионов в потоке				
	$U_p = 160 \text{ V}$	$U_p = 200 \text{ V}$	$U_p = 250 \text{ V}$	$U_p = 300 \text{ V}$	$U_p = 350 \text{ V}$
+	0,87	0,88	0,89	0,89	0,89
2+	0,13	0,12	0,11	0,11	0,11
$\Sigma$	1	1	1	1	1

Измерения спектра показали, что поток частиц, ускоренный источником и прошедший сквозь вырезающую диафрагму, состоит только из атомов рабочего тела и не содержит посторонних примесей распыленных со стенок канала или с диафрагмы. По крайней мере, при заданной чувствительности масс-спектрометра суммарная интенсивность обнаруженных в спектрах «посторонних» пиков не превышала 0,1% от сигнала рабочего тела.

Для выбора оптимального состава керамики исследованы зависимости коэффициентов распыления керамик моноатомными ионами Хе<sup>+</sup> от концентрации BN в образцах типа BN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Для сравнительной оценки были выбраны композиты типа БПП (BN+SiO<sub>2</sub>) и СБН (Сиалон+BN) – керамические материалы, обладающие высокой устойчивостью к ионному облучению, разработанные и изготавливаемые в России методами горячего прессования. Кроме того, БПП в настоящее время достаточно широко применяется в конструкции серийных СПД и поэтому наиболее интересен для сравнения. Образцы керамических композитов всех трёх типов были исследованы на предмет зависимости коэффициента распыления от концентрации BN в составе керамики,  $C_{BN}$  и энергии ионов,  $E_o$ . Результаты этого исследования представлены на рисунках 2.4—2.9.

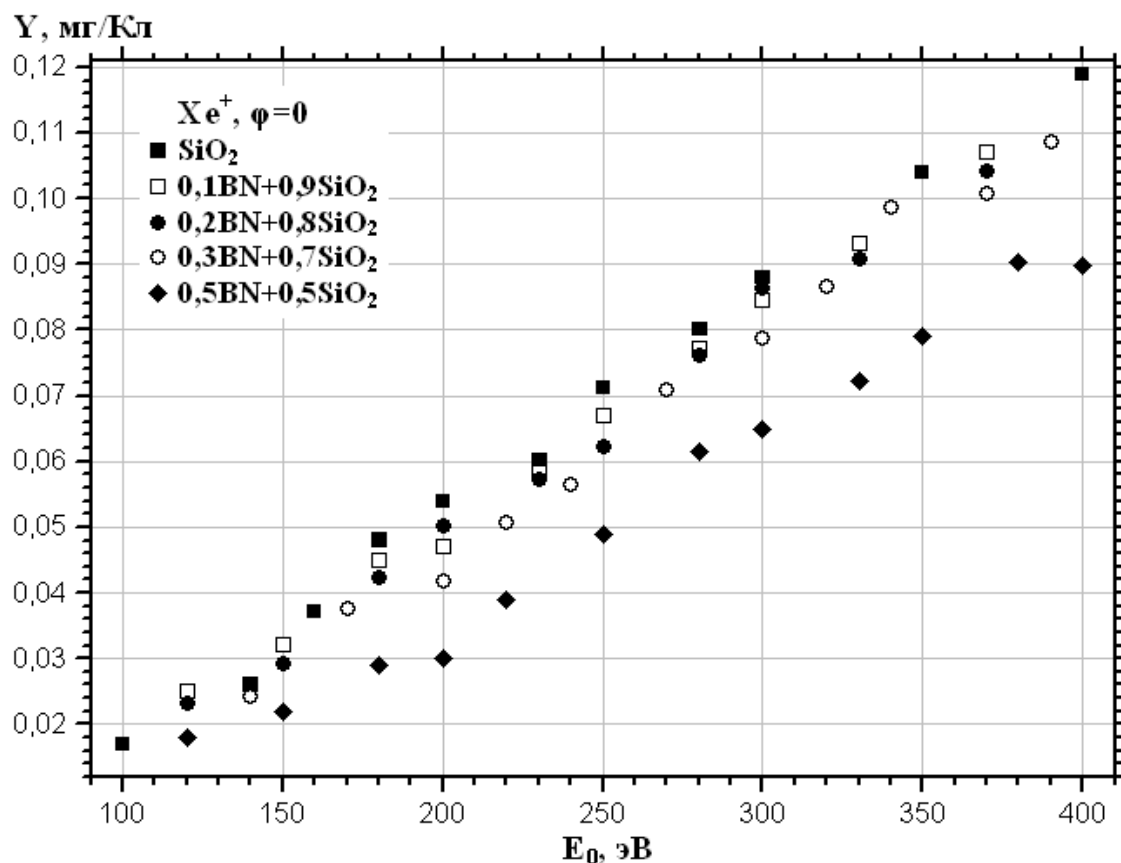


Рис 2.4. Зависимость коэффициентов распыления композита BN+SiO<sub>2</sub> с различной концентрацией BN ( $C_{BN}=0,1-0,5$ ) от энергии ионов[23]

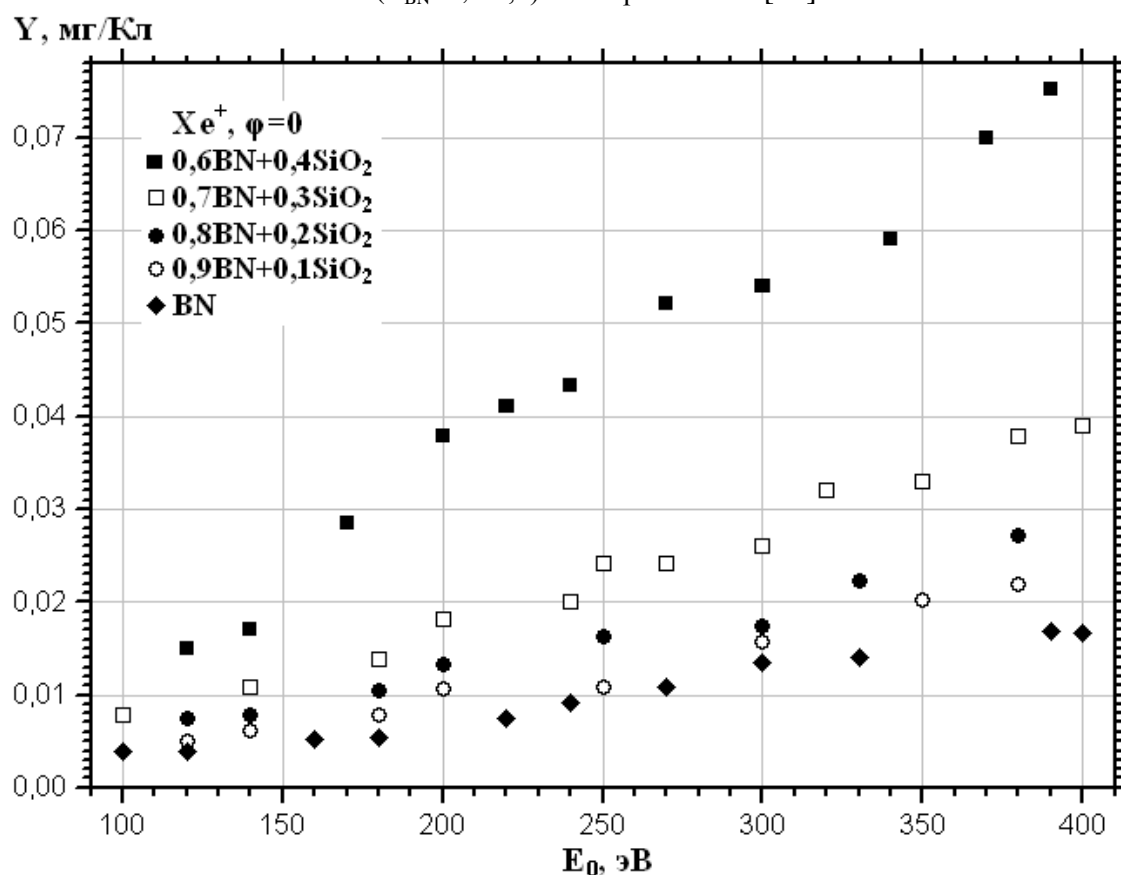


Рис 2.5. Зависимость коэффициентов распыления композита BN+SiO<sub>2</sub> с различной концентрацией BN ( $C_{BN}=0,6-0,9$ ) от энергии ионов[23]

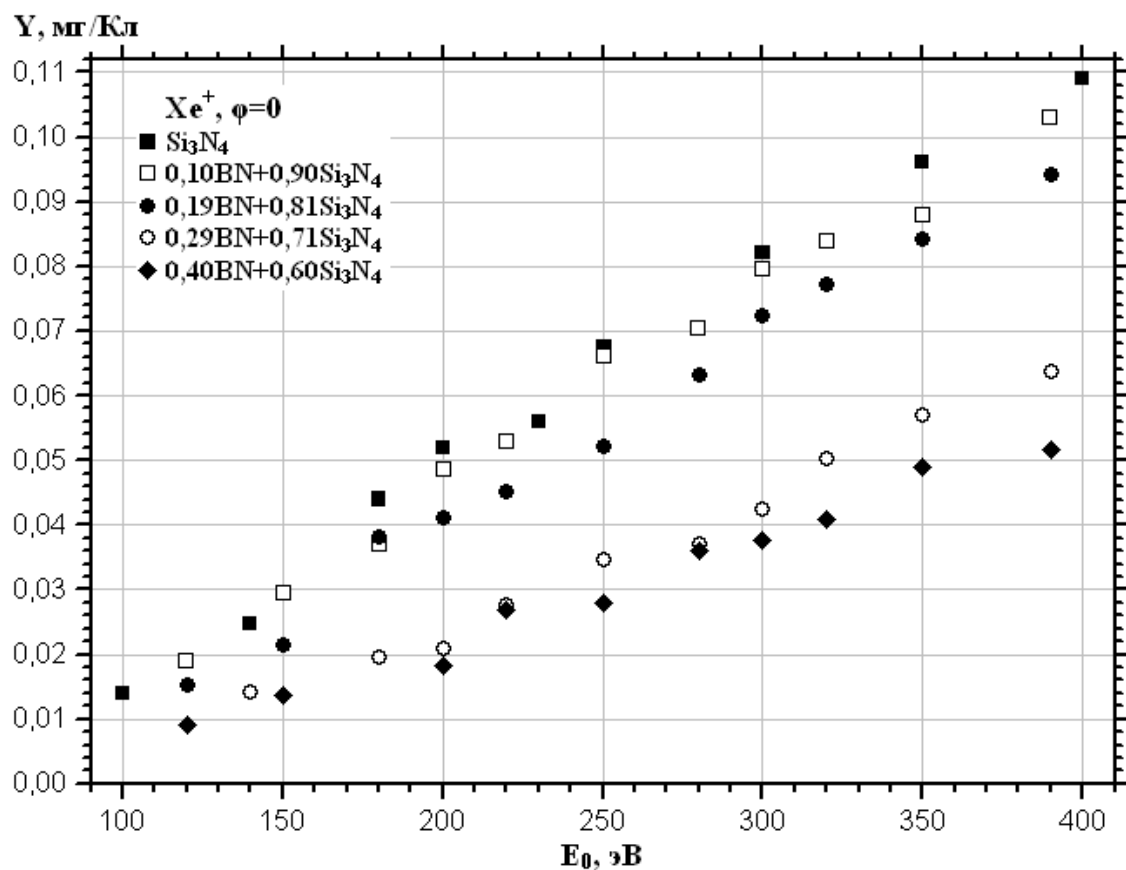


Рис 2.6. Зависимость коэффициентов распыления композита  $BN+Si_3N_4$  с различной концентрацией  $BN$  ( $C_{BN}=0,1-0,4$ ) от энергии ионов [23]

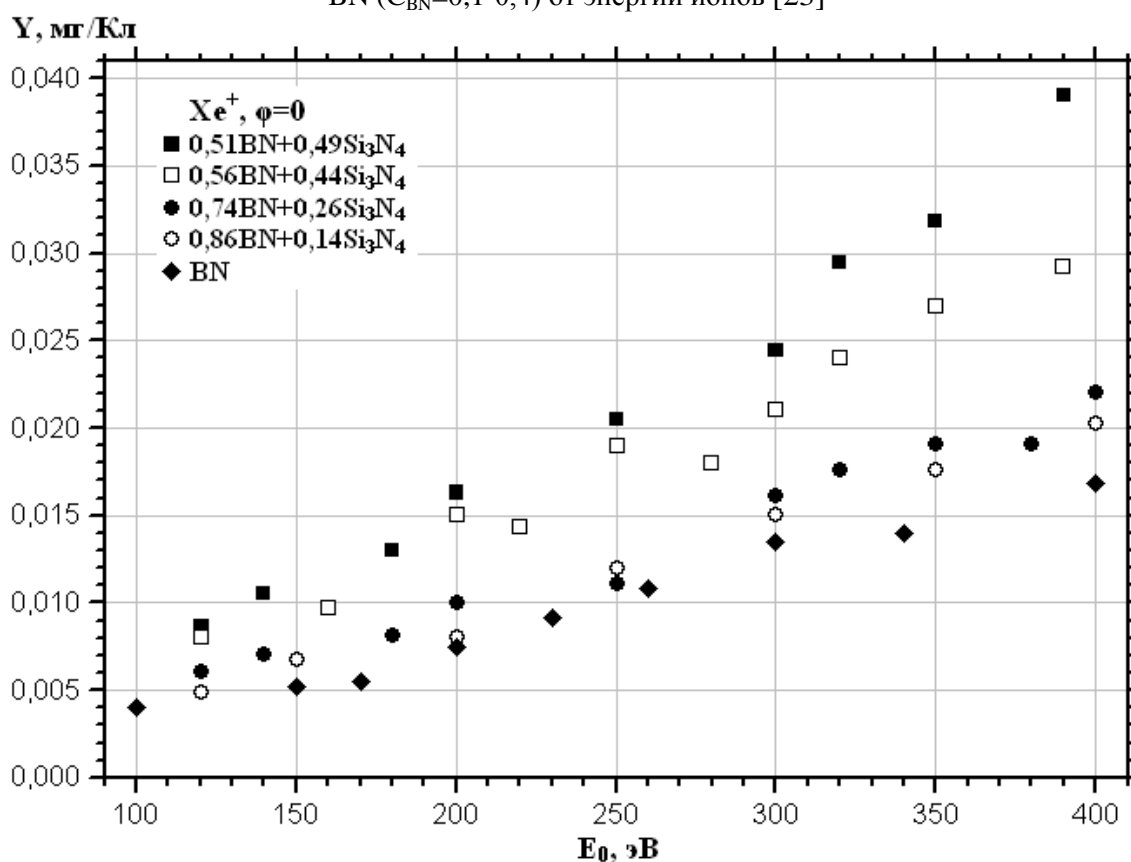


Рис 2.7. Зависимость коэффициентов распыления композита  $BN+Si_3N_4$  с различной концентрацией  $BN$  ( $C_{BN}=0,5-0,9$ ) от энергии ионов [23]

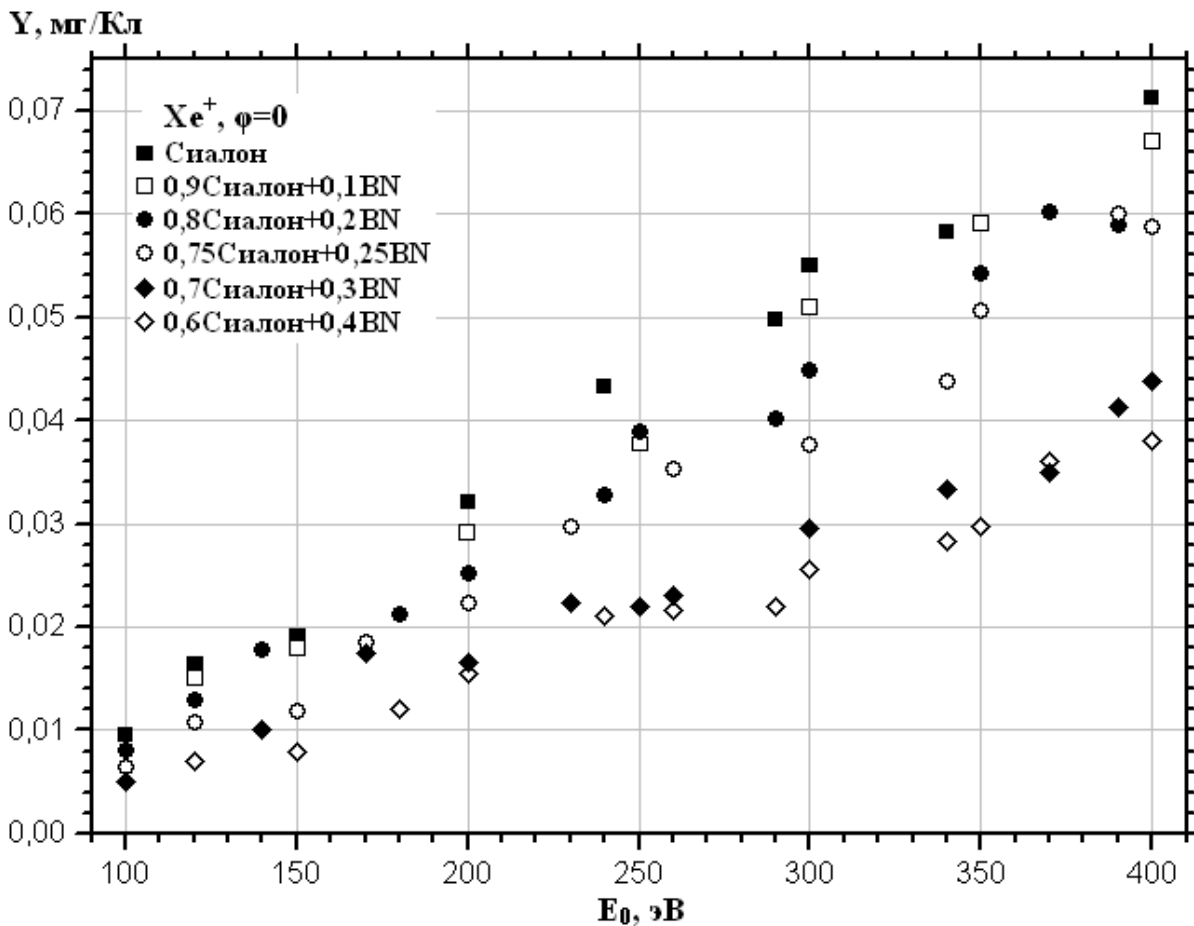


Рис 2.8. Зависимость коэффициентов распыления композита Силалон+BN с различной концентрацией BN ( $C_{BN}=0,1-0,4$ ) от энергии ионов [23]

Из представленных на рисунках 2.4-2.9 графиков видно, что при увеличении концентрации нитрида бора, как трудно распыляемого компонента в составе исследованных керамик, общий коэффициент распыления композита снижается – от значений  $Y$ , характерных для чистого, легко распыляемого материала связки, до значений  $Y$ , соответствующих нитриду бора. При этом, как следует из графиков, интенсивность этого снижения неодинакова – по краям диапазона изменения концентрации нитрида бора она невелика, а при средних значениях  $C_{BN}$  увеличивается. На рисунке 2.10 приведены графики изменения величины коэффициентов распыления исследованных композитов в зависимости от концентрации нитрида бора при энергии ионов 300 эВ (при движении ионов перпендикулярно к поверхности исследуемой керамики). Здесь за точку  $C_{BN}=1$  принято значение  $Y$  для чистого нитрида бора, а в качестве точки  $C_{BN}=0$  используются значения коэффициента распыления для легко распыляемых компонент – диоксида кремния и нитрида кремния.

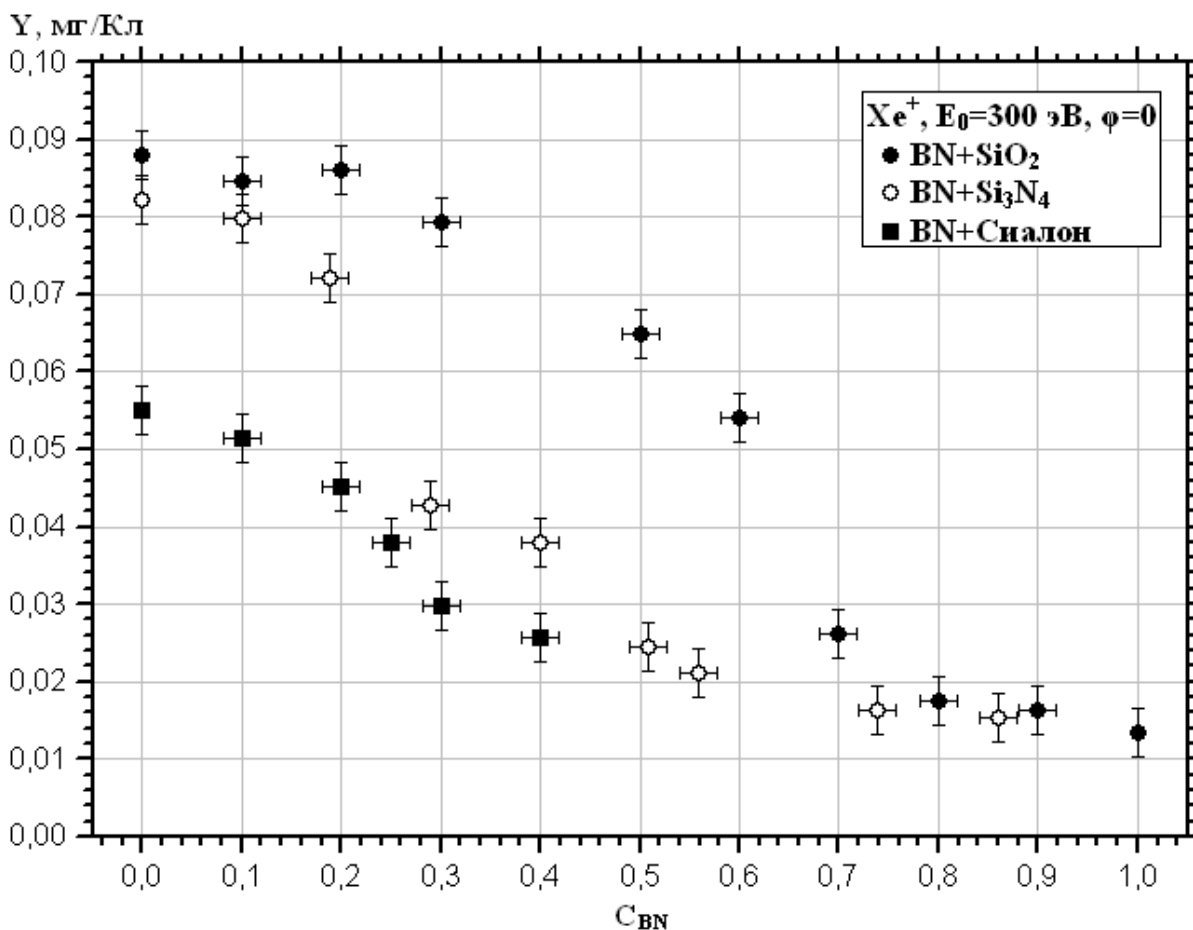


Рис 2.9. Зависимость коэффициентов распыления исследованных керамических композитов от концентрации нитрида бора[23]

Из приведённых на рисунке 2.9 графиков видно, что зависимости коэффициента распыления исследованных композитов от концентрации в них нитрида бора демонстрируют непрерывное снижение суммарных значений  $Y$ , начинаясь от значений для чистого легко распыляемого компонента (диоксид кремния и др.) при нулевой концентрации BN и заканчиваясь значениями для чистого нитрида бора при его 100-процентной концентрации. При этом, по интенсивности снижения значений  $Y$  в зависимости можно выделить три участка.

Первый участок находится в области концентраций нитрида бора на уровне  $C_{BN} \leq 0,2$ . Здесь имеет место относительно слабое снижение коэффициента распыления по мере увеличения концентрации нитрида бора. Коэффициенты распыления композита на этом участке несильно отличаются от значений  $Y$  для легко распыляемого компонента, который, по-видимому, и вносит основной вклад в общее распыление – влияние нитрида бора здесь незначительно.

На втором участке ( $C_{BN}$  находится примерно в интервале от 0,2 до 0,7) наблюдается интенсивное снижение значений  $Y$ . Здесь влияние трудно распыляемого нитрида бора на общий коэффициент распыления композита становится заметным и постоянно растёт, в то время как влияние легко распыляемого компонента снижается.

На третьем участке (при  $C_{BN}$  свыше 0,7) вклад нитрида бора в общую сумму распыления становится преобладающим, общий коэффициент распыления композита меняется слабо, и его значения становятся близки к значениям для чистого нитрида бора.

Следующее обстоятельство, которое следует отметить, это достаточно сильное различие значений коэффициентов распыления для двух композитов –  $\text{BN}+\text{SiO}_2$  (БГП) и  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$  – при средних значениях концентрации нитрида бора. Значения  $Y$  для чистых легко распыляемых компонент отличаются друг от друга несильно 0,088 мг/Кл для  $\text{SiO}_2$  и 0,082 мг/Кл для  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При этом на начальном и конечном участках изменения концентрации нитрида бора значения  $Y$  для обоих композитов близки. На начальном участке отличаются друг от друга примерно на ту же величину, что и чистые нитрид и диоксид кремния, а на конечном практически не отличаются и близки к значениям  $Y$  для нитрида бора. Однако в средней части зависимости композиты отличаются друг от друга очень сильно – при  $Y=0,4\dots0,5$  – значения коэффициентов распыления для композита с оксидом кремния в среднем в 2 раза выше, чем значения для композита с нитридом кремния.

Снижение зависимости одного композита по отношению к другому заслуживает внимания, т.к. позволяет сделать важный вывод: при средних концентрациях нитрида бора композит с нитридом кремния более предпочтителен для использования в СПД, нежели БГП. Очевидно, что этот вывод справедлив только для устойчивости к ионной эрозии – остальные факторы, играющие роль при практическом выборе материала, в том числе и конструкционные свойства будут рассматриваться позже. Тем не менее, с точки зрения устойчивости к ионному распылению керамика  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$  выглядит по сравнению с  $\text{BN}+\text{SiO}_2$  более привлекательно – и во всём диапазоне изменения  $C_{\text{BN}}$ , и, особенно, в средней его части. Однако это обстоятельство требует и своего научного объяснения, в отношении которого можно пока лишь предложить рабочую гипотезу.

Одним из наиболее вероятных объяснений столь резкого различия в коэффициентах распыления между двумя композитами при средних концентрациях нитрида бора, является то, что в случае композита с нитридом кремния имеет место, повышенное содержание азота, благодаря чему в процессе распыления происходит частичное восстановление трудно распыляемого нитрида бора. Имеются экспериментальные данные по распылению керамик нитридной группы, согласно которым поверхностные слои материала в результате распыления обедняются азотом [22]. В результате такого обеднения в нашем случае поверхность обогащается бором и кремнием, коэффициенты распыления, которых на порядок выше, чем значения  $Y$  для их нитридов и оксидов. Однако в случае избытка азота в структуре материала (как, например, в композите  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ ) возможно восстановление нитридов как бора, так и кремния, что снижает интенсивность распыления материала в целом. В случае же композита с диоксидом кремния концентрация азота в материале существенно меньше, и процесс восстановления нитрида бора менее заметен. Правда, в этом случае из-за наличия в структуре кислорода возможно образование нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и оксида бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), которые также имеют низкие коэффициенты распыления (по сравнению с бором и кремнием), однако суммарная концентрация активной «газовой» фазы приходящаяся на один атом бора или кремния здесь заметно ниже, чем в композите  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ , и процесс «восстановления» керамической структуры, если он действительно имеет место, должен протекать менее интенсивно. Возможно, этим и объясняется столь заметное различие коэффициентов распыления двух композитов при средних концентрациях нитрида бора.

Сделанное предположение выглядит особенно убедительно, особенно если учесть избыточность азотной (газовой) составляющей, приходящейся на один атом «твёрдой»

фазы – бора или кремния (рисунок 2.10в). Видно, что относительная концентрация атомов азота в композите с нитридом кремния существенно выше, чем в композите с диоксидом кремния, причем для  $\text{BN}+\text{SiO}_2$  она постоянна и равна 1, а для  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$  меняется в зависимости от концентрации нитрида бора от 1,44 при  $C_{\text{BN}}=0,9$  до 36,96 при  $C_{\text{BN}}=0,1$ . Не исключено, что при увеличении концентрации атомов азота в составе композита растет и вероятность рекомбинации молекул нитрида бора, разрушающихся в процессе распыления.

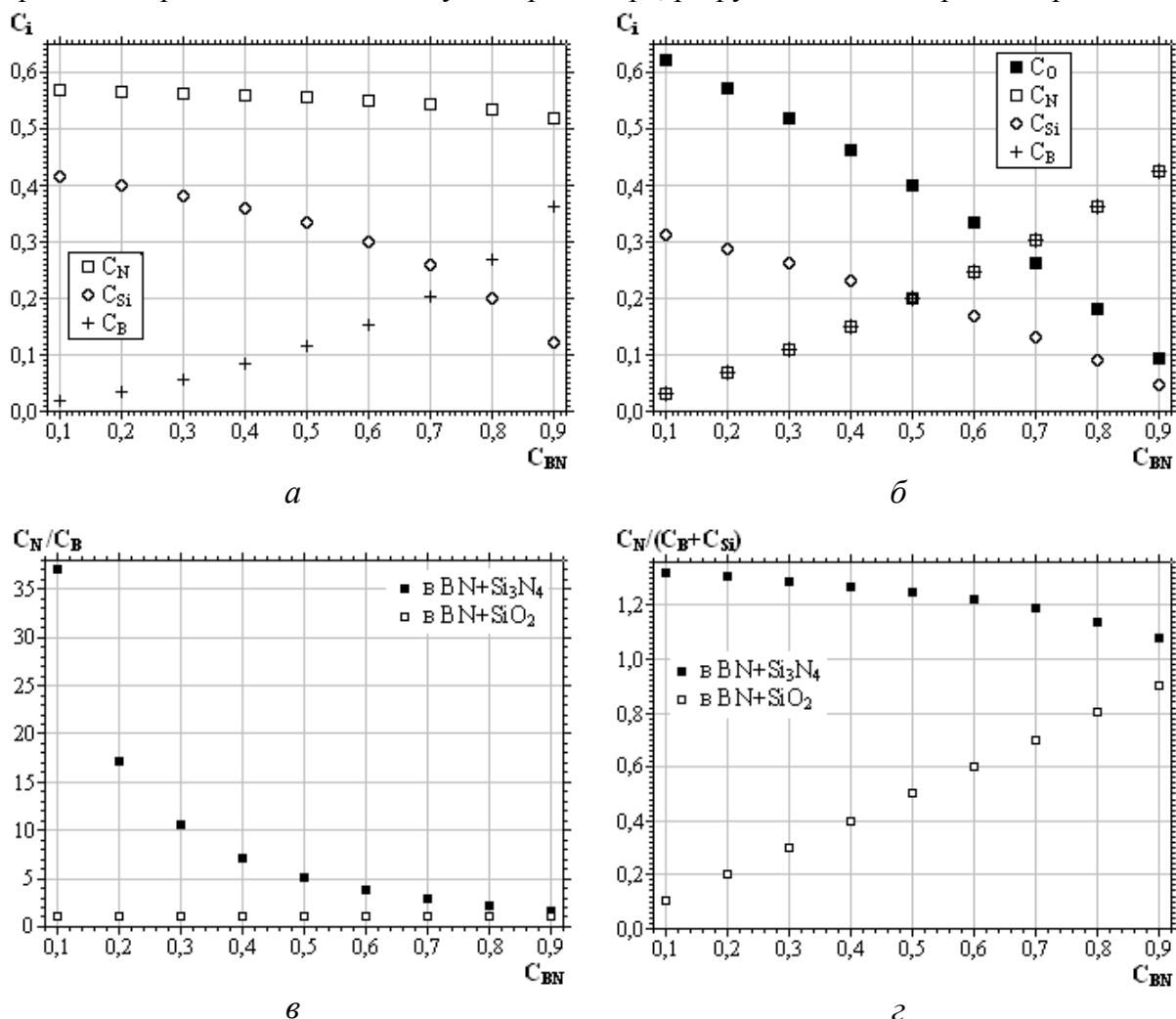


Рис 2.10. Изменение концентрации элементов в зависимости от концентрации нитрида бора в составе композитов  $\text{BN}+\text{SiO}_2$  и  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ :  
 а – концентрация элементов в композите  $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ ; б – концентрация элементов в композите  $\text{BN}+\text{SiO}_2$ ; в – относительная концентрация атомов азота и бора в композитах; г – концентрация атомов азота относительно суммарной концентрации атомов бора и кремния в композитах [23]

В заключении можно сказать следующее. Представленные на рисунке 2.9 зависимости коэффициента распыления керамических композитов  $Y$  от концентрации в них нитрида бора  $C_{\text{BN}}$  нелинейны и по своему характеру существенно отличаются от аддитивной модели распыления. Точно так же в данном случае неприменима и модель, подразумевающая зависимость не от объёмных, а от поверхностных концентраций компонентов – зависимость  $Y$  от  $C_{\text{BN}}$  хоть и не линейна, однако носит совершенно иной, прямо противоположный полученной зависимости, характер. По-видимому, выявленная закономерность описывается более сложными математическими законами, определение которых, опять же, связано с

анализом изменения структуры и состава поверхности под действием ионной бомбардировки.

### Связь механических свойств материала BN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с концентрацией нитрида бора

Из представленной на Рис.2.11 диаграммы (кривая Y) видно, что с увеличением концентрации нитрида бора массовый коэффициент распыления керамики неравномерно падает. При содержании нитрида бора менее 50 вес.% от общей массы керамики распыляемость резко возрастает. С другой стороны, при содержании нитрида бора более 75 масс.% от общей массы керамики существенно ухудшаются механические свойства керамики. Фактически наблюдается логарифмическая зависимость предела прочности от концентрации нитрида бора. Испытания изгибной прочности керамических образцов показали, что удовлетворительные механические свойства наблюдаются при содержании связки (нитрида кремния) не менее 35%. Таким образом, оптимальным с точки зрения механических свойств и распыляемости можно считать интервал содержания нитрида бора в диапазоне 55...70 масс.% (активатор спекания и примесные фазы в этих расчетах не учитываются).

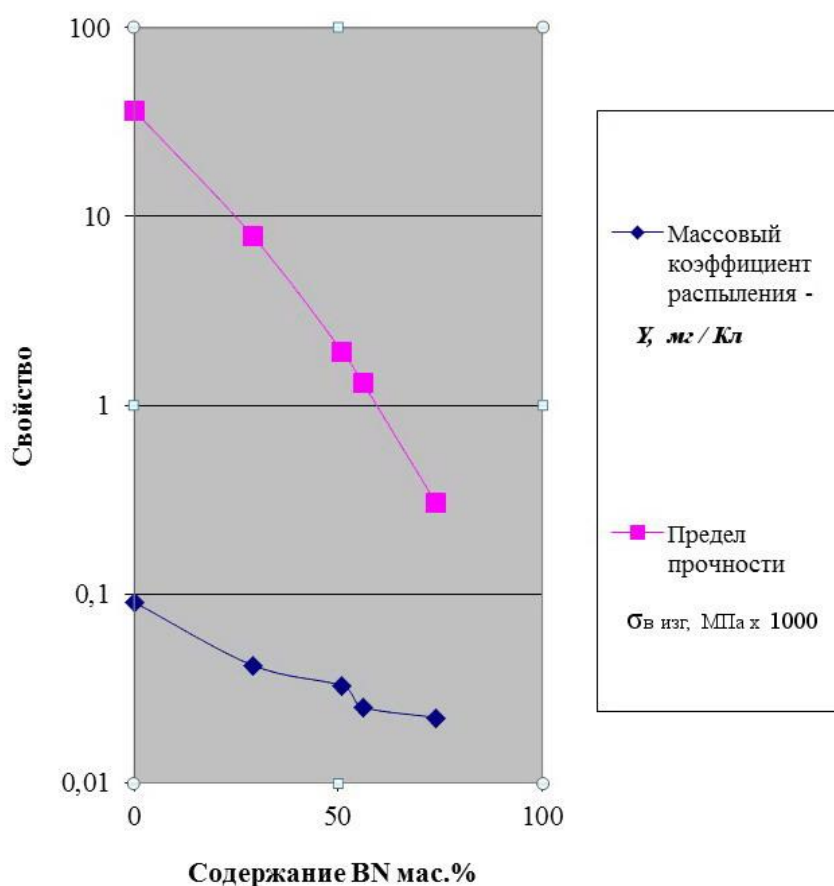


Рис 2.11. Зависимость предела прочности при сжатии и массового коэффициента распыления образцов от концентрации нитрида бора в керамической матрице

В результате проведенной экспериментальной работы удалось выявить максимально стойкий к распылению материал, имеющий удовлетворительные механические свойства — композиционную керамику с составом 53 вес.% BN + 47 вес.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Данный материал и был предложен как керамика, наиболее подходящая для узлов ЭРД.



## 2.3 Результаты структурно-фазовых исследований полученных керамических материалов системы BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 2.3.1 Результаты рентгенофазового анализа

Метод основан на том, что при взаимодействии характеристического рентгеновского излучения с объектом вследствие дифракции и интерференции возникает спектр линий, по угловому положению и ширине которых рассчитываются межслоевые расстояния, параметры элементарной ячейки, размеры блоков когерентного рассеяния и другие параметры материалов [96].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на приборе ALR X'TRA фирмы Thermo-Fisher Scientific (Швейцария) с медным анодом (CuK $\alpha$ ). Режим съемки 25 мА, 40 кВ (1,0 кВа). Коллимационные горизонтальные щели (ограничивающие вертикальное расхождение пучка рентгеновских лучей) имели размер 1,5 и 1,5 мм. Щели на детекторе 0,5 мм и 0,3 мм ограничивали регистрируемое излучение, обеспечивая разрешение 0,06502 $\Theta$  при регистрации дифракционных максимумов. В вертикальном направлении пучок ограничивали щели Соллера с угловым расхождением 1,5 градуса. При съемке рентгенограмм использовали дискретный способ движения счетчика с временем набора импульсов 3,6 с. на точку (эквивалентно 0,333 град/мин при непрерывном сканировании). Число зарегистрированных импульсов за 3,6 с. в области наиболее яркой линии нитрида бора составило более 10000 при фоне 80 импульсов. Такое соотношение сигнал/шум достаточно для проведения количественного фазового анализа.

Для выполнения РФА использовали программу Crystallographica Search-Match Version 3, 1, 0, 0 Copyright © 1996-2008, Oxford Cryosystems (CSM 3.10) и базу данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF-2 (2010 г). После выбора эталонных рентгенограмм, которые наиболее полно описывают фазовый состав исследуемых материалов, программой CSM 3.10 выполняли количественный анализ методом полнопрофильного анализа рентгенограммы Ритвельда с помощью программы Siroquant 3.0.

Анализ фазового состава керамических образцов материалов показывает, что все они представляет собой многофазные смеси. Основной фазой является нитрид бора гексагональной модификации (пространственная группа P63/mmc). Параметры элементарной ячейки близки к эталону (PDF-2 #000-34-0421). Керамической матрицей является кристаллическая масса на основе альфа- и бета- нитридов кремния ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) гексагональной модификации. Пространственная группа и параметры элементарной ячейки  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> близки к эталону: PDF-2: пр.г. P31c #010-71-6746. Бета нитрид кремния  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> близок к эталонной рентгенограмме PDF-2: пр.г. P63 #010-82-0698. Продуктом частичного окисления в процессе азотирования является оксинитрид кремния Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O с параметрами элементарных ячеек, близкими к эталонам из картотеки PDF-2. Количество Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O по рентгенографическим данным мало, тем не менее, при расчётах количественного состава по программе Siroquant 3.0 оксинитрид был включен в перечень уточняемых фаз, что существенно улучшило расчётные параметры достоверности результатов. Результаты идентификации рентгеновских линий после проведения РФА отражены на Рис2.12. Как видно из этой дифрактограммы, для исследованных образцов характерно наложение линий в области углов 26-28 град.2 $\theta$ , включающих наиболее яркую линию нитрида бора – 002. Тем не менее, все фазы идентифицируются однозначно.

В ходе эксперимента исследовали рентгенограммы керамик с поверхности после распыления и тех же образцов после шлифовки верхнего слоя на глубину 90-100 мкм. При этом ставили задачу выявить структурные изменения, которые наблюдаются в процессе распыления ионно-плазменным потоком. Так как унос материала в процессе распыления не значителен и составляет порядка 0,1 г, изучение состава поверхности производили с точностью не хуже 0,35 мол.% содержания фазы. Глубина исследуемого рентгеновской дифракцией слоя материала при длине волны  $\lambda=0,154$  нм. на медном аноде оценивается в 30-40 мкм (при учете массового коэффициента рассеяния нитрида бора). При диаметре образца 30 мм и плотности около 2500 кг/м<sup>3</sup> масса исследуемого дифрактометрическим способом материала на поверхности составляет менее 0,3 г для суммы фаз. Таким образом, точность определения фазового состава в пересчёте на массу распыляемого материала составляет от 0,0001 до 0,001 г. Рентгенограммы керамического образца BN с содержанием нитрида бора 90 мол.%, после обработки программой Siroquant 3.0 с наложенной расчетной кривой, полученной методом Ритвельда, показаны на Рис 2.12, Рис 2.13. Под экспериментальной рентгенограммой видна также разностная кривая, которая показывает хорошее соответствие экспериментальной и расчетной кривых. Данные количественного РФА отражены в Таблице 2.2. В Таблице 2.3 показаны параметры элементарных ячеек фаз на рентгенограммах керамик, определенные при расчётах состава методом Ритвельда программой Siroquant 3.0.

Таблица 2-2. Данные количественного РФА керамических образцов\*

№ п/п	Образец	Фазовый состав. Весовые %							
		BN		$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	
1	BN-90 распыл.	89,7	0,1	3,5	0,32	5,5	0,33	1,3	0,1
2	BN-90 шлиф.	89,5	0,1	3,3	0,31	5,9	0,33	1,3	0,1
3	BN-40 распыл.	37,4	0,1	21,1	0,3	34,2	0,32	7,3	0,2
4	BN-40 шлиф.	36,6	0,1	20,2	0,33	36,2	0,32	7	0,2

\* - в расчетах параметр размера частиц по Бриндли задан 10 мкм для всех компонент системы.

Таблица 2-3. Данные определения параметров элементарных ячеек керамических образцов

Параметры ячеек фаз	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> s.g.#159 P31c		BN s.g.# P63/mmc		$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> s.g.#176 P63/m		Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O s.g.#176 P63/m		
	a[Å]	c[Å]	a[Å]	c[Å]	a[Å]	c[Å]	a[Å]	b[Å]	c[Å]
Эталон PDF-2	7,7519	5,6195	4,348	5,430	7,6015	2,9061	8,866	5,486	4,845
Погрешность	(±0.004)	(±0.007)	(±0.002)	(±0.005)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.02)	(±0.02)	(±0.02)
BN-90 распыл.	7,764	5,632	2,507	6,669	7,62	2,92	8,90	5,50	4,86
BN-90 шлиф.	7,735	5,608	2,500	6,638	7,59	2,91	8,85	5,48	4,84
BN-40 распыл.	7,786	5,647	2,512	6,691	7,64	2,92	8,91	5,51	4,86
BN-40 шлиф.	7,756	5,625	2,505	6,659	7,61	2,91	8,88	5,50	4,85

Из полученных данных видно, что в процессе распыления поверхности, последняя обогащается нитридом бора, а содержание альфа-, бэта- модификаций и оксинитрида кремния относительно нитрида бора уменьшается. Компоненты матрицы также ведут себя по-разному. В частности, наибольшему распылению подвергается бэта- модификация, а

альфа- нитрид кремния и оксинитрид проявляют большую устойчивость. Параметры элементарных ячеек распыленных фаз также закономерно больше, чем у фаз, не подвергавшихся распылению. Интересно отметить, что в процессе синтеза нитрида кремния можно управлять соотношением двух фаз [97-99]. Кроме того, обнаруженные факты, возможно, подтверждают высказанное ранее предположение, что в кристаллах накапливаются дефекты, связанные с взаимодействием элементами между матрицей и нитридом бора. Присутствие в матрице и в нитриде бора азота в этих условиях способствует проявлению совместной устойчивости, так как обмен азотом не разрушает матрицу, в то время как насыщение нитрида бора кремнием происходит, прежде всего, по слоевым промежуткам (заметное увеличение параметра  $c$  и соотношения  $c/a$ ). Последнее особенно заметно на фоне постоянства значений соотношения  $c/a$  в фазах нитрида кремния, что видно из Таблиц 2.4 и 2.5.

Таблица 2-4. Расчётные данные объёма элементарных ячеек и соотношения  $c/a$  фаз подвергавшихся и не подвергавшихся распылению в образце BN-40

<i>BN-40</i> Шлифованная поверхность	$V$ (куб. ангстр)	$c/a$
alpha-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	586,0	0.7253
beta-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	292.3	0.3828
BN P63mmc	72.35	2.6588
<i>BN-40</i> Распыленная поверхность	$V$ (куб. ангстр)	$c/a$
alpha-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	593.0	0.7253
Beta-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	295.5	0.3826
BN P63mmc	73.12	2.6635

Таблица 2-5. Расчётные данные объёма элементарных ячеек и соотношения  $c/a$  фаз подвергавшихся и не подвергавшихся распылению в образце BN-90

<i>BN-90</i> Шлифованная поверхность	$V$ (куб. ангстр)	$c/a$
alpha-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	581.2	0.725001
beta-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	290.3	0.383083
BN P63mmc	71.85	2.655306
<i>BN-90</i> Распыленная поверхность	$V$ (куб. ангстр)	$c/a$
alpha-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	588.0	0.725418
beta-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	293.3	0.382761
BN P63mmc	72.59	2.660404

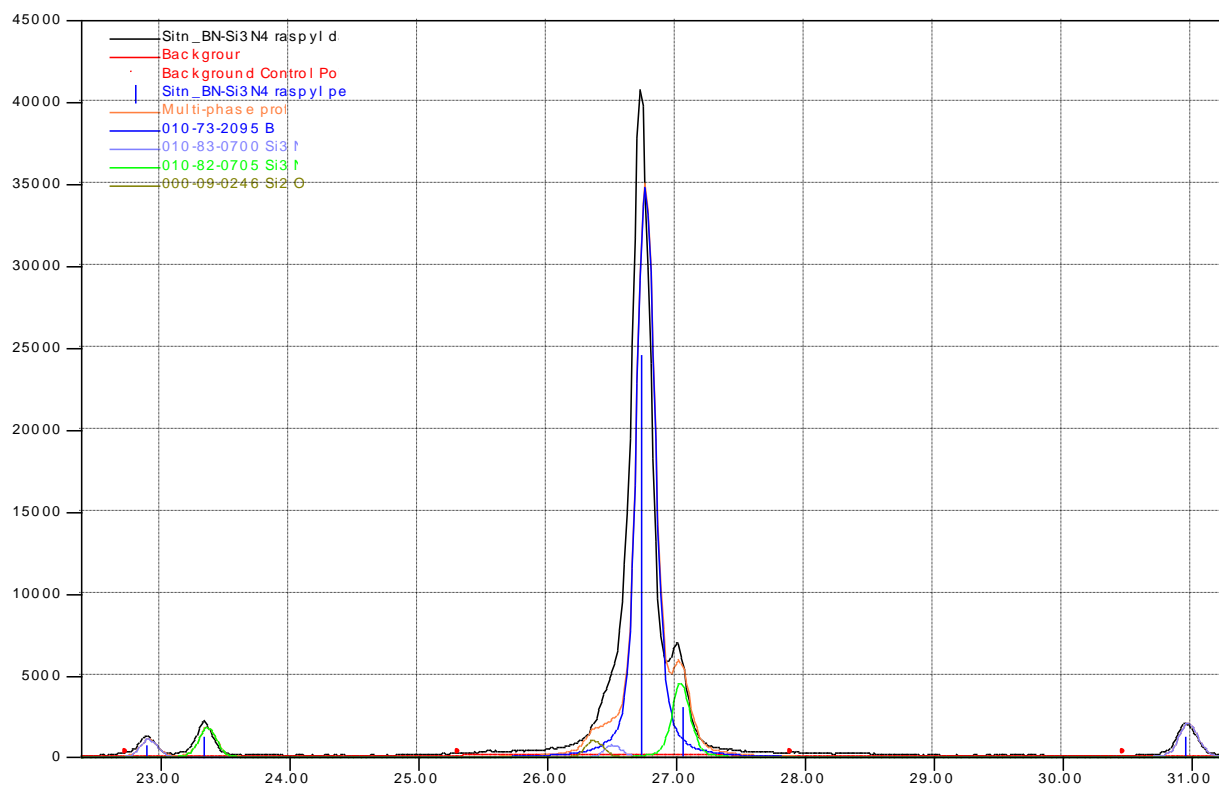


Рис 2.12. Данные РФА и дифрактограмма керамики BN-90 до распыления в интервале углов 22÷32 градуса 2θ

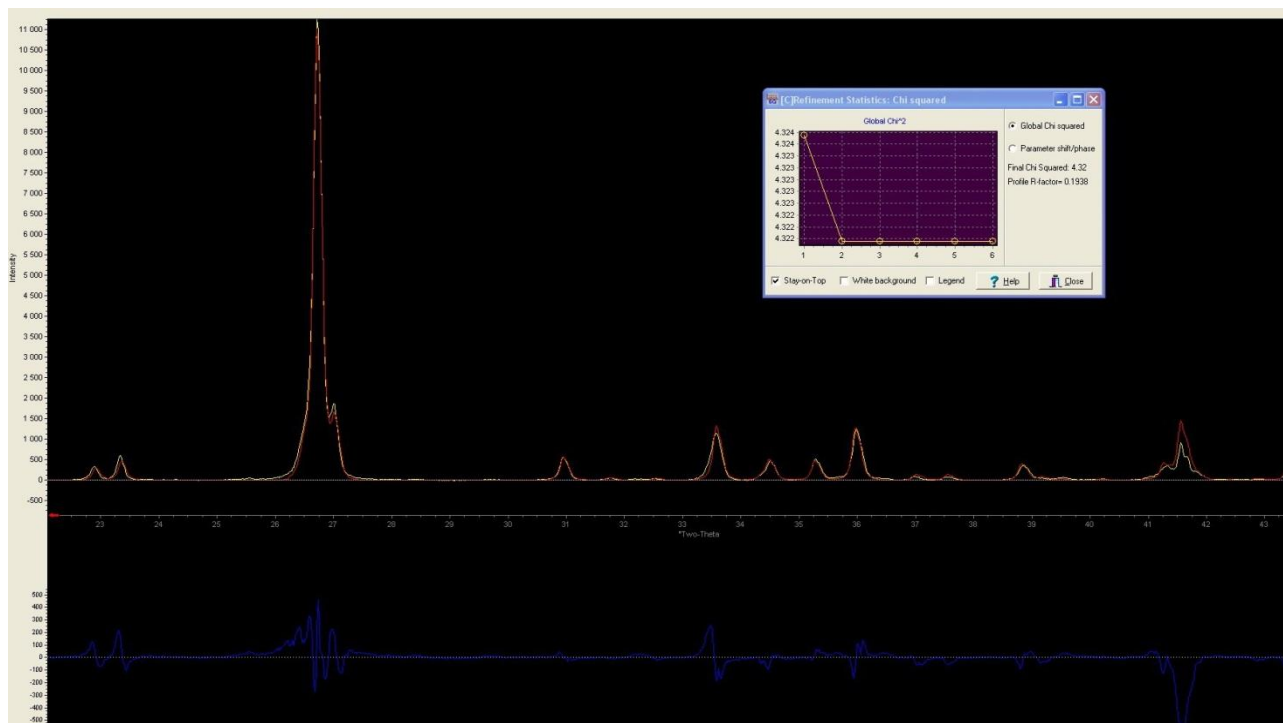


Рис 2.13. Рентгенограмма керамики BN-90 после распыления в интервале углов 22÷44 градуса 2θ

### 2.3.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Исследования выполняли на сканирующих электронных микроскопах Tescan Mira3 и Karl-Zeiss EVO 40. Эти приборы, полностью управляемые компьютером, обеспечивают

возможность исследования материалов, включающих легкие элементы С и В, а также работу при пониженных напряжениях пушки до 3 кВ [100]. С помощью программного обеспечения с клавиатуры и/ или с помощью мыши можно вводить или выбирать все команды, настройки и функции, необходимые для работы с микроскопом, включая перемещение, поворот и наклон столика образца и положение объекта относительно детектора.

Метод сканирующей электронной микроскопии [101] относится к современным методам неразрушающих исследований микроструктуры и элементного состава поверхности. В течение последних десятилетий электронная микроскопия интенсивно развивается благодаря прогрессу микроэлектроники. Развитие инструментов с возможностью работы с экстремально низкими потенциалами возбуждения позволило наблюдать непроводящие и полупроводящие образцы. Уменьшенная энергия электронного луча позволяет электронам проникать не так глубоко в материал. Это дает возможность получать поверхностно-специфичное изображение образца.

Во время сканирования поверхности электронным лучом, вторичные продукты образуют так называемую зону возбуждения, которая используется для последующего анализа. Для получения изображения чаще всего используются сигналы, произведенные вторичными электронами (SE) и обратно отраженными электронами (QBSD). Кроме этого, для идентификации состава материала часто используется анализ спектра характеристического рентгеновского излучения, возникающего в результате торможения электронов. Для анализа спектра в приборе Karl-Zeiss EVO 40 используется энергодисперсионный спектрометр Inca Energy 350 производства Oxford с полупроводниковым охлаждаемым детектором. Электрический ток, протекающий по образцу (SC – ток через образец и EBIC – ток, индуцированный электронным лучом) кроме элементного анализа может быть использован для получения изображения локальных зон на поверхности керамического образца. Таким образом, большое количество информации может быть получено с помощью использования независимых систем детектирования. В зависимости от задач и типа анализируемого образца следует определить подходящий источник сигнала и соответствующий ему детектор.

Керамические материалы из дисперсных нитридов бора и кремния, полученных в условиях реакционного спекания имеют ряд особенностей при проведении микроскопического анализа. Это связано со специфическими требованиями к образцам в методе СЭМ. Типичными требованиями к образцу при проведении анализа с помощью СЭМ являются:

- Высокая электропроводность материала или, как минимум, его поверхности;
- Большое проникновение электронного пучка в материалы, содержащие легкие элементы (до бора включительно) ограничивает разрешение прибора при больших увеличениях керамики, содержащей такие элементы;
- Малая чувствительность детектора рентгеновского излучения к излучению легких элементов (в зависимости от способов регистрации рентгеновского излучения), что не позволяет производить количественный анализ состава поверхности;
- Материалы должны выдерживать глубокое (до  $10^{-4}$  Па) вакуумирование и при этом не претерпевать структурных изменений.

Образцы керамик не вполне удовлетворяют перечисленным требованиям. Во-первых, бор относится к легким атомам периодической системы элементов, что ограничивает разрешение и максимальное увеличение. Во-вторых, материал имеет диэлектрическую природу. В-третьих, дисперсные частицы нитридов и оксидных включений, а также оксинитридов адсорбируют и прочно удерживают влагу и газы. В результате действия этих факторов в совокупности, материалы из композиционной керамики на основе нитрида кремния при исследовании в стандартном режиме и без предварительной специальной подготовки образцов выглядят как бесструктурные образования с нечеткими границами макродефектов типа трещин и пор. Указанные причины требуют разработки специальных режимов для анализа и контроля керамических материалов на основе нитрида кремния.

**Предварительная обработка образцов перед изучением методом СЭМ.** Для обеспечения электропроводности на поверхность керамики наносили слой бесструктурного (аморфного) углерода путем напыления в вакууме. Для этого образец помещали в рабочий объем вакуумного универсального поста (ВУП-3) рядом с зажженной вольтовой дугой, распыляющей материал графитовых электродов. Изменяя время горения и расстояние образца до дуги, подбирали толщину напыляемой углеродной пленки. Оптимальное значение толщины пленки, например по рекомендации разработчиков СЭМ EVO-40, составляет 100...150 нм [100]. Меньшая толщина не обеспечивает сход электронов с поверхности, в результате поверхность частично заряжается. Это явление хорошо видно при сканировании образца в виде областей разной яркости и контрастности, например, чередовании надструктурных темных и светлых полос. Недостаточная толщина углеродного электропроводящего слоя полностью блокирует возможность проведения рентгеновского локального анализа химического состава образца. Большая толщина пленки затрудняет попадание вторичных электронов в детектор, что приводит к «размыванию» изображения при увеличениях свыше 1000 крат, а также к потере контрастности и детализации. Время обработки поверхности в ВУП-3 подбирали на основании анализа получаемых СЭМ микрофотографий поверхности. В среднем оно составляло 17 мин. при расстоянии от дуги до образца 140 мм.

Предварительное исследование покрытий показало, что образцы нитридов, находившиеся более суток в комнатных условиях содержат адсорбированные газы и влагу, которые препятствуют получению изображения в СЭМ. Эффект "размывания" изображения, который эквивалентен снижению контраста, не может быть устранен путем увеличения уровня "гамма" или увеличением тока рабочего пятна. Непрерывная десорбция газов изменяет условия истечения вторичных электронов и миграции электронов к сцинтиллятору под воздействием поля смещения. Устраняющая этот эффект длительная (до 1 часа) дегазация непосредственно в колонне электронного микроскопа нерациональна с точки зрения снижения ресурса работы прибора EVO-40, кроме того, не обеспечивает желательного уменьшения эффектов ореолообразования и увеличения контраста изображения.

В связи с этим были проведены работы по определению минимально необходимых условий вакуумной обработки и термообработки образцов. Для исследований были взяты образцы чистого нитрида кремния и композиционной керамики нитрид кремния - нитрид бора с оксидными добавками (минимальная удельная поверхность частиц на поверхности, оцениваемая по микрофотографиям при увеличении  $k \times 1,5$  - порядка  $35 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Образцы

подвергали термообработке в вакууме (ВУП-3) при различных температурах и исследовали поверхность СЭМ. В качестве достаточного для исследований увеличения было принято увеличение до  $\times 16,0$  так как в этих экспериментах не были оптимизированы инструментальные параметры регистрации изображения. В результате анализов снимков стало очевидно, что для изучения микроструктуры керамики достаточно операции напыления углерода на образец, высушенный в сушильном шкафу при температуре 393 К не менее 2 часов и перенесенный «горячим» ( $T_{\text{образц.}} = 353 \text{ К}$ ) сразу после сушки в вакуумную камеру СЭМ. Указанная для процесса напыления обработка в течение 17 мин. при нагреве от дуги обеспечивала полную дегазацию образцов.

**Выбор оптимальных значений ускоряющего напряжения.** При взаимодействии пучка электронов с твердой мишенью возникают вторичные электроны, отраженные электроны, характеристическое и тормозное рентгеновское излучение, оже-электроны и фотоны различных энергий. Источниками этих сигналов в образце являются специфические области излучения, размеры которых сильно зависят от энергии пучка электронов и атомного номера бомбардируемой мишени. Разрешающая способность в СЭМ или рентгеновском микроанализаторе определяется не размерами электронного пучка (при использовании современной электронной оптики), а размерами излучающей области.

Электроны с энергией 5...30 кэВ, падающие на поверхность подвергаются упругому и неупругому рассеянию. Неупругое рассеяние на электронах в значительной степени определяет изображение и возникновение характеристического спектра рентгеновского излучения. Согласно известному уравнению Бете (2.3), тормозная способность  $S$ , которая показывает потери энергии на единицу массовой толщины, может быть найдена из выражения:

$$S = \frac{1}{\rho} \frac{dE_m}{dX}, \quad (2.3)$$

где  $X$  - длина пробега электронов,  $\rho$  - плотность вещества,  $E_m$  - средняя энергия электронов пучка. Из уравнения следует, что тормозная способность увеличивается с уменьшением атомного номера элемента. Полностью рассеяние энергии можно определить, если скомбинировать потери энергии с каким-либо методом, который учитывает поперечный разброс электронов пучка вследствие упругого рассеяния [101]. Упругое рассеяние электронов ядрами является наиболее вероятным механизмом рассеяния электронов под большими углами. Сечение рассеяния при постоянной энергии пропорционально  $Z_2$ , а вероятность рассеяния под заданным углом пропорциональна  $Z_2/E_2$ . Для образца с низким атомным номером эффект рассеяния электронов пучка вблизи поверхности объекта незначителен, поскольку вероятность рассеяния мала, а средняя длина свободного пробега велика. По мере продвижения электрона в образец его энергия уменьшается, количество рассеянных электронов увеличивается и наступает состояние полной диффузии. Известно [101], что значение глубины проникновения находится в степенной зависимости от ускоряющего напряжения с показателем степени 1,2...1,7. Большая глубина проникновения первичных электронов в образец нежелательна, так как вероятность того, что вторичные электроны с низкой энергией выйдут из образца, уменьшается экспоненциально с удалением в глубину от поверхности места из образования. Кроме того, расширяется область выхода рентгеновского излучения. В тоже время, вторичные электроны наиболее информативны при

формировании изображения в СЭМ, а характеристическое рентгеновское излучение является единственным для данного метода источником информации о составе образца. На основании изложенного при исследовании образцов с высоким содержанием нитрида бора было предложено использовать ускоряющее напряжение 5 кВ, ток пучка 500 мА.

**Проведение СЭМ и рентгеновского локального микроанализа на анализаторе Oxford.** Для всех образцов, подвергнутых СЭМ выполнен рентгеновский локальный анализ характерных участков поверхности, однако, при изучении микроструктур образцов с шероховатой поверхностью, с напыленным углеродным слоем и высоким содержанием нитрида бора - количественный рентгеноспектральный микроанализ невозможен. В этом случае можно говорить только о качественном анализе на присутствие или отсутствие определенных элементов в данной исследуемой области. Низкое анодное напряжение (до 5 кВ), которое ограничено требованием небольшой глубины проникновения электронного пучка в образец, не позволяет зарегистрировать все характеристические линии спектров элементов, в особенности наиболее информативной К-серии. По этой причине автоматическое определение химических элементов по программе прибора при проведении локального анализа часто некорректно. Тем не менее, зная состав керамики по шихте, имея данные рентгенофазового анализа, и выделяя спектральные линии по табличным данным, можно с достаточной достоверностью соотнести выделяемые на микроструктуре области с соответствующими фазовыми составляющими керамики.

Микроструктура СЭМ образца 50%BN + 50%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (вес.%) до и после распыления представлена на рис 2.13 и 2.14 соответственно. Показаны разные участки одного и того же образца, прошедшего обработку в ионно-плазменной установке, на котором были найдены участки, подвергавшиеся и не подвергавшиеся распылению.

На микроструктуре нераспыленного участка (Рис 2.13) при увеличении  $k_x$  15,2 хорошо виден серый неоднородный материал керамической связки, состоящей из нитрида кремния с включениями частиц  $\alpha$ -фазы нитрида бора. Характер связи частиц нитрида бора между собой через связку можно оценить как очаговый. Локальный микроанализ показал, что элементный состав серого поля включает кремний, азот, кислород, что, вероятно, отвечает смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы нитрида кремния с примесью оксида и оксинитрида кремния.

На микроструктуре поверхности участка, подвергнувшегося ионной бомбардировке (Рис 2.14), при увеличении  $k_x$  15,0 наблюдается практически полное исчезновение серого тела керамической связки. Микроструктура представляет собой сообщество из плохосвязанных разноразмерных частичек в виде «чешуек». Частички в значительной мере ориентированы, что связано с методом формования образцов – полусухое прессование. Локальный микроанализ частичек четко указывает на присутствии только двух элементов – бора и азота, что в сочетании с характерной формой частичек, позволяет идентифицировать частички как гексагональную модификацию нитрида бора ( $\alpha$ -фаза).

При изучении микроструктуры поверхности, подвергнутой распылению, при увеличении  $k_x$  52,4 (Рис 2.15) не остается сомнений, что она представляет собой нетронутые ионами частицы нитрида бора, вероятно, скрепленные небольшим количеством нитрид-кремневой связки, о наличии которой можно судить по присутствию в рентгеновском спектре кремния. Предположение о наличии связки отражает лишь наше понимание структуры композита.



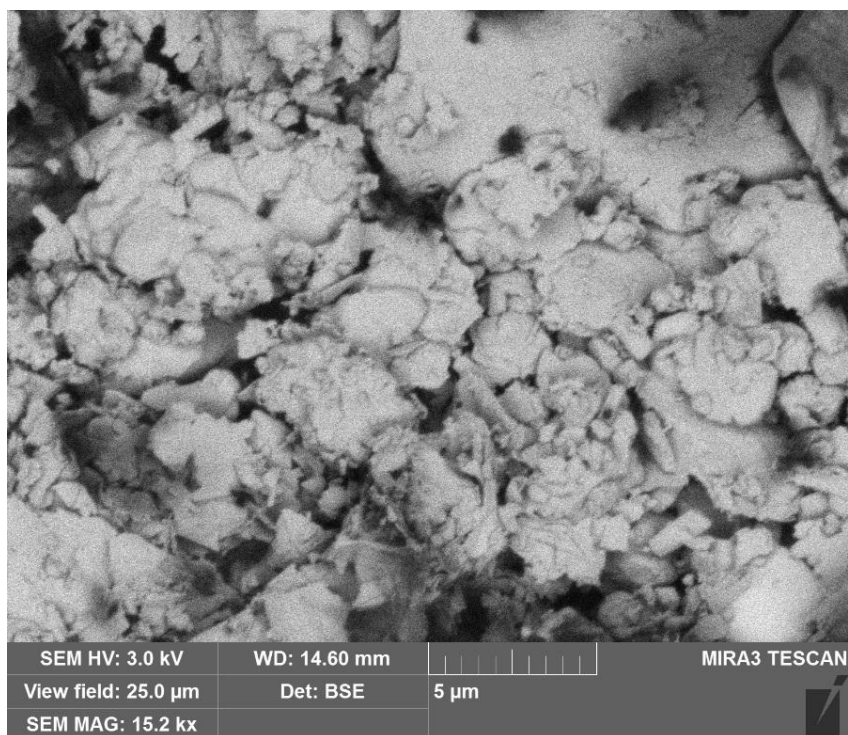
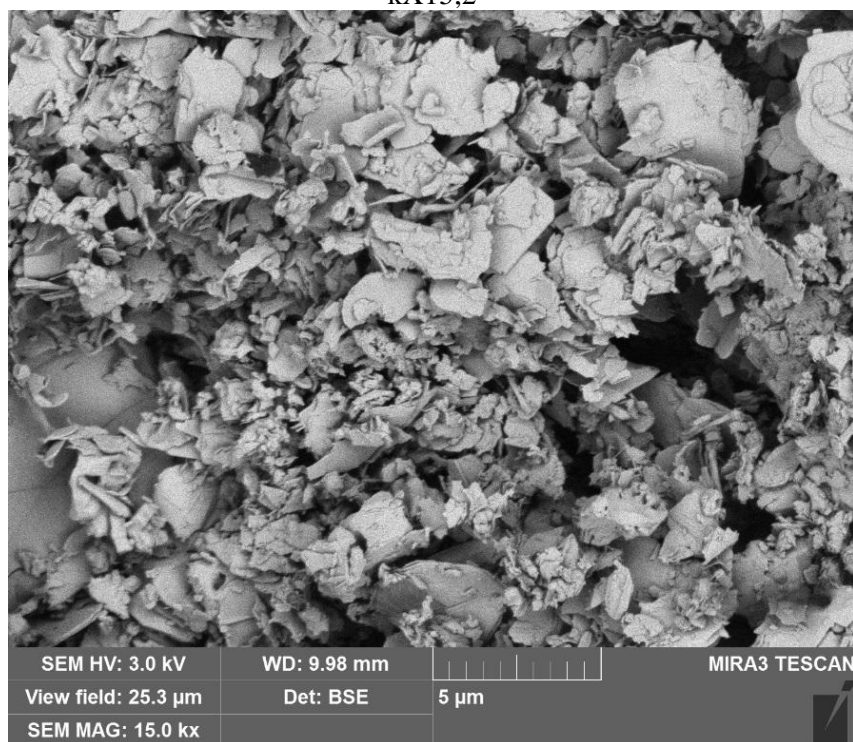


Рис 2.13. Микроструктура СЭМ керамики 50вес.% BN+50вес.%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> до распыления, увеличение kX15,2



б)

Рис 2-14. Микроструктура СЭМ керамики 50вес.% BN+50вес.%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> после распыления, увеличение kX15,0, экспозиционная доза около 150 Кл/см<sup>2</sup>

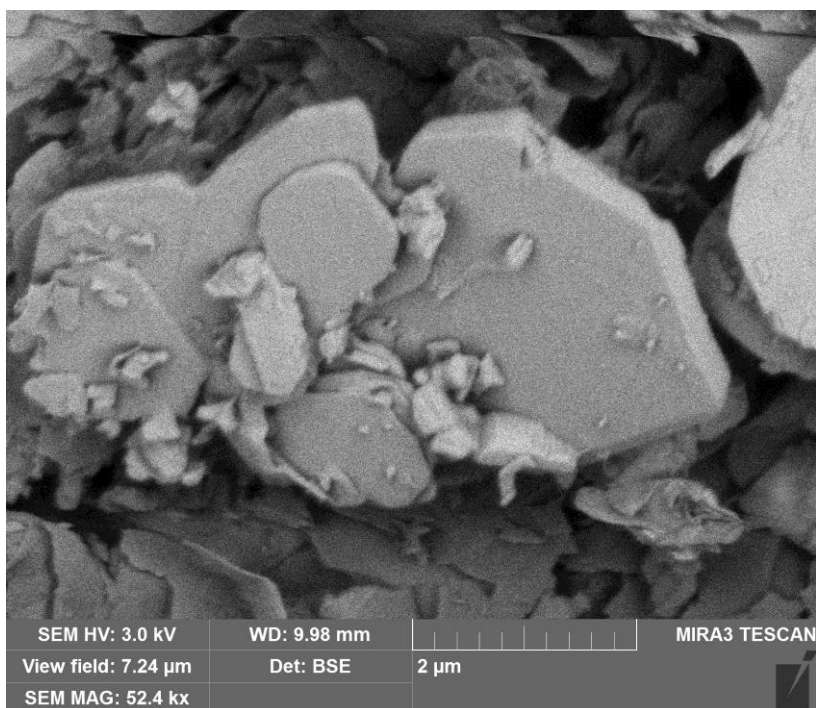


Рис 2.15. Микроструктура СЭМ керамики 50вес.% BN+50вес.%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> после распыления, увеличение кХ52,4, экспозиционная доза около 150 Кл/см<sup>2</sup>

Обращает на себя внимание, выявленное СЭМ (особенно на поверхности после распыления) существенная неоднородность структуры материала, что можно связать с недостаточной проработкой стадии формирования шихты. Порошки BN с пластинчатой формой субмикроскопических частиц (порядка 1-3 мкм) достаточно сложно равномерно перемешать со сферическими частицами порошка кремния, так как они имеют разную форму. Это обстоятельство препятствует равномерному распределению кремния и нитрида бора в шихте. Следовательно, отчетливо выраженная неравномерность поверхности керамики по фазовому составу вполне объяснима.

Изучение микроструктур образцов керамики показало возможность использования ионного распыления в качестве метода «травления» керамики, выявляющего особенности строения керамического материала. Эта методика прекрасно выявляет относительную величину распыляемости фазовых составляющих микроструктуры. В частности, при сравнении микроструктур керамического материала 35% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 65% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, приведенных на Рис 2.16 и Рис 2.17, хорошо видно, что крупные кристаллы корунда имеют низкую распыляемость по сравнению с нитридом кремния, служащим матрицей в композиционном материале. На выявленной ионным травлением поверхности корундовые частицы (Рис 2.17) выступают над поверхностью матрицы из нитрида кремния, в то время как в исходном состоянии материала (Рис 2.16) прекрасно видна относительно плоская поверхность.

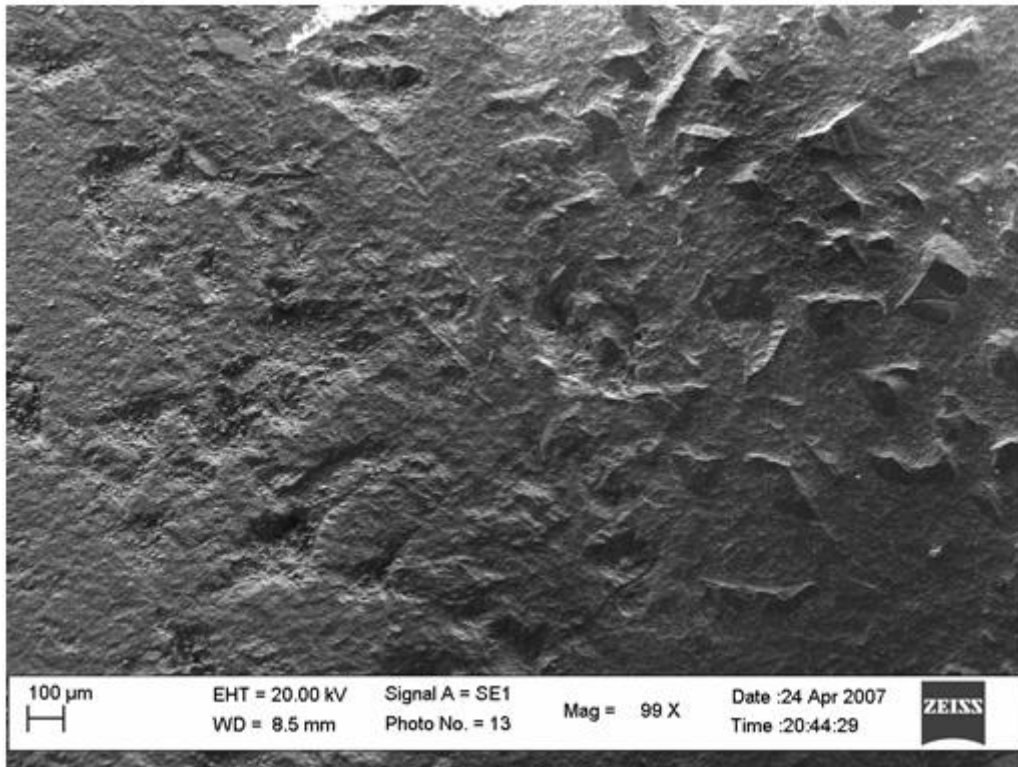


Рис 2.16. Микроструктура СЭМ керамики 50вес.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +50вес.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  до распыления, увеличение  $\times 99$

При большем увеличении  $\times 495$  (Рис 2.17) хорошо видно, что корундовые кристаллы не имеют «карманов» в местах контакта с нитридной матрицей. Таким образом, они выступают в роли армирующего компонента керамики.

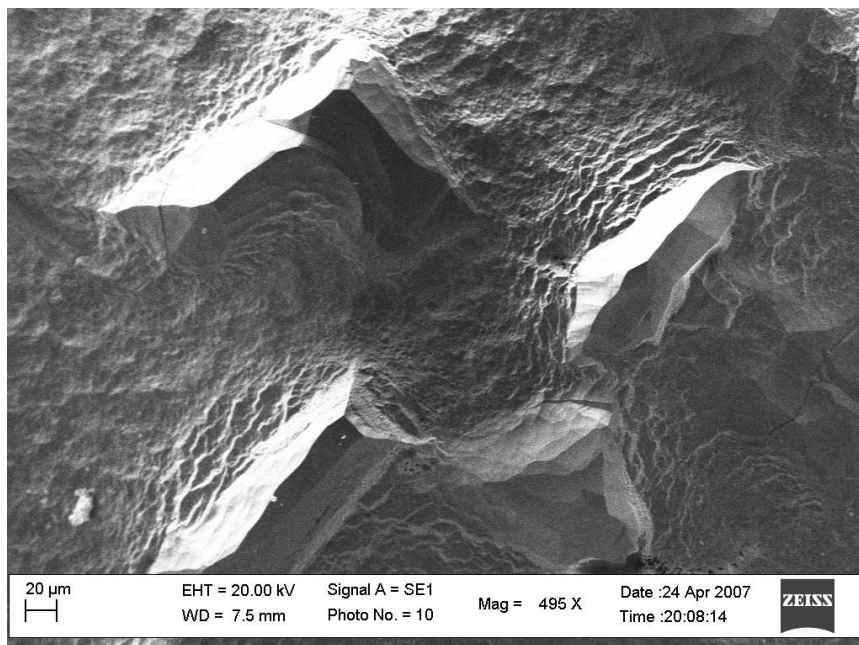


Рис 2.17. Микроструктура СЭМ керамики 50вес.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +50вес.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после распыления, увеличение  $\times 495$ , экспозиционная доза около  $120 \text{ Кл/см}^2$

## Результаты исследования СЭМ

На основании литературных источников выполнена теоретическая проработка вопроса применения сканирующей электронной микроскопии для анализа объектов, состоящих преимущественно из графита и легких элементов.

1. Выработаны рекомендации по термообработке образцов перед проведением анализа. Выполнены работы по настройке прибора и подбору необходимого режима работы для получения максимального разрешения и четкости изображения;

2. Изучены особенности образцов, представляющих собой керамику на основе нитрида кремния, содержащую нитрид бора и корунд. Результаты СЭМ подтвердили механизм разрушения композиционного керамического материала на основе нитрида кремния: разрушение происходит в результате выкрашивания слабодисперсных частиц нитрида бора и корунда из легкораспыляемой матрицы нитрида кремния после ее распыления.

## 2.4 Электрофизические измерения керамических материалов системы BN – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 2.4.1.1 Исследование влияния состава добавок и примесей на электрическое сопротивление керамики

Нитрид бора имеет ковалентный полярный вид связи между атомами, как в слое, так и в межслоевом промежутке. Электропроводность нитрида бора при низких температурах, по-видимому, определяется преимущественно наличием примесей, причем в соответствии с кристаллохимическим строением этого соединения, примеси располагаются в межслоевом пространстве. Для нитрида кремния, полученного реакционным спеканием, электрическое сопротивление постоянному току зависит от степени связности матрицы, пористости, примесей и других факторов.

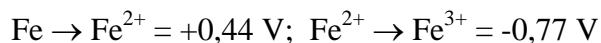
Как видно из измерений приведенных ниже, электрическое сопротивление композиционной керамики уступает высокочистым образцам исходных веществ (плотной керамике пиролитического нитрида бора и горячепрессованного нитрида кремния). Большое количество технологических операций не предполагает высокую чистоту конечного материала и, следовательно, высоких значений электрического сопротивления. Однако, уровень электрофизических свойств полученных материалов весьма высок, что является следствием рационального состава шихты, содержащей активные добавки оксидов.

Наиболее вероятно, что примеси, которые присутствуют в изделиях, обусловлены технологическими операциями при синтезе керамики. Примеси, присутствующие в исходных веществах, составляют незначительную долю их от общей массы, так как исходные компоненты имеют высокую чистоту. Кроме предусмотренных составом веществ в композиционной керамике могут присутствовать:

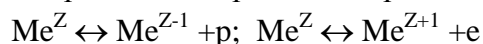
- двуокись кремния (SiO<sub>2</sub>) из засыпки, а также, в результате частичного окисления исходного кремния;
- оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) из засыпки;
- оксиды железа (FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые образуются при размоле кремния;
- карбид кремния (SiC), как продукт взаимодействия исходного кремния с остатками углерода при нагревании исходной шихты в вакууме перед азотированием кремния. Карбид кремния — типичный полупроводник с относительно широкой запрещенной зоной при

комнатной температуре, несомненно, оказывает влияние на характер электропроводности материала.

Из всех примесей, имеющихся в сырье (в частности, за счет операций размола кремния в мельнице), очевидно, существенный вклад в проводимость будут оказывать элементы переменной валентности, к которым относятся Mn, Fe. Степень их воздействия на проводимость определяется способностью к восстановлению (окислению). О легкости окисления можно судить по окислительным потенциалам. В частности, для железа они равны:



Тенденция к окислению в трехвалентное состояние  $3+$  у марганца выше, чем у железа. В результате окислительно-восстановительных процессов в материале происходит образование свободных носителей зарядов: электронов и дырок.



В значительной степени электропроводность композита увеличивается за счет влияния технологической добавки оксида магния, который является хорошим диэлектриком в широком диапазоне температур и давлений кислорода (на воздухе и в вакууме) [102]. Известно, что добавка MgO уменьшает температуру спекания  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и улучшает ее термостойкость. Одновременно добавка MgO оказывает большое влияние на проводимость поликристаллических примесей оксидного типа, способствуя образованию соединений шпинельного типа, или, собственно, шпинелей, при наличии примесей оксидов железа или алюминия [41]. Механизм воздействия в данном случае вытекает из свойств самого оксида магния. Добавка MgO уменьшает проводимость поликристаллической массы, способствуя концентрации примесей на границах зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В результате на границах кристаллов имеются прослойки фаз иной проводимости, при этом возможно образование объемных зарядов. В соответствии с теорией выпрямления полупроводников на границах кристаллов в таких случаях должны возникать скачки потенциала и запирающие слои. Исходя из таких предпосылок, механизм воздействия добавок MgO на проводимость объясняется рассеивающим действием MgO (шпинели) на подвижные носители зарядов [41].

Анализ влияния исходных примесей и добавок MgO (или эквивалентных им, например  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на сопротивление постоянному электрическому току существенно затрудняется наличием заметной открытой пористости образцов, оцениваемой по разным методикам от 20 до 32%, вероятно ведущей к проводимости за счет адсорбции влаги.

С учетом поправки на поверхностную проводимость, измеренные значения удельного объемного сопротивления образцов композиционной керамики, не содержащие активных добавок, в 2,4 раза ниже, чем у керамики, содержащей оксиды магния и иттрия. В дальнейшем выполнен анализ других электрофизических свойств на образцах керамики, модифицированных оксидами.

#### **2.4.1.2 Изучение влияния времени после подачи постоянного испытательного напряжения на электрическое сопротивление керамики**

Изучение электрических свойств диэлектриков должно включать определение чисел переноса, т.е. ионной и электронной составляющих проводимости. В последнее время для этих целей используется поляризационный метод. Методика определения чисел переноса описана в [33]. Возможность определения чисел переноса поляризационным методом

вытекает из общей теории диэлектриков, предложенной Иоффе. Основные условия при применении этого метода следующие: напряжение, подаваемое на образец, должно быть меньше необходимого для электролитического разложения или разрушения, и электроды должны блокировать ионные носители зарядов. Для определения чисел переноса необходимо замерить или  $I_0$  и  $I_\infty$  (ток в начальный и конечный момент времени при соединении цепи, при  $E = \text{const}$ ), или  $E_0$  и  $E_\infty$  (при  $I = \text{const}$ ), или, наконец, истинную и сквозную проводимость. Обычно  $I_0$  и  $E_0$  измеряют осциллографом, а  $I_\infty$  и  $E_\infty$  — миллиамперметром и вольтметром соответственно.

При попытке измерений чисел переноса в настоящих исследованиях был обнаружен неожиданный эффект: электрическое сопротивление диэлектрика постоянному току в начальный момент времени существенно отличалось от измеряемых величин через 20-30 секунд после подачи тока. Отмеченное явление иллюстрируют графики на Рис.2.18.

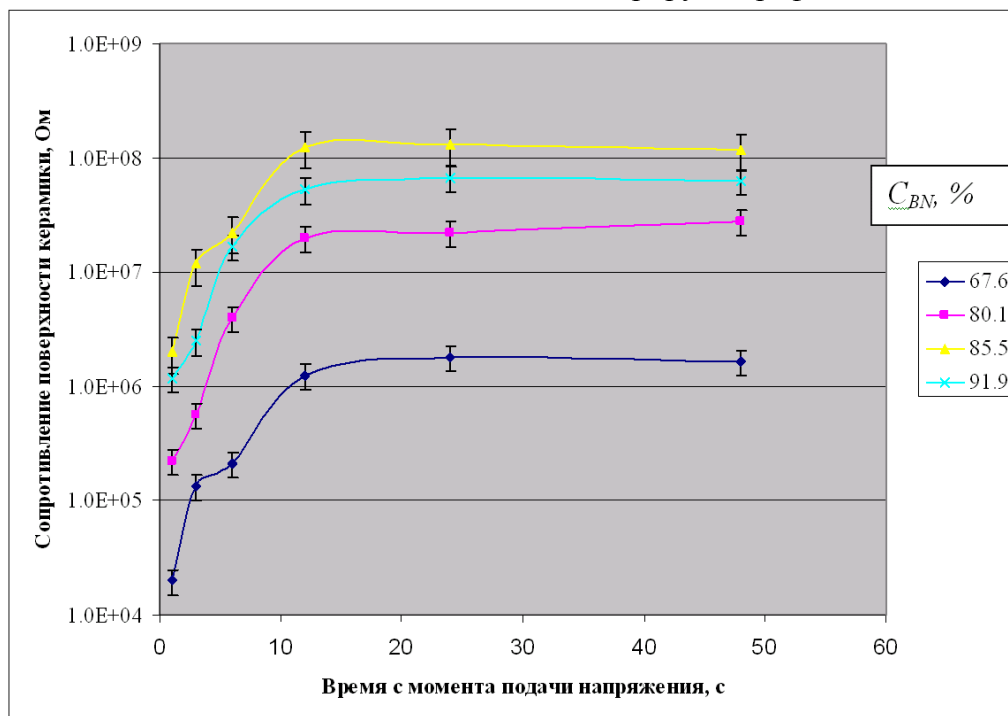


Рис 2.18. Изменение  $\rho_s$  после подключения постоянного измерительного напряжения 2 В. Образцы керамических материалов (с  $C_{BN} = 67,6 \dots 91,9$ ) до распыления в потоке плазмы

Уменьшение со временем ионного тока в цепи предположительно можно объяснить поляризацией электродов. Подвижные ионы, находясь вблизи электродов, по мере протекания постоянного тока, скапливаются и мешают движению одноименных носителей тока. Этот механизм возможен при значительном вкладе в электропроводность ионных примесей. По длительности стабилизации тока данное явление напоминает замедленную поляризацию в органических диэлектриках [33]. Однако, для керамических материалов такое явление не характерно. В связи с этим, были определены числа переноса и проанализирован характер (ионной, электронной, дырочной) проводимости. Интересно, что у образцов после распыления в ионно-плазменном потоке время задержки оказалось систематически меньше, чем у не распыленных образцов. Это можно объяснить «вымыванием примесей» с поверхности в процессе распыления, что уже отмечалось при изучении микроструктур СЭМ. Однако для обоснования этого предположения требуется детальное исследование состава

поверхности, что, как было показано ранее, для образцов с высоким содержанием бора затруднительно.

### 2.4.1.3 Зависимость сопротивления поверхности композиционной керамики от содержания нитрида бора

Зависимость сопротивления поверхности композиционной керамики от содержания нитрида бора показана на Рис.2.19. Полученную зависимость можно объяснить двумя тенденциями, которые формируются соотношением исходных компонентов. С одной стороны, нитрид кремния в большей степени загрязнен примесными ионами и, образуя непрерывную фазу матрицы, имеет меньшее электрическое сопротивление, чем высокочистый порошкообразный нитрид бора. По этой причине уменьшение связности матрицы и содержания нитрида кремния обеспечивает заметный рост удельного сопротивления вплоть до 85...87% нитрида бора в композите. С другой стороны, при высоком содержании нитрида бора на свойства поверхности в большей степени оказывает влияние анизотропия пластинчатых кристаллов. Проникновение примесных ионов между слоями кристаллической структуры гексагонального нитрида бора обуславливает сравнительно высокую проводимость именно в этом направлении.

### 2.4.1.4 Влияние ионно-плазменного распыления композиционной керамики на сопротивление поверхности

Для изучения влияния ионно-плазменного распыления на сопротивление поверхности  $\rho_s$  исследовали образцы после получения значительной экспозиционной дозы. Подвергать распылению образцы с нанесенными электродами по техническим соображениям нельзя. По этой причине сравнение распыленных образцов производили с образцами – свидетелями из той же партии керамики. Полученные результаты отражены на Рис.2.19 и в Табл.2-6.

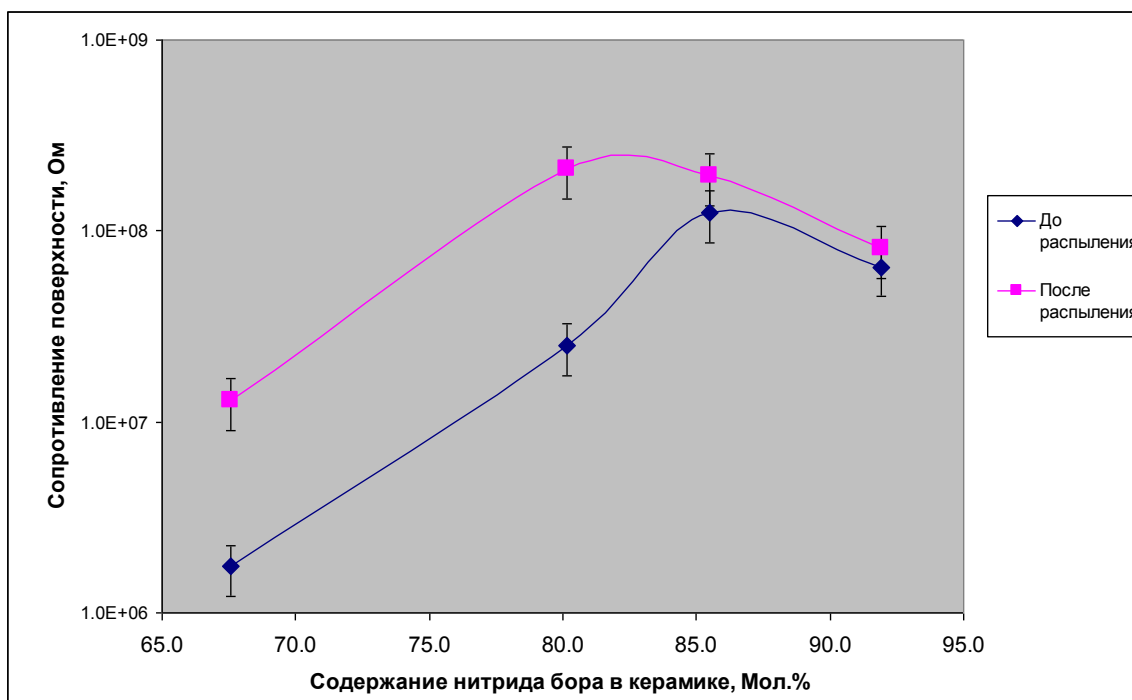


Рис 2.19. Зависимость сопротивления поверхности от состава до и после распыления образцов

Из представленных результатов видно, что после распыления удельное сопротивление поверхности значительно возрастает, а максимум на кривой состава смещается в сторону нитрида кремния. Оба эффекта можно объяснить уменьшением концентрации примесей и нитрида кремния на поверхности в результате распыления. Примеси и нитрид кремния, которые, по сравнению с нитридом бора, имеют высокий коэффициент распыления, удаляются, а поверхность обогащается наиболее стабильной в отношении распыления фазой нитрида бора.

Таблица 2-6. Удельное сопротивление поверхности образцов  $\rho_s$ , (Ом) до и после распыления

BN после РСНК, моль%	$\rho_s$ до распыления, Ом	$\rho_s$ после распыления, Ом
67,6	1,74E+06	1,29E+07
80,1	2,50E+07	2,11E+08
85,5	1,24E+08	1,94E+08
91,9	6,46E+07	8,08E+07

#### 2.4.1.5 Зависимость сопротивления поверхности композиционной керамики от состава (содержания нитрида бора) и напряженности электрического поля

Влияние напряженности электрического поля на диэлектрические свойства керамических диэлектриков проявляется при низкой энергии активации носителей тока, т.е. в том случае, когда появляются электрические явления, близкие по своему характеру с пробоем диэлектрика. Для получения оценочных сведений об энергии активации потенциальных носителей тока, были проведены испытания образцов композиционных диэлектрических керамик в условиях воздействия постоянного электрического поля с напряженностью до 11 кВ/мм.

Напряжение смещения подавали от высоковольтного источника УПУ-10 (Универсальная Пробойная Установка для испытаний образцов диэлектрических материалов на пробой). Ток через образец при низких напряжениях измеряли наноамперметром В7-21А, а при высоких напряженностях постоянного поля – незаземленным зеркальным гальванометром М65 (чувствительность 0,1 мкА, цена деления шкалы не хуже 2% от измеряемой величины, прибор «класса 0,5»).

Результаты испытаний приведены в Табл.2-7 и на Рис2.20

Таблица 2-7. Удельное сопротивление по поверхности  $\rho_s$ , Ом образцов после распыления при различных напряжениях постоянного поля

BN Моль%	Напряжение между электродами, В/мм					
	50	100	200	500	1000	2000
67,6	1,28E+07	1,18E+07	1,14E+07	9,52E+06	4,44E+06	1,25E+06
80,1	2,13E+08	2,11E+08	2,08E+08	1,82E+08	2,35E+07	2,86E+06
85,5	1,90E+08	1,58E+08	1,71E+08	1,50E+08	1,94E+07	4,62E+06
91,9	8,00E+07	7,55E+07	7,27E+07	6,67E+07	5,71E+07	4,44E+07



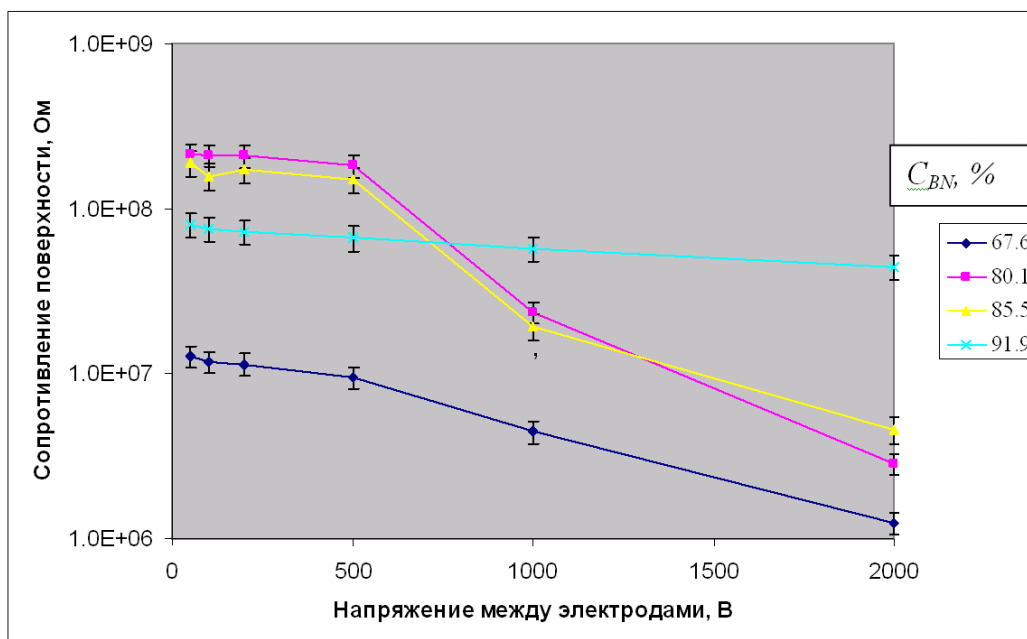


Рис 2.20. Влияние напряжения смещения на удельное сопротивление поверхности  $\rho_s$ , [Ом] образцов с различным (в мол.%) содержанием BN после распыления

Полученные зависимости показывают, что электропроводность керамики имеет примесный характер: для высокочистых исходных материалов зависимость от напряженности электрического поля в пределах исследованных значений не характерна. Так как сопротивление образца с содержанием нитрида бора 92 мол.% практически не зависит от напряженности электрического поля, можно предположить, что примеси преимущественно концентрируются на границах матрицы из нитрида кремния. Поскольку уменьшение электрического сопротивления образцов происходит при невысокой напряженности электрического поля, далекой от пробойных напряжений для чистых исходных компонентов: нитрида бора, нитрида кремния и активатора спекания MgO, можно сделать вывод о том, что энергия активации носителей тока не велика. Эти измерения подтверждают, высказанное ранее предположение о возможности формирования зарядовых комплексов на поверхности распыляемого материала в условиях воздействия ионно-плазменного потока.

#### 2.4.1.6 Изучение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r$ и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в переменном электрическом поле

Измерения относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  и тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в переменном электрическом поле выполнены на образцах после распыления ионно-плазменным потоком. Для измерений ячейку с образцом последовательно присоединяли к приборам E7-8, E7-11, E9-7, работающим в различных диапазонах частот. Точность измерения емкости для прибора E7-8 – 0,1 pF, для приборов E7-11 и E9-7 – 0,02 pF. Абсолютная погрешность приборной ошибки не более 0,1% от измеряемой величины. Основную погрешность в расчетное значение  $\epsilon_r$  и  $\text{tg}\delta$  вносили измерения геометрических размеров образца и изменение параметров измерительной ячейки и образца, а также электрические контакты на поверхности образцов. Изменение этих параметров происходит в зависимости от влажности окружающей среды, температуры и других факторов. Фактически измерения проводили в обычных лабораторных условиях: температуре 292-296 К, влажности

37-55%, давлении 730-760 мм рт.ст. без дополнительной стабилизации. Полученные данные представлены на Рис.2.21, 2.22 и Таблицах 2.8 и 2.9.

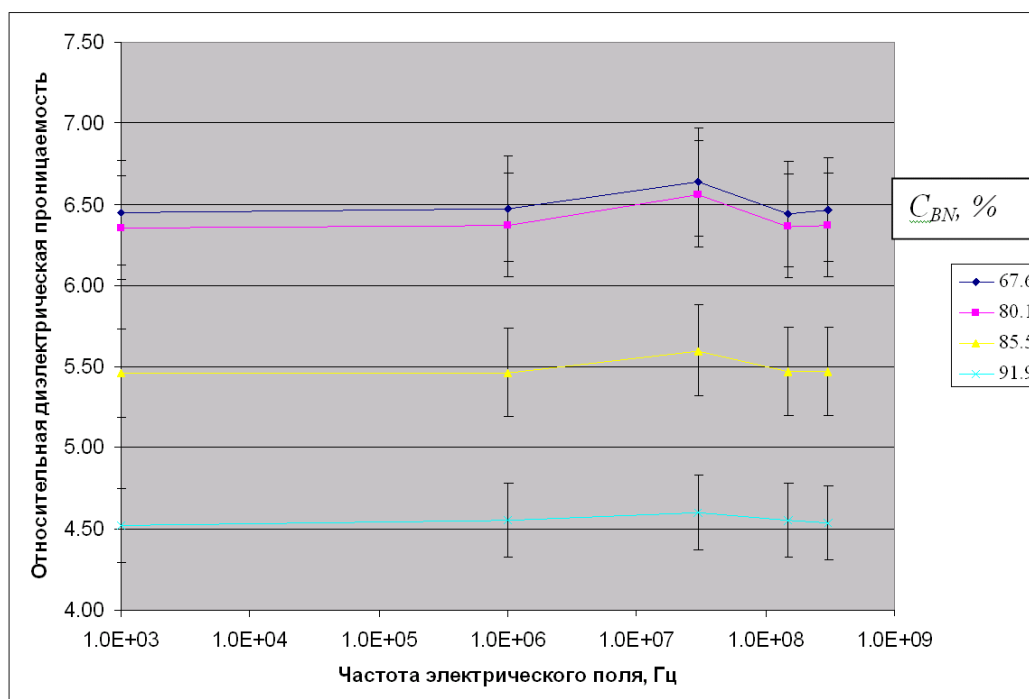


Рис 2.21. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  образцов после распыления от состава керамики

В соответствии с увеличением содержания нитрида бора в керамической массе, диэлектрическая проницаемость образцов закономерно уменьшается. Диэлектрическая проницаемость неоднородных (или обладающих высокой пористостью) и не однофазных (при композиционном составе керамики) сред рассчитывается из суммы квадратов обратных величин [33]. Оценочный расчет показывает, что полученные значения диэлектрической проницаемости на 25-35% выше, чем следует ожидать из стехиометрического соотношения компонентов. Кроме того, полученная зависимость, не аддитивна, и имеет излом. Для исследованного ряда образцов существенного отличия в пористости не выявлено, поэтому излом на графике (Рис.2.21) нельзя объяснить изменением плотности.

Из Рис.2.21 также видно, что диэлектрическая проницаемость практически не зависит от частоты переменного электрического поля (в исследованном интервале частот). Это хорошо согласуется с представлением о преобладающем влиянии ковалентных полярных связей в исследуемом диэлектрике.

Измерения тангенса диэлектрических потерь  $\tan \delta$  обнаружили заметную зависимость величины  $\tan \delta$  от частоты. При увеличении частоты свыше 30 МГц тангенс диэлектрических потерь падает. Это обусловлено увеличением емкостной составляющей электропроводности образцов по переменному току. Значения  $\tan \delta$  образцов после распыления, измеренные на разных частотах, приведены на Рис.2.22.

Зависимость  $\tan \delta$  от частоты поля, прежде всего, связана с наличием в образцах поликристаллов и их границ, имеющих различные электрические характеристики. Размеры кристаллов нитрида кремния, образующихся в результате реакционного спекания,

существенно больше и составляют 10...15 мкм, чем у кристаллов гексагонального (высокодисперсного) нитрида бора (см. Рис.2.23).

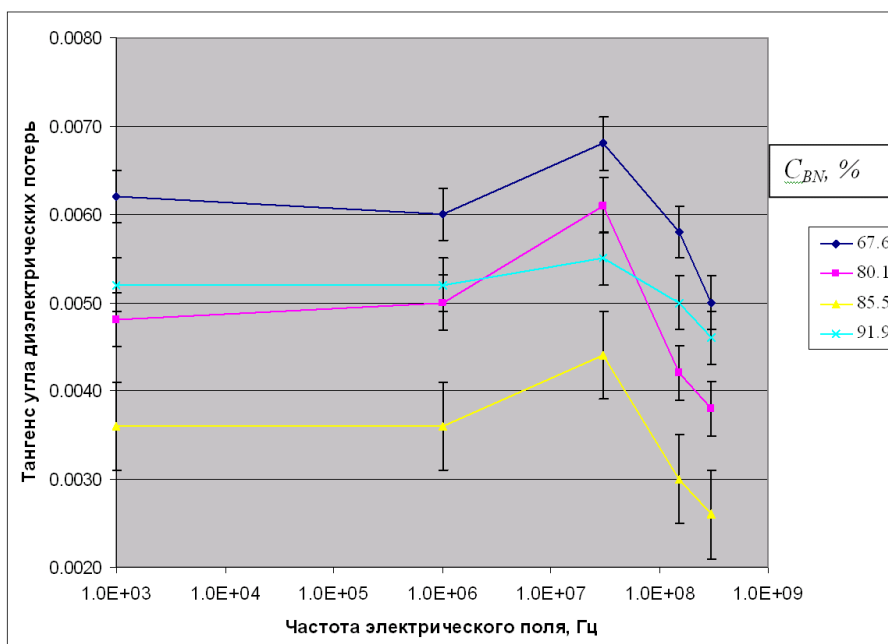


Рис. 2.22. Зависимость тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  образцов после распыления от частоты переменного поля для образцов различного состава

В соответствии с этим кристаллы нитрида бора ( $\alpha$ -BN) чешуйчатой формы можно рассматривать как микроемкости, обкладками которых служат границы кристаллов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . С увеличением частоты поля емкостное сопротивление кристалла существенно уменьшается, а ток сквозной проводимости изменяется не значительно, в результате чего диэлектрические потери уменьшаются, что и наблюдается при частотах выше 30 МГц.

В этом случае измерения  $\text{tg}\delta$  на переменном токе низкой частоты фактически характеризуют свойства границ кристаллов. Значения потерь, измеренные при более высоких частотах, отражают объемные свойства BN.

Согласно вышеизложенной модели частотная зависимость диэлектрических потерь должна быть чувствительной к изменению структуры материала, в частности к размеру кристаллов. Увеличение или уменьшение размера кристалла должно вызывать изменение их емкости в соответствии с выражением для емкости шарового конденсатора, по которому эта величина пропорциональна радиусу. В этом случае потери в BN с большим размером кристаллов должны быть менее чувствительны к изменению частоты поля, чем с небольшим размером кристаллов. Очевидно, что  $\text{tg}\delta$  характеризует степень уменьшения подвижности носителей зарядов, которая пропорциональна размеру кристаллов и снижается с их увеличением.

Для большинства минеральных диэлектриков установлено, что с увеличением размера кристаллов проводимость уменьшается, а энергия активации ионной составляющей проводимости возрастает [102]. Величину энергии активации проводимости в зависимости от размера кристаллов можно выразить в виде уравнения:

$$Q_1 = Q \cdot (1 + d \cdot \text{tg}\alpha) \quad (2.4)$$

где  $d$  – размер кристаллов, мкм;  $Q$  — энергия активации проводимости (для  $\alpha$ -BN, при  $d=0$   $Q = 127,3$  кДж/моль, а  $\text{tg}\alpha = \partial Q / \partial d$  [102]). Изменение энергии активации с увеличением

размера кристаллов свидетельствует об уменьшении подвижности носителей тока в результате возрастания сопротивления их движению.

Очевидно, что размер кристаллов  $\alpha$ -BN существенно влияет на величину электропроводности поликристаллической композиционной керамики. На рентгенограммах исходных порошков, а также образцов композиционной керамики с нитридом кремния уширение линий нитрида бора, по сравнению с эталонным образцом, не наблюдается (см. отчет за предыдущие годы). Из этого следует, что доля частиц нитрида бора размером менее 1 мкм, не велика. Частицы размером более 1 мкм в исходном порошке нитрида бора изучали методом оптической микроскопии. Путем измерения диаметров плоских частиц на оптическом приборе ПМТ-3 (прибор микротвердости), имеющем шкалу нониус с ценой деления 1,15 мкм, был определен средний размер частиц исходного нитрида бора и распределение их размеров по длине. Гистограмма распределения частиц нитрида бора по диаметру и по объемной доле (в предположении плоских круглых частиц цилиндрической формы, диаметр которых в 2 раза больше высоты цилиндра) приведено на Рис.2.23. Средний диаметр частиц в исследованной выборке из 300 измерений равен 3,5 мкм.

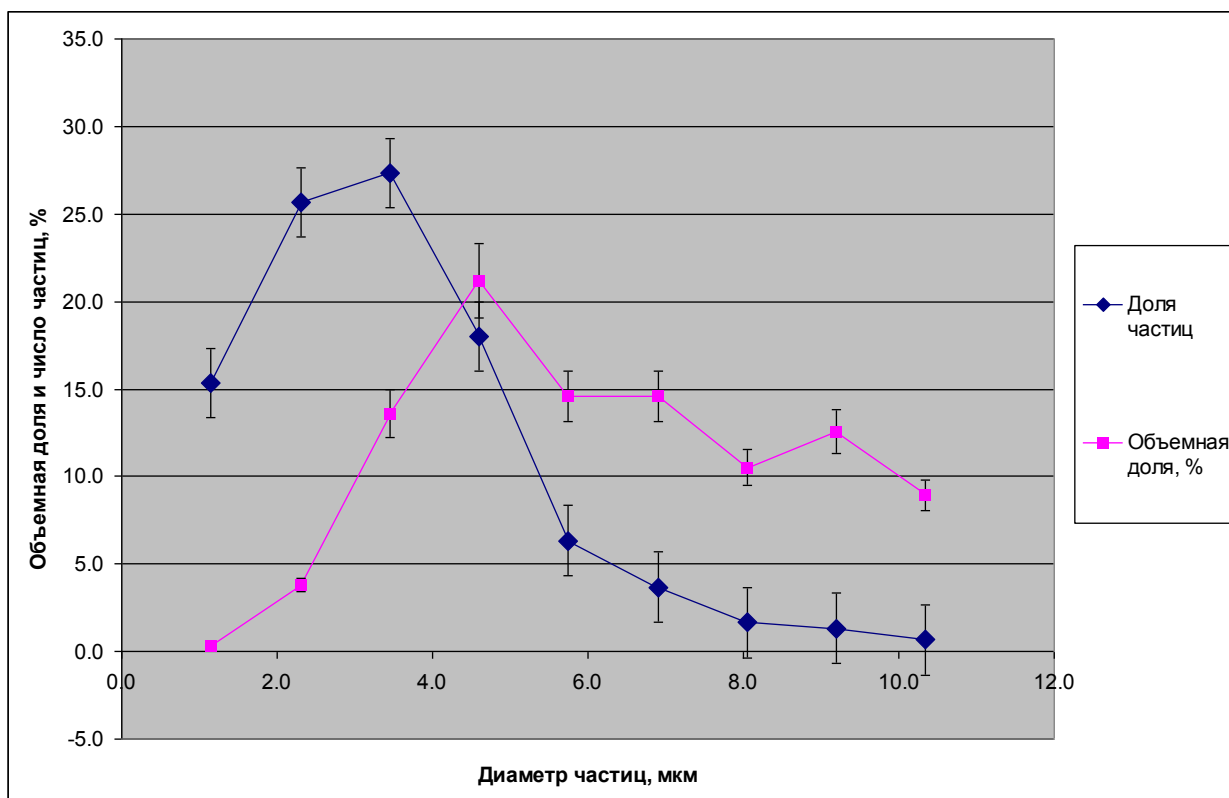


Рис. 2.23. Гистограмма частиц нитрида бора по числу и объему частиц

Таблица 2-8. Результаты расчетов диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  образцов после распыления в зависимости от состава при различных частотах электрического поля

BN, Моль%	Частота, Гц				
	1,00E+03	1,00E+06	3,00E+07	1,50E+08	3,00E+08
67,6	0,0062	0,0060	0,0068	0,0058	0,0050
80,1	0,0048	0,0050	0,0061	0,0042	0,0038
85,5	0,0036	0,0036	0,0044	0,0030	0,0026
91,9	0,0052	0,0052	0,0055	0,0050	0,0046

Таблица 2-9. Результаты расчетов относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  образцов после распыления в зависимости от состава при различных частотах электрического поля.

BN, Моль%	Частота, Гц				
	1,00E+03	1,00E+06	3,00E+07	1,50E+08	3,00E+08
67,6	6,45	6,48	6,64	6,44	6,47
80,1	6,36	6,37	6,56	6,36	6,37
85,5	5,46	5,46	5,60	5,47	5,47
91,9	4,52	4,55	4,60	4,55	4,54

**Результаты изучения электрофизических свойств разрабатываемых материалов:**

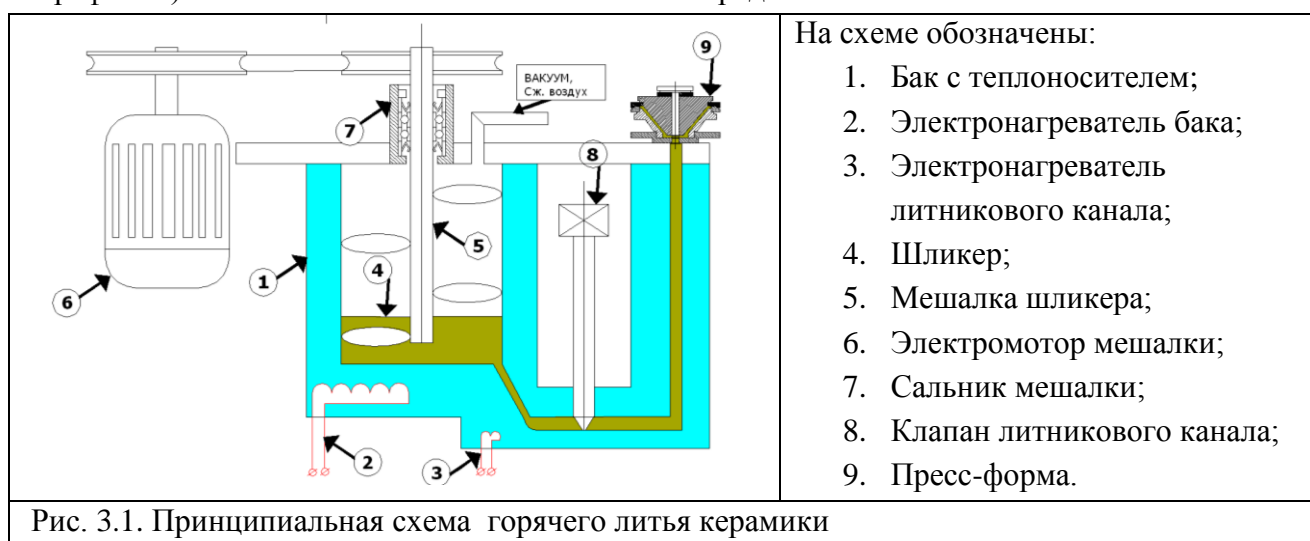
- Установлена возможность применения керамики системы  $BN + Si_3N_4$  в качестве материала для диэлектрических деталей ЭРД, при этом в результате распыления диэлектрические свойства данного материала не претерпевают существенных изменений;
- Результаты измерения влияния напряжения смещения на удельное сопротивление поверхности керамики  $BN + Si_3N_4$  после распыления косвенно подтверждают, высказанное ранее предположение о возможности формирования зарядовых комплексов на поверхности распыляемого материала в условиях воздействия ионно-плазменного потока.

### 3 Разработка оборудования и технологических режимов для получения деталей ЭРД из керамики на основе нитрида кремния, стойкой к ионной эрозии

#### 3.1 Разработка технологической линии для опытного производства заготовок по методу горячего литья керамики

В 1989 году кафедрой «Технология конструкционных материалов» МАИ в сотрудничестве с Научно-исследовательским институтом прикладной механики и электродинамики (НИИПМЭ МАИ) была закуплено оборудование для получения заготовок по технологии горячего литья керамики и электротермическое оборудование для спекания керамик.

За время работы по теме диссертации все элементы ранее приобретенного технологического оборудования подверглись модернизации с целью организации экспериментальной линии для получения керамических материалов на основе нитрида кремния. Схема разработанной технологии получения керамики включает в себя технологические переходы (см. Рис.1.1): размол порошка кремния в вибромельнице; создание, гомогенизацию и обезгаживание термопластичного шликера (дисперсии кремния в смеси расплавленных парафинов); формовку заготовок методом заливки расплавленного шликера в металлические формы (см. Рис. 3.1); выжигание технологической связки (смеси парафинов) из заготовок и спекание заготовок в среде азота по технологии РСНК.



Для обеспечения выпуска качественной керамики в соответствии с разрабатываемой технологией, были проведены следующие работы по усовершенствованию и модернизации оборудования:

#### 1. Модернизация установки для горячего литья керамики ФКЛ-100-06:

- 1.1 Разработка и изготовление бункера с вибродозатором для автоматического замешивания порошка кремния в шликер непосредственно в штатном баке установки ФКЛ-100-06 (см. Рис. 3.2);
- 1.2 Автоматизация пневмосистемы ФКЛ 100-06 путем установки дополнительного ресивера и реле давления, что позволило перевести штатный компрессор КС-7А в периодический режим работы;

- 1.3 Изготовление нового рабочего контура управления температурным режимом шликерного бака и рабочего стола установки. Контур организован на базе двух терморегуляторов «Овен» ТРМ-1, силовая схема организована на симмисторах (т. е. бесконтактно). Штатный релейный контур управления, не обладавший необходимой надежностью, преобразован в аварийный контур, дублирующий рабочий.



Рис. 3.2. Бак установки ФКЛ-100 с установленным на него вибродозатором для замеса шликера

## 2. Разработка участка для формовки испытательных образцов по технологии горячего литья из экспериментальных шликеров малой массы (не более 300 грамм):

- 2.1 Разработка и изготовление устройства для ручного замешивания малых количеств экспериментальных шликеров (см. Рис. 3.3). Полезный объем установки до 600 ml;



Рис. 3.3. Устройства для ручного замешивания малых количеств экспериментальных шликеров



Рис. 3.4. Стенд для вакуумирования экспериментальных шликеров

Разработка и изготовление стенда для вакуумирования экспериментальных шликеров (см. Рис. 3.4);

Разработка и изготовление обогреваемого инжектора для отливки испытательных образцов из малых количеств (от 100 до 600 ml) экспериментальных шликеров на термопластической связке (см. Рис. 3.5) в металлическую форму.



Рис. 3-5. Обогреваемый инжектор для отливки испытательных образцов из малых количеств экспериментальных шликеров

Использование оборудования участка для формовки испытательных образцов позволило отработать оптимальные составы экспериментальных шликеров, отличающихся друг от друга разным составом технологической связки и минерального порошка. Полученные на оборудовании штучные экспериментальные образцы, стали материалом для одновременной отработки технологических режимов и испытаний механических свойств, дав, таким образом, возможность отработать получение изделий из керамики на основе нитрида кремния в чрезвычайно короткие сроки.

### **3. Автоматизация печи СНОЛ 240/11 с помощью программатора «Протерм100» и его усилителей У10-15 для вытопки и выжигания технологической связки.**

Реализованная схема нагрева с тремя независимыми каналами регулирования температуры по высоте печи позволила снизить температурный градиент до 1...5 К. Применение оригинальных унифицированных приспособлений для выжигания технологической связки из заготовок и прокаливания засыпки-адсорбента (см. Рис. 3.6) позволило увеличить полезный объем печи типа СНОЛ 240/11 (при использовании для данных технологических процессов) в 4 раза. Применение автоматического управления позволило отказаться от ручной регулировки процессом и необходимости обязательного дежурства персонала при проведении процессов вытопки и выжигания технологической связки, а также при проведении процесса высокотемпературной очистки засыпки-адсорбента.





Рис. 3.6. Унифицированные приспособления для выжига связки из заготовок и прокалки засыпки-адсорбента в печи СНОЛ 240/11

#### **4. Модернизация вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-3 для проведения РСНК.**

4.1 Произведено усиление стального каркаса экранной изоляции, путем приварки дополнительных

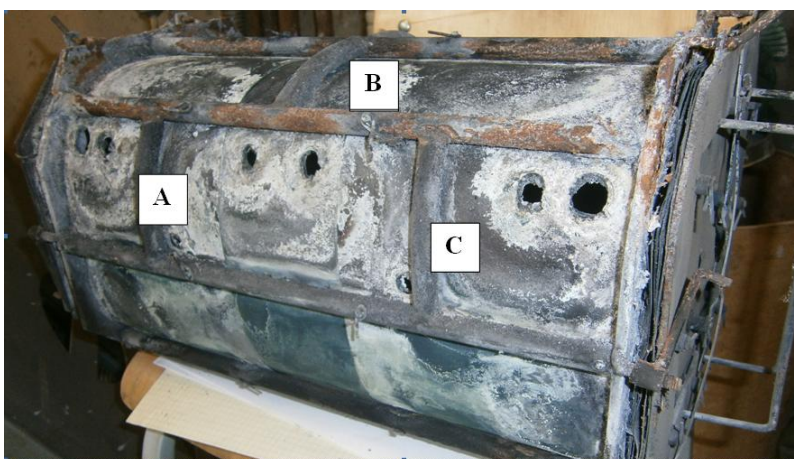


Рис. 3.7. Усиление стального каркаса экранной изоляции, путем приварки дополнительных меридиональных стержней А, В, С

меридиональных стержней, – для увеличения ресурса печи при работе на предельных рабочих температурах в среде азота (см. Рис. 3.7, детали А,В,С).

4.2 Произведено усиление штатного крепления крышек герметичного корпуса дополнительными внешними хомутами (Рис. 3.8), повышающими безопасность процесса РС при избыточном давлении азота внутри печи;



Рис. 3.8. Внешний хомут для стягивания крышек печи СНВЭ-1.3.1/16-3

4.3 Произведена автоматизация процесса РС, посредством введения в систему газоснабжения печи электромагнитного газового клапана и аналогового датчика давления азота (см. Рис 3.9), а также реализации на базе штатного микропроцессорного регулятора «Протар 100» печи контура управления мощностью печи по двум параметрам – температура и расход азота, что позволило (при необходимости) вести реакционное спекание до 50 часов и более в автоматическом режиме.



Рис. 3.9. Расположение электромагнитного газового клапана и аналогового датчика давления азота в трубопроводе печи СНВЭ-1.3.1/16-3

4.4 Произведена разработка двухэтапного алгоритма процесса работы контура управления мощностью печи в зависимости от температуры и расхода азота при проведении РС (см. Приложение 1) и программы для реализации данного алгоритма на базе «Протар 100».

Модернизация вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-3 для проведения РСНК, позволила повысить качество получаемых изделий, а также существенным образом повысить ресурс данного оборудования.

**В результате проведенных работ** запущена технологическая линия получения керамических изделий из нитрида кремния с возможностью добавления дисперсной армирующей фазы в виде частиц корунда, карбида кремния, нитрида бора и других компонентов по технологии горячего литья с последующим реакционным спеканием.

**Технология изготовления изделий из керамических материалов на основе нитрида кремния на подготовленной технологической линии** заключается в следующем (см. [1, 55, 73]):

Заготовку изделия формуют из шликера – минерального порошка (размолотый в вибромельнице кремний технический Кр00 по ГОСТ 2169-69 или смесь кремния с порошком армирующей фазы), пластифицированного технологической связкой на основе парафинов. Замес шликера, его гомогенизация и формовка из него изделий осуществляется на установке шликерного литья ФКЛ-100 (см. Рис. 3.10), похожей по устройству на термопласт-автомат.



Рис. 3.10. Внешний вид установки ФКЛ-100

Шликер, нагретый до 343-363К, заливается в металлическую пресс-форму (см. Рис. 3.11) под давлением 0,4-0,6 МПа, обеспечиваемых воздушным компрессором.

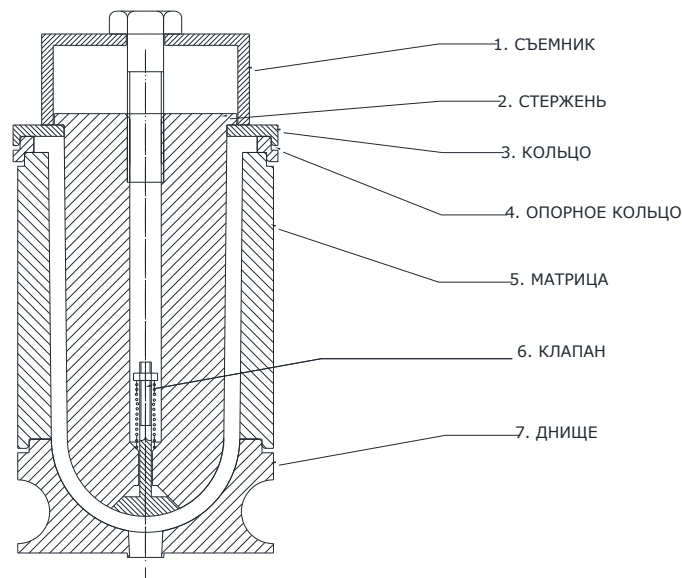


Рис. 3.11. Типовая пресс-форма для горячего литья керамики

После заливки шликер застывает в полостях формы, при этом до самого момента его затвердевания, он находится под давлением 0,6 МПа, уменьшающим усадку отливки с 5% (характерной для парафина) до 1,2%.

После литья отливки подвергают термической обработке, которая состоит из двух главных этапов: вытопки и выжигания технологической связки. Оба этапа производятся в печи типа СНОЛ (см. Рис. 3.12) в автоматическом режиме.

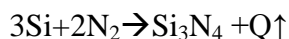


Рис. 3.12. Заготовки, полученные методом ГЛК, в прокалочной печи типа СНОЛ 240/11

Первый этап — вытопка, протекает в температурном диапазоне от 263 К до 453 К, то есть, от температуры каплепадения технологической связки до начала ее интенсивного испарения. Для предотвращения деформации полуфабриката при нагревании, а также интенсификации выхода связки в жидком состоянии, отливки во время вытопки помещаются в коробки с засыпкой-адсорбентом. Вытопка длится не менее 36 часов и считается законченной после выхода 60% технологической связки. Превышающее 40% количество оставшейся технологической связки в теле отливок может приводить к образованию распуханий и трещин на втором этапе термообработки.

Второй этап термообработки отливок, выжигание технологической связки, происходит на воздухе при температурах 453 – 873 К и приводит к полному выгоранию связки внутри отливок. Отливки уже не деформируются и не требуют адсорбента. Этап выжигания связки занимает 80÷100 часов.

Технология РС заготовок, отформованных из кремния, основана на практически безусадочном спекании отформованного полуфабриката в результате химической реакции взаимодействия кремния с азотом по экзотермической реакции (начинающейся после нагрева до 1443 К):



Новое соединение, нитрид кремния, заполняет пустоты между частицами наполнителя и поры, образовавшиеся после выхода технологической связки, что ведет к значительному росту плотности заготовки, без изменения объема заготовки. Методика РСНК позволяет не только исключить усадку изделий, но и существенно ограничить нагрев порошков наполнителей керамической массы. Обычно процесс объединения частиц порошка в твердое

тело, называемый спеканием, протекает при достаточно высоких температурах (несколько ниже температуры плавления). Температура, близкая к  $0,85 \div 0,9 T_{пл}$  керамической связки в классическом спекании обеспечивает увеличение подвижности атомов (ионов) и их взаимодействие в точках контактов между частицами порошка. В случае реакционного спекания, благодаря другому механизму образованию связи между частицами минерального порошка, использованию экзотермического эффекта реакции азота и кремния, а также применению кремния с сильно активированной поверхностью, с одновременной добавкой каталитических добавок, температура изделий не превышает 1673 К, что не превышает  $0,7 T_{пл}$  керамической связки. РСНК почти целиком проводится в автоматическом режиме внутри переоборудованной вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-3 (см. Рис. 3.13) и занимает около 36 часов.



Рис. 3.13. Вакуумная печь СНВЭ-1.3.1/16-3 (с открытой дверцей), применяемая для РСНК

Незначительная, контролируемая усадка, наблюдаемая в ходе проведения вышеупомянутых технологических переходов, позволяет получать изделия с машиностроительной точностью до  $7 \div 8$  квалитета. Изделия могут быть толщиной до 12 мм, длиной до 340 мм, шириной до 140 мм, высотой до 180 мм, содержать резьбовые и замковые части.

## **3.2 Разработка установки трехмерного моделирования методом послойного наплавления**

### **3.2.1 Разработка и изготовление установки**

Основная задача изготовленного в ходе выполнения работы установки (см. Рис. 3.14) – отладка технологии трехмерного моделирования методом послойного наплавления и выпуск экспериментальных изделий с целью выявления принципиальных возможностей данного метода формовки для получения керамических деталей ЭРД.

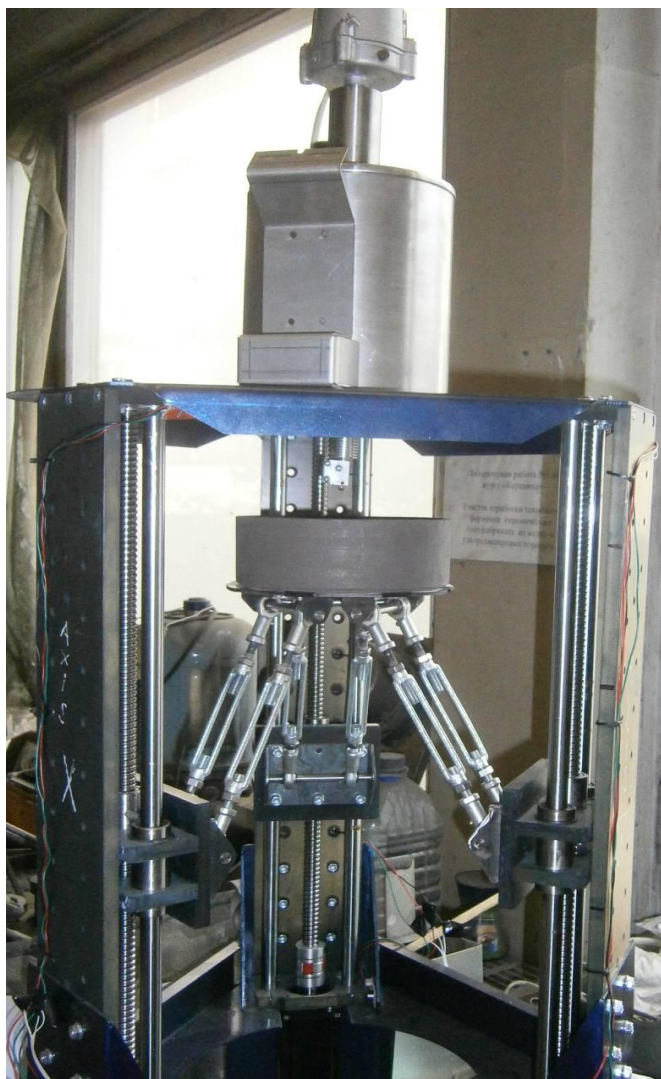


Рис. 3.14. Установка трехмерного моделирования керамических изделий из нитрида кремния методом послойного наплавления. Общий вид

Как уже было указано в Главе 1, технология FDM подразумевает создание трехмерных объектов за счет нанесения последовательных слоев материала, повторяющих контуры цифровой модели. В серийно изготавливаемых и экспериментальных установках [57] FDM для моделирования деталей из пластмассы в качестве материала для печати выступают термопластики, поставляемые в виде катушек нитей. В разработанной установке в качестве дозатора модельного материала используется бачок (см. Рис. 3.15), термостатируемый при помощи глицериновой бани поз.1, с расплавленным при температуре 343...363 К модельным составом поз.2, содержащим парафиновую дисперсию порошка кремния Кр00 (при необходимости смесь порошка кремния с порошком наполнителя). Содержание керамических порошков в модельном составе поддерживается на уровне 76...88 вес.%. Во избежание седиментации дисперсии, бачок оборудован пропеллерной мешалкой поз.4, вращаемой электромотором с редуктором поз.11 через сальниковый узел поз.7. В процессе подготовки к процессу моделирования полость бачка вместе с находящимся в нем модельным составом вакуумируется через штуцер поз. 12. Во время моделирования через тот же штуцер поз. 12 в полости бачка над расплавленным модельным составом обеспечивают избыточное давление, что и приводит к истечению модельного состава через обогреваемую фильеру поз.8 к месту наплавления очередного слоя изделия поз.10, прикрепленного к столику поз. 9. Перемещение столика поз. 9 в цилиндрической системе

координат обеспечивается по траектории, задаваемой системой автоматизированного управления дельта-роботом, реализованной на платформе «Arduino», при помощи электрических сервомоторов с тормозами (см. Рис. 3.15 и 3.16).

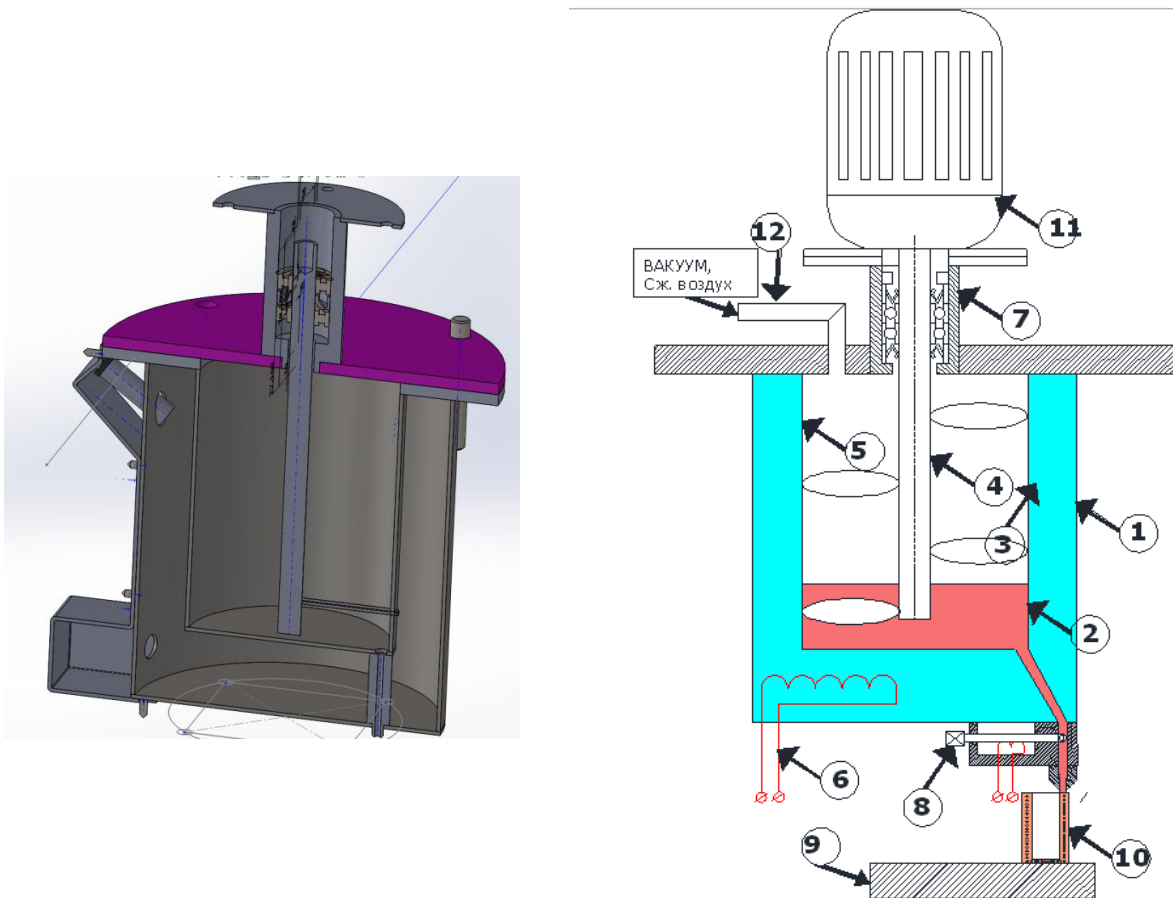


Рис. 3.15. Бачок установки трехмерного моделирования керамических изделий из нитрида кремния методом послойного наплавления. Разрез САD- модели (слева) и принципиальная схема (справа)

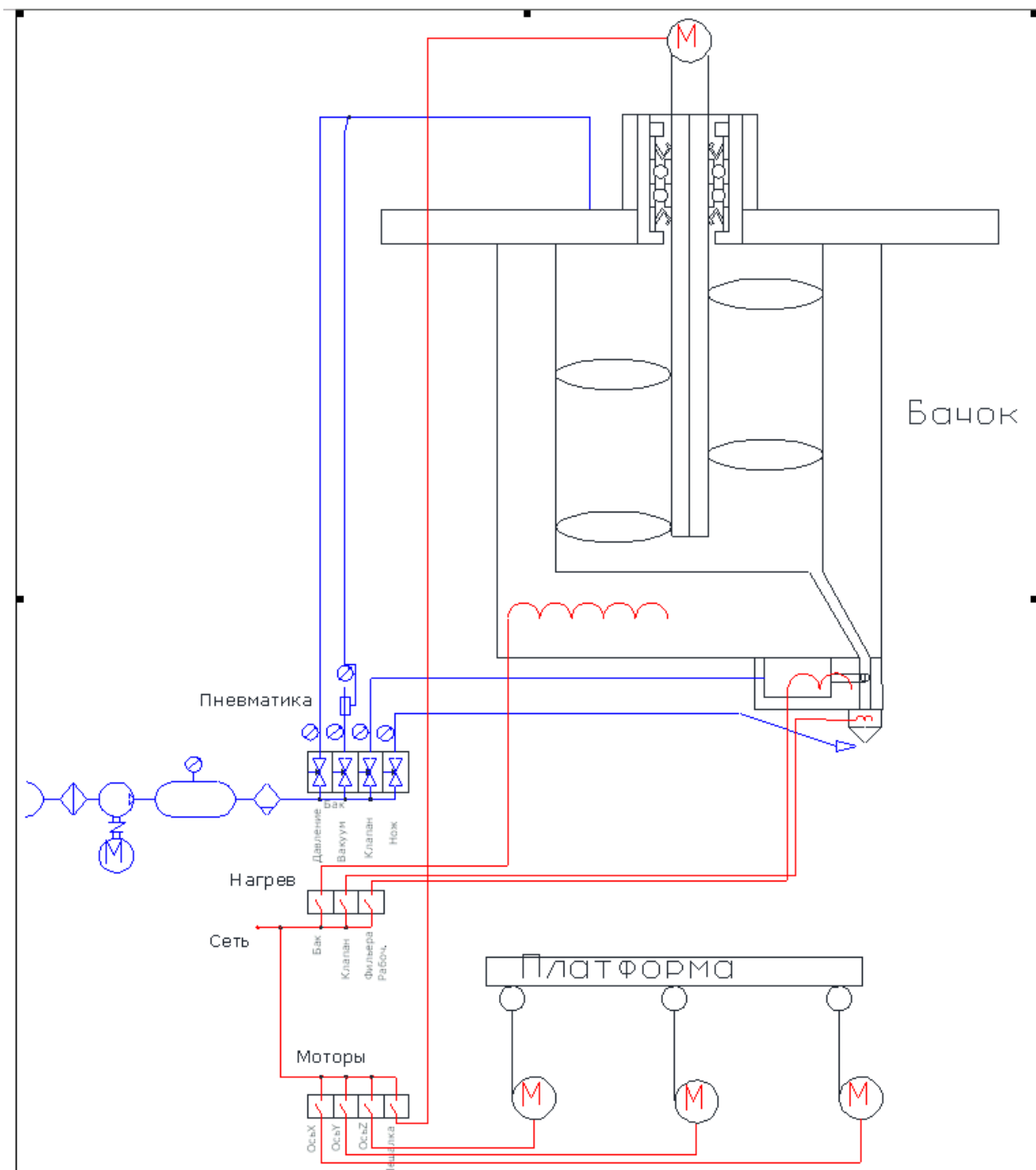


Рис. 3.16. Принципиальная пневмо-электрическая схема установки трехмерного моделирования керамических изделий из нитрида кремния методом послойного наплавления

**В процессе изготовления устройства применялись последовательно следующие технологические переходы:**

- Лазерная резка корпуса установки;
- Гибка деталей корпуса установки;
- Сборка корпуса установки методом аргонодуговой сварки;
- Монтаж электрических и пневматических агрегатов установки;
- Юстировка агрегатов установки.

**Лазерная резка деталей несущего кузова** установки производилась в МАИ на оборудовании Роботизированного комплекса лазерной сварки и резки (РЛКРС, см. Рис. 3.17). В качестве лазерного генератора использовался источник иттербий-волоконный ЛС- 1.5 с



максимальной мощностью 1500 кВт в квазинепрерывном режиме работы. Лазерное излучение к оптической головке IPG P30-001738 поступало по бронированному оптоволоконному кабелю диаметром 50 мкм. Головка была установлена на роботеманипуляторе KUKA KR-30-2500. В качестве материала для деталей несущего кузова установки применялся горячекатаный лист стали Ст20 толщиной 3мм.



Рис. 3.17. Роботизированный комплекс лазерной сварки и резки

Программа лазерной резки для РЛКРС обрабатывалась последовательно в следующих САД/САМ системах: SolidWorks 2009 (разработка конструкции) – MasterCam 7 (разработка траектории перемещения инструмента) – RobotMaster 6 (эмуляция работы робота). Весь процесс проектирования производился на персональном компьютере Lenovo Thinkstation с процессором Xeon. Финальный G-код вносился в стойку ЧПУ робота с помощью USB-носителя.

**Гибка листовых конструкций несущего кузова** осуществлялась в МАИ на электромеханическом листогибном ЧПУ прессе CoastOne 1300 (максимальное усилие 44 тонны, см. Рис.3.18). Программа гибки листогибного ЧПУ прессы CoastOne 1300 разрабатывалась в САМ-системе SolidWorks 2009. При этом процесс проектирования производился на персональном компьютере Lenovo Thinkstation с процессором Xeon. Финальный G-код вносился в память CoastOne 1300 вручную оператором прессы с распечатанного на бумагу чертежа.



Рис. 3.18. Электромеханический листогибный ЧПУ пресс CoastOne 1300

**Сборка корпуса установки** осуществлялась в МАИ методом ручной аргодуговой сварки с помощью сварочного аппарата ТИР 300Д.

**Монтаж электрических и пневматических агрегатов**, размещенных в пульте управления установки послойного моделирования изделий из нитрида кремния (см. Рис. 3.19) производился вручную после окончательной сборки несущего кузова и бачка.



Рис. 3.19. Размещение в пульте управления установки послойного моделирования пневматических компонентов (слева) и электрических компонентов (справа)

Разработка принципиальных и монтажных схем электрической и пневматической систем установки послойного моделирования производилась в программе Autocad 2011.

Состав электрических компонентов установки послойного моделирования:

- Источник питания импульсный NES-15-12 - 1 шт.;
- Источник питания импульсный NES-150-24 - 1 шт.
- Драйвер QS7AA020M - 4 шт.;
- Контроллер ШД PLC4x-G2 (интерфейс LPT) - 1 шт.;
- Серводвигатель 60CSTB-M01930 - 3 шт.;
- Модуль линейного перемещения PLLM-11-300 - 1 шт.;
- Модуль линейного перемещения PLLM-11-500 - 3 шт.;
- Серводвигатель 60CST-M01930 - 1 шт.;
- Процессор Arduino Uno- 1 шт.;

Кабели, соединительные муфты и гофрозащита;  
Процессор Arduino Uno- 1 шт.

Состав пневматических компонентов установки послойного моделирования:

Компрессор Vambi HT15-1 шт.;

Дроссель RFO 377-1/2 - 2 шт.;

Фитинги проходные и цанговые 10 шт.;

Манометры фланцевые 10 атм – 5 шт.

**Юстировка агрегатов установки.** Одной из основных задач в рамках проведения юстировки установки стало определение максимального диаметра окружности, способной описать наибольшее по площади горизонтальное сечение выращиваемого изделия. На основе предварительных расчётов и проведенных экспериментов диаметр такой окружности был найден в диапазоне 130...150 мм, после чего в программе SolidWorks2009 был построен многогранник, аппроксимированный к окружности Ø140 мм. Для того, чтобы установка послойного моделирования изделий из нитрида кремния смогла воспроизвести контур многогранника на поверхности рабочего стола, координаты точек контура данного многогранника необходимо перевести в координаты ползунков модулей линейного перемещения самой установки. На основе допусков и ограничений, описанных условным обозначением размерной цепи элементов конструкции установки была построена математическая модель движения элементов её конструкции. Данная математическая модель легла в основу Java-программы для конвертирования координат из декартовой системы в систему координат установки. Указанная программа также выполняет подготовку G-кода для отрисовки контура многогранника на поверхности рабочего стола установки послойного моделирования изделий из керамики. Для упрощения процесса юстировки перед монтажом бачка с моделирующим составом вместо обогреваемой фильеры этого узла на верхней платформе дельта-робота закреплялся маркер а к верхней поверхности столика поз.9 (Рис.3.14) приклеивался лист бумаги. Воспроизведенный маркером после запуска программы контур многогранника сравнивался с эталонным. Результат юстировки признавался удовлетворительным, если визуальная сверка получившегося на дельта-роботе контура показывала его отличие от эталонного не более чем на 0,2 мм.

### **3.2.2 Технические особенности работы установки**

Применение в конструкции дельта-робота сервомоторов с тормозами и приводов последствием шарико-винтовых пар (ШВП) с преднатягом (для снижения люфта) позволило обеспечить эффективную печать установки с необходимой точностью (около 0,2 мм). Управление печатью осуществляется средствами контроллера Arduino посредством комбинаций управляющих сигналов перемещения столика построения в цилиндрических координатах. Передача данных с персонального компьютера на печатный блок осуществляется через USB порт. Синхронизация контроллера управления подачи модельного состава с перемещениями столика обеспечивается разработанным в ходе данной работы программным обеспечением. Подача модельного состава к поверхности растимого изделия обеспечивается одновременным управлением температурой обогреваемой фильеры, термостатируемого бачка, а также давлением внутри термостатируемого бачка. Как только наплавлен очередной слой изделия, избыточное давление в бачке сбрасывается а в точку выхода модельного состава из обогреваемой фильеры специальная форсунка («пневнож»)»

кратковременно выпускает остронаправленную струю сжатого воздуха для сдува с кончика фильеры капли модельного состава, что устраняет эффект инерционности движения последнего. Сразу после окончания процесса трехмерного моделирования изделия снимаются со столика и помещаются в коробку с порошком – адсорбентом для начала вытопки технологической связки.

### **3.3 Разработка установки трехмерного моделирования методом впрыска связующего**

#### **3.3.1 Разработка и изготовление установки**

Процедура впрыска связующего основана на послойной выкладке слоев и пропитке связующим порошка кремния в области поперечного сечения создаваемого изделия. Для реализации данного процесса была разработана специальная установка (Рис. 3.20) с автоматически-перемещаемой рабочей платформой и печатающим блоком, который состоит из контроллера Arduino, платы управления картриджем и чернильного картриджа HP C6602A со встроенной матрицей дюз, обеспечивающей нанесение связующей жидкости для выполнения процесса синтеза тел на основе порошковых материалов.



Рис. 3.20. Внешний вид установки трехмерного моделирования методом впрыска связующего

Основные функциональные узлы их компоновка и платформа для создания системы управления установки были заимствованы из открытых источников [72] однако для успешного формования изделий из нитридной керамики каждый из упомянутых моментов подвергся существенной доработке:

- В отличие от ранее предложенных установок, для повышения механической стойкости отформованных заготовок и повышения точности построения заготовок вместо однокомпонентного метода склеивания частиц исходного порошка был предложен и реализован двухкомпонентный метод печати. Метод основан на использовании исходного порошка, покрытого заранее эпоксидной смолой. Такой порошок имеет длительный срок хранения и затвердевает только после впрыскивания в него водно-спиртового раствора отвердителя – тетраэтиленпентамина (ТЭТА), посредством печатающей головки установки, что обеспечивает процесс склеивания (формовки) слоя заготовки при трехмерном моделировании;
- После нанесения исходного порошка на платформу послойного моделирования его пришлось механически уплотнять для снижения пористости заготовок, для чего пришлось дооснастить установку УЗ уплотнителем;

- Картридж HP C6602A был переоборудован под работу с системой непрерывной подачи чернил (СНПЧ), что позволило существенно повысить ресурс картриджа (за счет исключения работы его дюзов в условиях дефицита печатающей жидкости) и снять ограничения на автономный режим работы установки, требовавшей ранее постоянной ручной перезаправки картриджа;
- Платформа послойного моделирования была оснащена нагревателем, поддерживающим температуру до 333 К, что необходимо для интенсификации испарения растворителя отвердителя и диффузии отвердителя в отверждаемый слой заготовки;
- После окончания процесса формовки, заготовки помещаются в вакуумный шкаф, где подвергаются нагреву в форвакууме до 453 К за 1.5 часа с выдержкой в форвакууме при 453 К 0.5 часа, что существенно повысило прочность отформованных заготовок;
- Заготовки, отформованные методом впрыска связующего и прошедшие сушку подвергаются РСНК.

В процессе изготовления установки применялись последовательно следующие технологические переходы:

- Лазерная резка корпуса установки;
- Сборка корпуса установки при помощи стальных метизов;
- Монтаж электрических агрегатов установки;
- Юстировка агрегатов установки.

**Лазерная резка деталей несущего кузова** установки производилось в МАИ на оборудовании РЛКРС. В качестве материала для деталей несущего кузова установки применялся лист алюминиевого сплава Д16Т толщиной 4 мм. Программа лазерной резки для РЛКРС обрабатывалась последовательно в следующих САД/САМ системах: SolidWorks 2009 (разработка конструкции) – MasterCam 7 (разработка траектории перемещения инструмента) – RobotMaster 6 (эмуляция работы робота). Весь процесс проектирования производился на персональном компьютере Lenovo Thinkstation с процессором Xeon. Финальный G-код вносился в стойку ЧПУ робота с помощью USB-носителя.

**Сборка корпуса установки при помощи стальных метизов и монтаж электрических агрегатов установки** были осуществлены на каф.904 МАИ в соответствии с технической документацией, представленной в открытых источниках [72].

**Юстировка агрегатов установки.** Основная задача при проведения юстировки установки была в определении максимальной зоны обработки при обеспечении заявленной точности (0,2 мм). Экспериментальным путем эта зона обработки была определена как квадрат со стороной 130 мм, после чего он был смоделирован в программе SolidWorks2009. Для того чтобы установка смогла воспроизвести контур тестовой фигуры на поверхности рабочего стола, координаты точек контура данного многогранника необходимо перевести в координаты ползунков модулей линейного перемещения самой установки. На основе допусков и ограничений, описанных условным обозначением размерной цепи элементов конструкции установки, была построена математическая модель движения элементов её конструкции. Для упрощения процесса юстировки в гнездо для установки картриджа устанавливался серийный картридж HP C6602A а к верхней поверхности столика приклеивался лист бумаги. Напечатанный картрижем после запуска программы контур квадрата сравнивался с эталонным. Результат юстировки признавался удовлетворительным,

если визуальная сверка получившегося на установке контура показывала его отличие от эталонного не более чем на 0,2 мм.

### **3.3.2 Технические особенности работы установки**

Разрешение картриджа HP С6602А 96 точек/дюйм позволило обеспечить эффективную печать с необходимой точностью (около 0,2 мм). Управление картриджем и другими механизмами установки осуществляется средствами контроллера Arduino посредством комбинаций управляющих сигналов для управляемых механизмов. Передача данных с персонального компьютера на печатный блок осуществляется через USB порт. Синхронизация контроллера печатающего блока с перемещениями рабочей платформы обеспечивается разработанным в ходе данной работы программным обеспечением. Программа обеспечивает разбиение твердого тела из файла с расширением .STL с шагом, соответствующим точности построения, на массив двухмерных кадров (объединенных в файле с расширением .TXT), каждый из которых отвечает за моделирование своего слоя заготовки. Подача порошка на рабочую платформу осуществляется при помощи 2 ракелей направленных навстречу друг другу. При подаче захватывалось на 10% больше порошка, нежели требует объем слоя, чтобы гарантированно обеспечить полную и равномерную укладку очередного слоя. Как только нанесен слой порошка, ко всей его поверхности прижимается УЗ уплотнитель, который компактирует нанесенный порошок, сжимая его втрое, после чего струйные головки печатают сечение детали на гладкой поверхности порошка, склеивая его частицы между собой.

После этого рабочая платформа опускается с помощью ШВП подачи на толщину слоя вниз, и на рабочую платформу наносится новый слой порошка. Печатный блок печатает следующее сечение на новом слое, склеивая его с предыдущим слоем. Этот процесс повторяется для всех сечений детали. Технология не требует наличия твердых или приклеиваемых поддержек в процессе печати, поэтому весь неиспользованный порошок может быть использован снова. Сразу после окончания процесса трехмерного моделирования изделия извлекаются из рабочей камеры, вручную очищаются от неиспользованного порошка и помещаются в сушильный вакуумный шкаф для предварительной сушки. Предварительная сушка заготовок изделий проводится в форвакууме (для снижения напряжений от вскипания растворителей в теле заготовки) с подъемом температуры до 453 К в течение 1,5 часов и выдержкой на этой температуре 0,5 часа.

## **3.4 Разработка сходных технологических режимов горячего литья керамики и трехмерного моделирования методом послойного наплавления**

### **3.4.1 Разработка требований к исходному порошку кремния для формовки заготовок**

Важной проблемой в технологии послойного моделирования является получение исходного порошка кремния с заданными параметрами, позволяющими обеспечить получение качественных изделий. Операции формования и спекания порошков являются одними из самых ответственных операций технологического цикла получения керамических

изделий. Именно на этих этапах производственного цикла получения керамического изделия формируются его основные механические свойства.

Условия получения и дисперсность исходных порошков определяют их поведение при спекании. Таким образом, к адаптированному для процессов ГЛК и трехмерного моделирования исходному порошку предъявляются следующие взаимоисключающие требования: с одной стороны, для формования керамики частицы порошка должны иметь достаточно низкую свободную поверхностную энергию, чтобы хорошо смешиваться с небольшими количествами связующего или технологической связки, а с другой стороны, для лучшей спекаемости керамики частицы порошка должны иметь высокий уровень поверхностной энергии.

В результате ранее выполненных авторами данной работы исследований известно, что для полноценного протекания процесса реакционного спекания поликристаллического кремния в диапазоне температур 1443 –1673 К частицы порошка должны иметь средний диаметр частиц не выше 0,4...0,5 мкм. Также установлено, что с увеличением дисперсности порошка процесс спекания формовок, изготовленных из него, ускоряется, а механические свойства спеченных изделий растут. Интенсификации спекания также способствуют оксиды, содержащиеся в большем количестве в мелких порошках и восстанавливающиеся в процессе нагрева при спекании (при наличии специально организованной газовой среды в ходе проведения реакции). Поверхность, образующаяся после исчезновения оксида, оказывается более активной, чем поверхность, изначально свободная от оксидной пленки. С увеличением удельной поверхности исходного порошка усадка формовки при спекании возрастает, снижая пористость – одну из главных причин снижения прочности на изгиб керамики. Наличие выступов и впадин на поверхности частиц активирует усадку за счет повышения содержания дефектов вблизи впадин и образования микропор с малым радиусом кривизны на стыках частиц. Структура изделий, спеченных из высокодисперсных порошков, отличается наличием большого числа крупных зерен, выросших в процессе спекания. В общем случае на изменение плотности и свойств порошковых формовок при спекании влияют величина частиц, состояние их поверхности и степень несовершенства кристаллического строения, а также загрязненность поверхности порошка оксидной пленкой. Однако кроме этого установлено, что в ряде обычных технологических процессов кинетика реакции с измельченными порошками определяется их дисперсностью даже в меньшей мере, чем механической активацией. Поскольку для обычных степеней измельчения наблюдается пропорциональность между дисперсностью и активностью, вклад механической активации технологически не фиксируется. В области высоких степеней измельчения рост активности все более опережает рост дисперсности порошков. При этом каждому типу и классу мельниц свойственна специфичная кинетика отношения этих величин. Условия осуществления механической активации посредством измельчения порошков таковы, что практически исключают возможность ее непосредственного наблюдения. Информацию о характере активационных процессов получают по косвенным данным - по продуктам реакции или состоянию поверхностных слоев частиц порошка. Подавляющая часть экспериментов по механической активации порошков проведена без учета влияния среды и материала мелющих тел на образование и состояние активированных слоев частиц. Условия осуществления механической активации посредством измельчения порошков таковы, что практически исключают возможность ее непосредственного

наблюдения. Информацию о характере активационных процессов получают по косвенным данным по продуктам реакции или состоянию поверхностных слоев частиц порошка, которые можно, в свою очередь, оценивать по эффектам взаимодействия между поверхностью частицы порошка с жидкостью при создании устойчивой суспензии.

В ходе выполнения данной работы, были исследованы эффекты влияния измельчения исходных порошков в различных условиях размолла на геометрические характеристики частиц матричного порошка, путем замера их среднего диаметра и электростатических характеристик частиц исходного порошка, возникающие в результате механической активации, путем замера дзета-потенциала. Для этого, в ходе работы из исходных порошков поликристаллического кремния, подвергнутых разной дозе механической активации, получали устойчивые водные суспензии. Полученные водные суспензии испытывали на совмещенном электроакустическом анализаторе размеров частиц Dispersion Technology 1201 (Рис. 3.23) с целью выявления среднего диаметра частицы в суспензии, а также с целью определения дзета-потенциала на границе сред жидкость-частица. Результаты исследований позволили сформировать рекомендации по подготовке исходного порошка перед ГЛК или трехмерным моделированием.

**Результаты сравнительных испытаний мельниц разного типа посредством измерения методом акустической спектрометрии средних размеров частиц после размолла, как параметра исходных порошков.**

Целью выполнения данного этапа была необходимость в аргументированном выборе помольного агрегата для получения исходных порошков. Следует отметить, что материалы различной природы при измельчении в одной и той же мельнице имеют идентичный профиль гранулометрического состава. В работе [119] показано, что для порошков, измельченных в вибромельнице, характерно более равномерное распределение частиц в области вокруг среднего значения диаметра. Кривая гранулометрического состава для шаровой планетарной мельницы в области частиц меньше 0,33 мкм аналогична таковой для вибромельницы. Автор [120] делает вывод, что в начале измельчения материала в шаровой планетарной мельнице, характер помола в ней сходен с измельчением в вибрационных истирателях (истирающее воздействие), а затем он частично переходит в ударное воздействие, как и в вибромельницах. На основании этого заключения, в качестве испытываемого помольного агрегата использовали только вибромельницу и шаровую планетарную мельницу с одинаковыми телами помола. Во время выполнения работы использовался порошок технического кремния КР00 по ТУ-1711-5072130-01-2012 (средний диаметр частицы 10мкм), который подвергался размолу и, соответственно, механической активации в вибромельнице СВМ-2 (см. рисунок 3.21), а также в шаровой планетарной лабораторной мельнице Fritsch "Pulverisette 5" (см. рисунок 3.22)





Рис. 3.21. Вибромельница СВМ-2



Рис. 3.22. Планетарная лабораторная мельница Fritsch "Pulverisette 5"

Длительность размола в каждой из мельниц для образцов исходного порошка варьировалась в диапазоне 0...16 часов с шагом 1 час. В качестве тел помола использовались шары диаметром 16 мм из инструментальной стали. Объемное соотношение материала к мельящим телам 1:3. Во всех экспериментах у вибромельницы СВМ-2 использовался максимальный дисбаланс, а планетарной мельницы – максимальная частота вращения (400 об/мин). Размол производился в присутствии 0,2 вес. % гидрофильного поверхностно-активного вещества анионогенного характера – сульфанола. Водные дисперсии, с содержанием дисперсной фазы 25 вес.% создавались при комнатной температуре с использованием электромеханической мешалки.

Совокупность выраженных в процентах количественных содержаний фракций порошка (диапазон размеров частиц между их верхним и нижним значениями), как характеристику гранулометрического состава исходного порошка определяли на совмещенном электроакустическом анализаторе размеров частиц Dispersion Technology DT 1201. Принцип работы по определению размеров частиц прибором DT 1201 (см. рисунок 3.23, [122]) основан на использовании акустического метода.

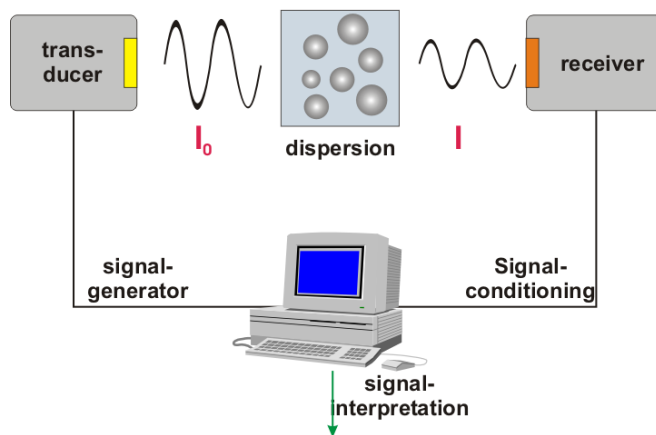
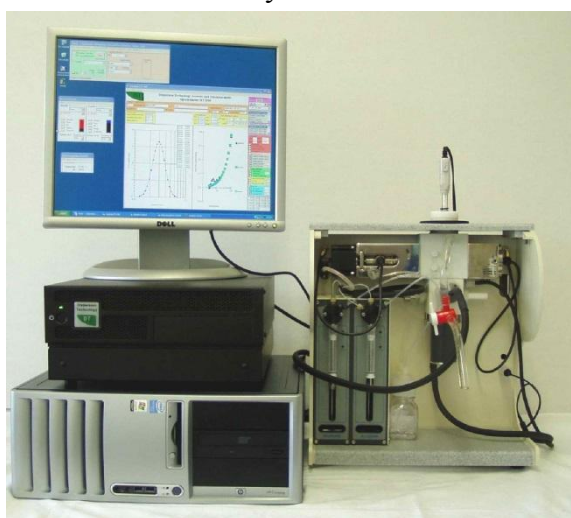


Рис. 3.23. Совмещенный электроакустический анализатор размера частиц Dispersion Technology DT 1201 (слева) и принцип его работы при измерении размеров частиц (справа)[122]

В основе акустического метода лежит явление поглощения энергии ультразвуковых волн в исследуемых средах. Ультразвук может распространяться в непрозрачных и концентрированных жидких образцах, являющихся недоступными для изучения традиционными методами, например при помощи светорассеяния. Таким образом, акустический метод открывает возможность для изучения жидких дисперсных и пористых материалов, позволяя характеризовать их без разбавления и предварительной пробоподготовки. Акустический метод реализуется с помощью пьезокристаллического излучателя, излучающего ультразвуковые импульсы на частотах от 1 до 100 МГц в измерительную камеру. Камера заполняется исследуемой дисперсией, в которой происходит распространение звука от излучателя к приемнику. При этом ультразвуковые волны испытывают рассеяние на частицах. Кроме того, происходит поглощение энергии волн в соответствии со следующими механизмами: поглощение энергии волн в среде и толще частиц; вязкое поглощение энергии при относительном движении частиц в среде. Прошедший через образец звуковой сигнал попадает на пьезокристаллический преобразователь, входящий в состав приемника, и превращается в электрический сигнал. На основе спектра затухания исходного сигнала и по величине скорости звука в среде рассчитывается распределение частиц по размерам или определяются реологические свойства исследуемого материала.

Гранулометрический состав матричного порошка для одного из проведенных экспериментов (размол 12 часов в вибрмельнице) отображен графически на рисунке 3.24.

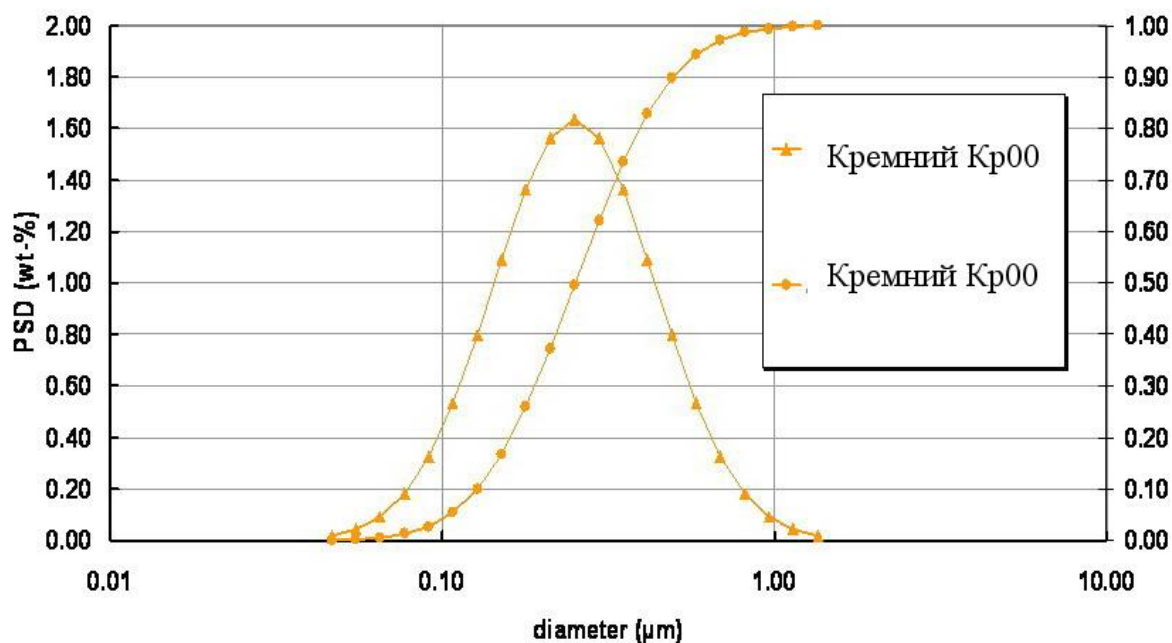


Рис. 3.24. Распределение диметров частиц после 12 часов размола в вибрмельнице СВМ-2 порошка кремния Кр00 в присутствии сульфонола

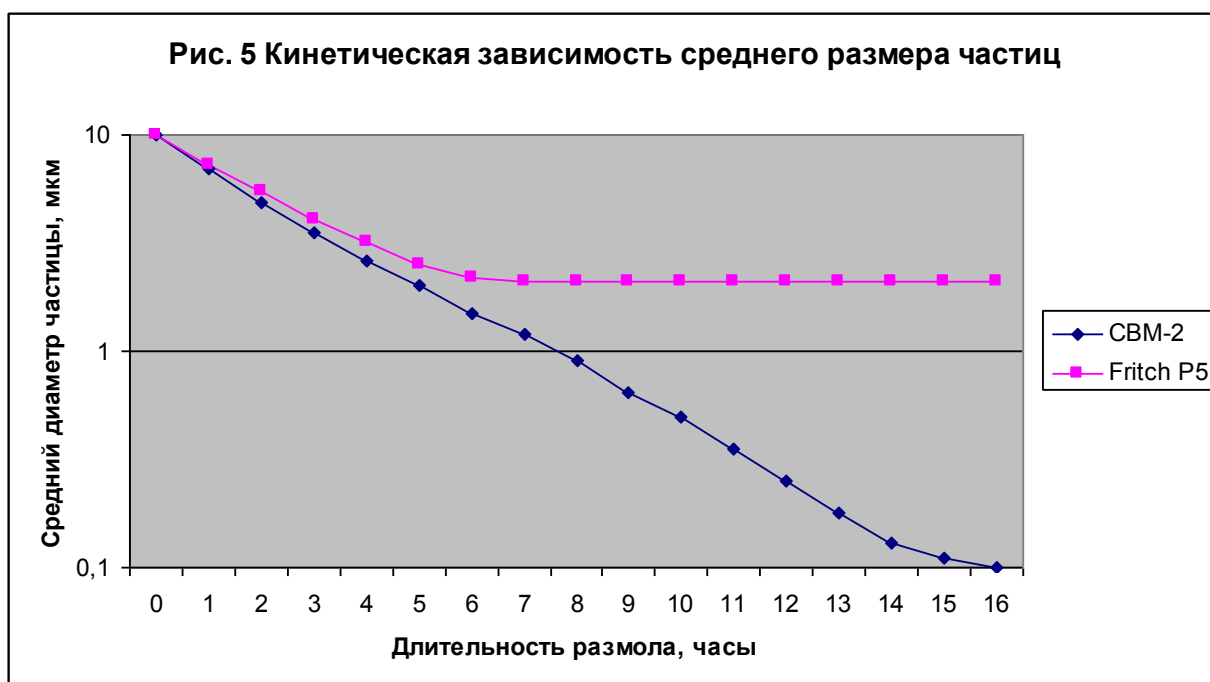


Рис. 3.25. Кинетическая зависимость среднего размера частиц от длительности размола в различных типах мельниц

На рисунке 3.25 и в Таблице 3.1 приведены сводные результаты эксперимента по определению кинетической зависимости средних диаметров частиц исходных порошков, полученных в результате размола матричного порошка на двух типах мельниц.

Таблица 3.1. Средний диаметр частиц (мкм) исходных порошков, полученных в результате размола в мельнице Fritsch "Pulverisette 5" и вибромельнице CBM-2

Время размола, час	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18
CBM-2	10	7	4,9	3,5	2,6	2	1,5	1,2	0,9	0,65	0,5	0,35	0,25	0,18	0,13	0,11	0,1	0,1
Fritsch "Pulverisette 5"	10	7,2	5,5	4,1	3,2	2,5	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

Анализ результатов измерений среднего диаметра частиц исходных порошков, полученных в результате размола в мельнице Fritsch "Pulverisette 5" показывает, что планетарный механизм размола не позволяет получить качественный исходный порошок, так как процесс размола останавливается на среднем диаметре частицы 2.1 мкм. Причина данного явления, требует отдельного исследования и возможно связана с:

- агрегацией размолотых частиц порошка кремния по достижению ими диаметра меньше 2.0 мкм;
- несоответствием частоты воздействия мелющих тел мельницы величине времени релаксации частичек.

Как это уже было упомянуто выше, экспериментально установлено, что порошок кремния, средний диаметр частиц которого составляет 2,1 мкм мало пригоден для реакционного спекания, что не позволяет использовать данную мельницу для получения исходного порошка.

Анализ результатов измерений среднего диаметра частиц исходных порошков, полученных в результате размол в вибромельнице СВМ-2 показал, что после 16 часов намолла процесс уменьшения среднего размера частиц матричного порошка в вибромельнице резко замедляется на значении среднего диаметра частицы около 0,1 мкм. Становится понятным, что применение размолла на вибромельнице СВМ-2 длительностью более 16 часов не рационально. Порошок, в котором средний диаметр частиц составляет 0,1 мкм, судя по экспериментальным данным полностью пригоден для реакционного спекания.

**Результаты исследований методом электроакустической спектрометрии степени механической активации частиц исходных порошков, полученных в вибромельнице СВМ-2.** Целью выполнения второго этапа была необходимость в аргументированном выборе необходимого уровня механической активации матричного порошка в результате его размолла в вибромельнице СВМ-2. Для выполнения данной задачи суспензии исходных порошков, полученные в процессе выбора эффективного помольного агрегата, на первом этапе данной работы, также подвергались и измерению дзета-потенциала.

Дзета-потенциал – характеризует стабильность дисперсионной системы. Он определяет возможность и скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений. Знак дзета-потенциала определяется знаком заряда потенциалобразующего слоя. Фактически, дзета-потенциал – это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу. Часто являясь единственным доступным способом для оценки свойств двойного электрического слоя (ДЭС.), дзета-потенциал, в соответствии с данными ряда исследований [121], позволяет косвенно оценивать степень механического активирования поверхности частиц матричного порошка при обязательном условии полной химической идентичности образцов.

Для определения дзета-потенциала частиц матричного порошка был использован электроакустический блок прибора Dispersion Technology DT 1201. В электроакустическом методе, в отличие от акустического, ультразвук используется только для создания периодических возмущений в образце. Вследствие различия плотностей частиц и среды, при прохождении ультразвука возникает движение частиц относительно среды, которое приводит к периодической поляризации двойного электрического слоя на границе частица-среда. Периодическое изменение потенциала приводит к возникновению электрического тока между двумя электродами внутри измерительной камеры. По величине и сдвигу фазы возникшего тока рассчитывается дзета-потенциал исследуемой дисперсии. В отличие от глины, исследованной в [121] водная суспензия матричного порошка поликристаллического кремния без применения дополнительных эмульгаторов не обладает свойством высокой тиксотропичности – образованию упорядоченной структуры коллоидной системы, поэтому измерение дзета-потенциала в данной серии экспериментов производилось непосредственно после замешивания суспензии.

Результаты замеров зависимости дзета-потенциала и среднего диаметра частиц матричного порошка от длительности механической активации в вибромельнице СВМ-2 приведены в Таблице 3.2. Как видно из таблицы дзета-потенциал в суспензиях исходных порошков кремния с увеличением времени активации материала увеличивается с 6,3 мВ до 28,4 мВ и в общем случае не всегда зависит от среднего диаметра частицы. В частности видно, что максимальное значение дзета-потенциала 28,4 мВ соответствует времени

механоактивации матричного порошка в течение 15 часов, последующее механическое воздействие на порошок приводит к уменьшению данной характеристики до 26,1 мВ, вероятно вследствие агломерации частиц в суспензии исходного порошка. Агломерация частиц кремния в водной среде возможно объясняется тем, что во время механоактивации происходит не только измельчение частиц порошка, но и внедрение в них энергии, переизбыток которой, совместно с уменьшающимся размером двойного электрического слоя, приводит к нарушению баланса сил притяжения и отталкивания.

Таблица 3.2 Зависимость дзета-потенциала и среднего диаметра частиц матричного порошка от длительности механической активации в вибромельнице СВМ-2

Время активации, час	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Средний диаметр частиц, мкм	10	7	4,9	3,5	2,6	2,0	1,5	1,2	0,9	0,65	0,5	0,35	0,25	0,18	0,13	0,11	0,1
Дзета-потенциал, мВ	6,3	7,1	8,0	9,3	10,5	11,4	12,2	13,1	14,3	15,4	16,6	17,3	18,2	20,5	25,3	28,4	26,1

С кинетической точки зрения силы притяжения, имеющие молекулярную природу, быстро возрастают при сближении поверхностей частиц дисперсной фазы, а силы отталкивания определяются электрическим взаимодействием между двойными электрическими слоями, окружающих частицы дисперсной фазы. Поэтому при «высоком» поверхностном заряде дисперсной фазы и «небольшом» диаметре ДЭС, происходит сближение частиц и их агломерация, и, как следствие, выпадение частиц в осадок. С практической точки зрения, это явление чревато нестабильным поведением суспензий, а также существенным увеличением расхода технологической связки, используемой при формообразовании изделия методами ГЛК и трехмерного моделирования, при каком-либо отсутствии преимуществ во время последующего реакционного спекания. Таким образом, с точки зрения придания частицам матричного порошка максимальной дозы механической активации можно рекомендовать 15-ти часовой размол порошка в вибромельнице СВМ-2.

**Заключение о применимости исследованных технологических процессов для обеспечения необходимых параметров исходных порошков при использовании в ГЛК и трехмерном моделировании.** Выполнение исследований по адаптации параметров исходных порошков методом акустической и электроакустической спектрометрии керамики на основе нитрида кремния позволило выработать следующие требования к подготовке данных порошков:

- Исходные порошки для ГЛК и трехмерного моделирования можно получать из порошка технического кремния КР00 по ТУ-1711-5072130-01-2012 методом размол на вибромельнице СВМ-2 в присутствии сульфанола 0,2 вес.%;
- Длительность размол матричного порошка на вибромельнице СВМ-2 необходимо выбирать в диапазоне 14...16 часов, дисбаланс вибромельницы устанавливать максимальным;
- В качестве тел помола использовались шары диаметром 16 мм из инструментальной стали. Объемное соотношение материала к мелящим телам 1:3;
- В качестве прибора выходного контроля размол матричного порошка необходимо применять совмещенный электроакустический анализатор размера частиц Dispersion

Technology DT 1201. В качестве контрольных параметров используются: измерение среднего диаметра частиц (рекомендуемое значение  $0,15 \pm 0,05 \mu\text{м}$ ) и измерение дзета-потенциала 25% водной суспензии матричного порошка (рекомендуемое значение дзета-потенциала  $25 \pm 0,05 \text{мВ}$ ).

### 3.4.2 Определение состава технологической термопластичной связки

В результате серии технологических экспериментов проведенных на оборудовании участка для формовки испытательных образцов по технологии горячего литья из экспериментальных шликеров малой массы (см. п. 3.1.2) удалось установить, что наиболее технологичной основой для термопластичной связки шликера можно считать парафин пищевого качества. Парафин — продукт переработки нефти и представляет собой смесь твердых углеводородов различного строения. Состав парафина и некоторые свойства зависят от свойств перерабатываемой нефти. Так, например, температура его плавления (каплепадения) 315 – 328 К, наличие примесей масел 0,1—5%. В зависимости от состава меняется его вязкость, связующая способность. Поэтому всегда необходимо знать исходные свойства парафина, которые стандартизированы (ГОСТ 23683—79) и подразделяются на высокоочищенные, пищевые, медицинские, технически очищенные и неочищенные. В технологии технической керамики предпочтительно использовать технические или даже пищевые сорта со средним содержанием масел, улучшающих свойства пластифицированных масс [107]. Парафин — термопластичное вещество, т. е. в определенных температурных интервалах он меняет только свойства, а не состав. При температуре несколько выше температуры плавления (каплепадения) (343—353 К) он обладает малой вязкостью и высокой текучестью. Горячая парафиновая суспензия является идеальной связкой для процесса наплавления при ГЛК и послойном моделировании. При агрегатном превращении парафинсодержащих масс (в зависимости от температуры и технологии обработки) меняется состояние парафина, что является физической основой для наплавления очередного слоя в аддитивных технологиях. Охлажденные пластифицированные массы легко поддаются обточке. При нагревании парафин увеличивается в объеме на 13%, но в силу невысокого содержания парафина в связке (до 26%) это не приводит к разрушающим изделия напряжениям. Парафин является ярко выраженным гидрофобным веществом, что позволяет хранить отлитые ГЛК и выращенные послойным моделированием заготовки неограниченное время.

Значительное место в составе технологической связки занимают вспомогательные реагенты – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Назначение ПАВ соответствует их названию — это вещества, повышающие поверхностную энергию частиц твердых тел, в результате чего улучшается их смачивание органическими веществами. ПАВ — полярные жидкости. Их действие основано на том, что их молекулы, смачивая поверхность твердых частиц, ориентируются полярными группами (карбоксильными) к поверхности частиц, понижая тем самым их поверхностную энергию. Неполярные радикалы ПАВ (углеводородные) обращены во внешнюю сторону и взаимодействуют с неполярными молекулами органической связки. Наиболее распространена в технологии технической керамики ПАВ олеиновая кислота ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{—COOH}$ ). Хорошими поверхностно-активными свойствами обладает воск. Иногда его применяют в смеси с олеиновой кислотой и реже

самостоятельно. Дозировка ПАВ обычно находится в пределах 0,5 – 5 % массы керамического порошка.

В рамках работы по отработке состава технологической связки путем замера изменения длины и диаметра стержней из смеси парафинов при застывании в металлической форме (Д х Ø) 150 мм х 16 мм выявлена композиция с минимальной литейной усадкой ( $\leq 6\%$ ), которая и применялась в дальнейшем в качестве технологической связки. Состав найденной композиции:

- Парафин пищевой П-2 – 87,5 вес. %;
- Стеарин технической чистоты – 10 вес. %;
- Олеиновая кислота технической чистоты – 2,5 вес. %.

Содержание данной технологической связки в шликере не превышало 20 вес. %.

### 3.4.3 Изучение влияния засыпки на температуру и скорость удаления технологической связки из заготовок. Разработка методов контроля адсорбционных свойств засыпки.

Разработка методики поиска эффективного порошка адсорбента для освобождения керамических образцов на основе нитрида кремния от технологической связки при послойном моделировании.

Состав и свойства порошка-адсорбента (засыпки), играют большую роль в процессе удаления связки. Засыпка должна активно впитывать и адсорбировать появляющуюся на поверхности при нагревании полуфабриката жидкую связку. Различные минеральные порошки обладают различной теплопроводностью, что меняет характер разогрева детали даже при соблюдении постоянного режима разогрева печи, и различной адсорбционной способностью по отношению к связке, входящей в состав полуфабриката. Адсорбционная способность порошков-адсорбентов изменяется также в зависимости от температуры их обжига и дисперсности. На Рис.3.26 приведены данные, характеризующие влияние состава и температуры обжига некоторых минеральных порошков, применяемых для засыпки, на процесс удаления связки.



1 — глинозем; 2 — каолин; 3 — магнезия; 4 — тальк.

Рис. 3.26. Влияние состава минеральных порошков-адсорбентов, применяемых для засыпки и температуры выпарки, на процесс удаления связки. Цитируется по [106]

Из приведенных данных видно, что наилучшей адсорбционной способностью обладают: глинозем, обожженный при температуре 1473—1623 К, и магнезия, обожженная

при температуре 1173 К. Традиционным материалом для засыпки является порошкообразный глинозем.

В рамках выполнения данной работы было установлено, что фазовый и гранулометрический состав, а также другие параметры различных марок глинозема и других засыпок существенно влияют на температурно-временные условия выпарки технологической связки из изделий, полученных послойным моделированием. Кроме того, для обеспечения высокого качества получаемых изделий в ходе удаления технологической связки требуются надежные методики оперативного выбора и контроля состояния находящегося в эксплуатации порошка-адсорбента. Минеральные порошки обладают различной адсорбционной способностью по отношению к связке, входящей в состав полуфабриката. В ходе экспериментов по получению образцов керамики, полученных послойным моделированием, был разработан и применен 24 часовой экспресс-метод контроля адсорбционных свойств различных (по химическому и гранулометрическому составу) минеральных порошков. Метод заключается в измерении массы порошка, находящегося в атмосфере насыщенных паров бензина. Для оценки сорбционных свойств рассчитывают процент увеличения массы порошка засыпки через 24 часа насыщения в бензине при изотермических условиях (при 293... 298 К).

Выбор бензина в качестве адсорбируемого вещества связан с его летучестью и требуемой диэлектрической проницаемостью. Возможные варианты веществ (преимущественно распространенных растворителей), которые анализировались на применимость в этих целях приведены в Табл.3.3. В Табл.3.4 перечислены основные компоненты литьевой массы. Из представленных данных видно, что кремний и нитрид кремния относятся к малополярным материалам, поэтому удачно совмещается с неполярным парафином. Парафин является наиболее объемной частью технологической связки, поэтому имитирующий его растворитель должен иметь неполярные свойства и низкую относительную диэлектрическую проницаемость.

Таблица 3.3 Важнейшие свойства растворителей, характеризующие их совместимость с засыпкой при впитывании связки

Наименование растворителей	Формула	Температура кипения, К	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Растворимость в воде, г/л
Вода	H <sub>2</sub> O	373	78,5	$\infty$
Этиловый спирт	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	351,3	25,0	$\infty$
Ацетон	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	329,1	21,3	$\infty$
Пропиловый спирт	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	370,4	20,7	$\infty$
Этилацетат	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	350,2	6,2	7,9
Диэтиловый эфир	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	307,6	4,3	6,95
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353,8	2,3	0,175
Нормальный гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	341,8	1,9	0,014
Бензин «галоша»	C <sub>x</sub> H <sub>2x+2</sub>	343...371	1,7	нет



Таблица 3.4. Важнейшие свойства материалов, характеризующие их совместимость при изготовлении связки

Название материала	Плотность, т/м <sup>3</sup>	Относительная диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Температура плавления (* - каплепадения), °С
кремний	2,33	12,5	-
кремния нитрид	3,15	8,1	-
олеиновая кислота	0,83	2,6	13,4
парафин	0,85...0,9	2,1...2,2	50...58 *
пчелиный воск	0,95...0,97	2,7...2,9	62...70 *
стеарин	0,92...0,94	3,1	58...65 *
церезин	0,9...0,92	2,2...2,6	65...70 *

Было установлено что, несмотря на разные молярные массы бензина и парафина, входящего в состав термопластичной связки, наблюдается очевидная корреляция между адсорбцией бензина и смачивающими свойствами парафина по отношению ко всем из проверенных в ходе эксперимента порошкам. Путем построения временной зависимости адсорбции по отношению к этиловому спирту и бензину выполнены исследования сорбционной емкости порошков глинозема. Показано, что порошки глинозема идентичного фазового состава и весьма близкие по гранулометрическому составу могут в несколько раз отличаться по сорбционной емкости. Установлено, что для прогнозирования свойств засыпки наименее трудоемким является способ определения сорбционной емкости порошка глинозема по отношению к бензину. На основании этих данных можно судить о технологических свойствах засыпки и проектировать температурно-временной режим проведения процесса предварительного обжига.

Отличительной чертой адсорбции паров является переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости  $p=p_n$ . При этих условиях величина адсорбции паров жидкостей, смачивающих твердое тело, становится бесконечной. Поэтому, если в области заполнения монослоя рост адсорбции замедляется с повышением  $p$ , и на кривой адсорбции имеется участок замедления роста, то при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара, рост адсорбции должен увеличиваться. Адсорбционный слой при этом утолщается и при  $p=p_n$  наступает объемная конденсация. Адсорбция становится полимолекулярной, а изотерма адсорбции проходит точку перегиба.

Обозначим количество адсорбата (моль/г адсорбента), покрывающее поверхность адсорбента плотным монослоем –  $a_m$ . Эта величина позволяет определить удельную поверхность  $S$  адсорбента, если известна площадь  $\omega_m$ , занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое:

$$S = a_m \times N_A \times \omega_m, \text{ где } N_A \text{ – число Авогадро.}$$

Результаты расчетов для молекул массой 100 углеродных единиц массы и площадью  $\omega_m$  позволяют оценить удельную поверхность порошков засыпки (см. Табл.3.5 и Рис.3.27)

Таблица 3.5. Расчет удельной поверхности порошков, использованных в качестве засыпки

Вид засыпки	№1	№2	№3
Количество г/моль адсорбента на грамм адсорбата	0,000182	0,000413	3,73E-05
Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г	3,29	7,45	0,07

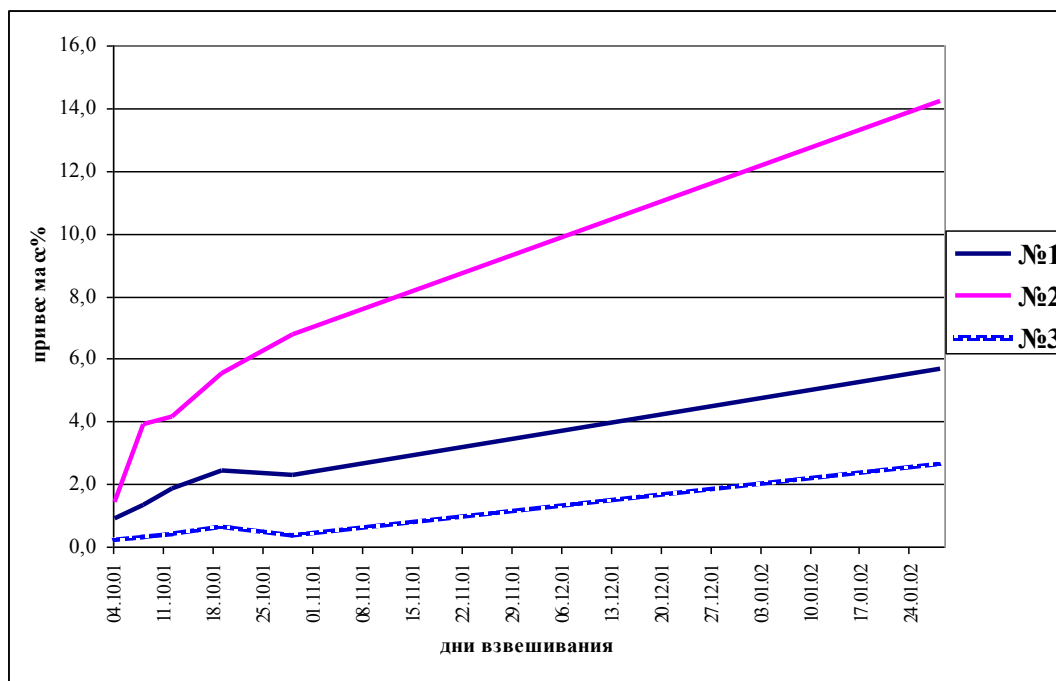


Рис. 3.27. Привес за счет адсорбции в процентах к массе порошка засыпки при 20°C

Исследование влияния дисперсности порошков на процесс удаления связки показало, что чем выше степень сорбционной емкости порошка-адсорбента по отношению к бензину (Рис. 3.27), тем эффективнее протекает процесс удаления связки. Для установления корреляции между данными «бензинового» экспресс-метода был проведен эксперимент по удалению связки из тестовых образцов в засыпках из шамотной глины после обжига (ГСУ свеж.), шамотной глины уже использованной для абсорбции парафинов (ГСУ б/у), каолиновой глины (Гл), различных марок глинозема (2Г, 3Г, МВП) и электрокорунда 25А F1200 (KZ). Тестовые образцы, помещенные в исследуемые порошки, медленно нагревали и выдерживали 12-ти часовую изотермическую полку при температурах: 383 К, 413 К и 439 К. Эти температуры являются близкими к критическим по отношению к деформации заготовки, вытеканию и выпариванию данного вида связки. Результаты экспериментов отражены на Рис. 3.28.

Сравнивая результаты данных экспериментов, а также, учитывая практические наблюдения при изготовлении изделий методами ГЛК и послойного моделирования, можно отметить, что бензиновый экспресс-метод позволяет оперативно при минимальном использовании специального оборудования и времени персонала, получить оценку пригодности порошка-адсорбента для использования в качестве засыпки.

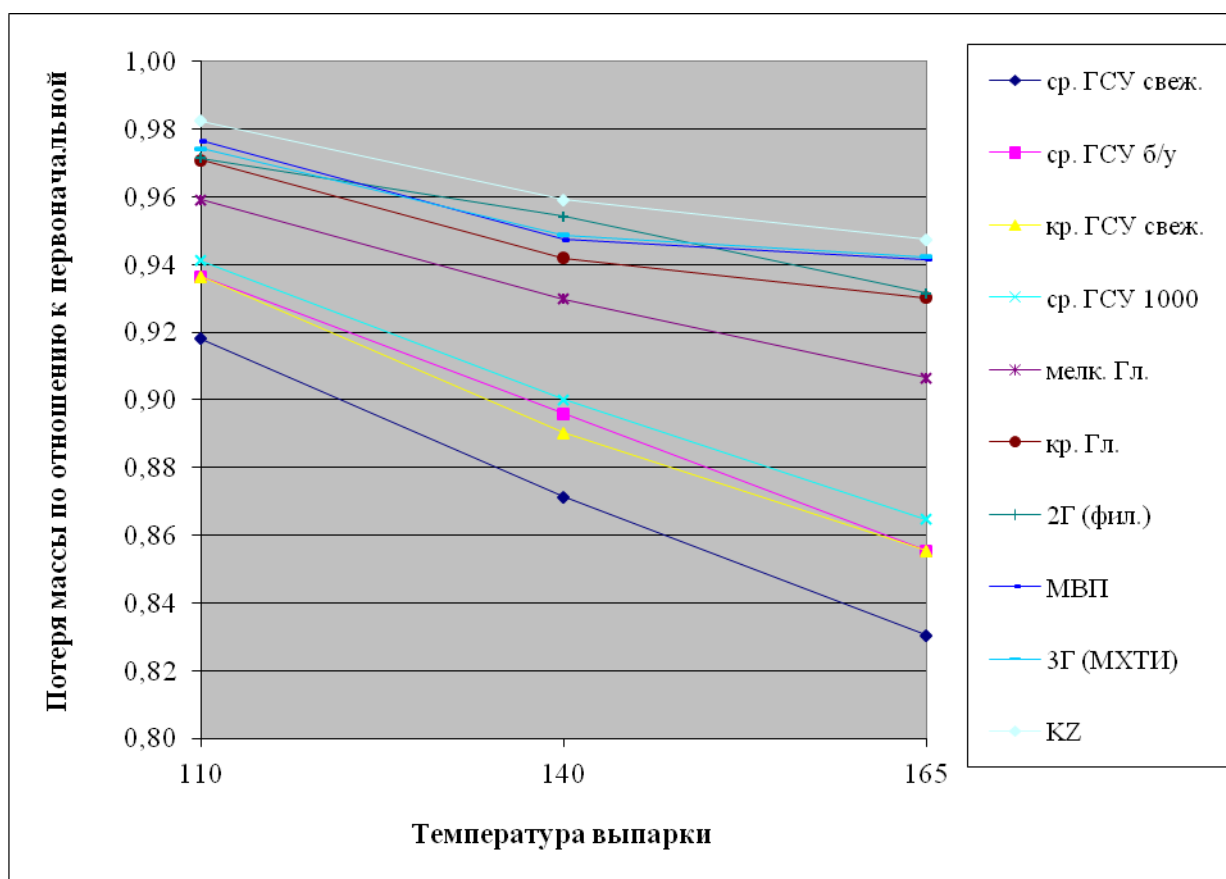


Рис. 3.28. Эксперимент по измерению адсорбции бензина в разные порошки-адсорбенты

В результате проведенных экспериментов было показано, что лучшим из имеющихся в нашем распоряжении и исследованных порошков-адсорбентов в целях удаления парафино-восковой связки оказалась прокаленная при 1073 К и размолотая в шаровой мельнице шамотная глина (ГСУ); значительно уступают ей порошки высокодисперсного глинозема и, в особенности, электрокорунда.

Кроме того, исходя из приведенных выше экспериментальных данных, можно сформулировать следующие правила выбора порошка для засыпки:

- Следует отдавать предпочтение тонкодисперсным порошкам;
- Порошки должны обладать максимально высокой адсорбционной способностью по отношению к бензину;
- Для обеспечения необходимой проницаемости высокодисперсный порошок должен обладать гранулированной макроструктурой.

#### 3.4.4 Разработка температурно-временного режима удаления технологической связки

Анализ первых экспериментов по освобождению образцов, полученных методом ГЛК, от технологической связки показал что при подъеме в прокальной печи температуры со скоростью 50...300 град./мин температура на внешней стенке изделий поднимается до  $t_{кип}$  (523-573 К), в то время как в объеме стенок этих же изделий можно зафиксировать комнатную температуру, вследствие ограниченной теплопроводности материала изделий. Высокие скорости нагрева создают значительный перепад температур в толще изделий. Градиент температур ведет к тому, что в смежных слоях вследствие развития различных температур будут протекать различные явления и связанные с ними разные по модулю

объемные изменения. В поверхностном слое, наиболее сильно нагретом, в первую очередь закончится миграция жидкой связки в адсорбент и интенсивное испарение, приведет к образованию твердой прочной корки. В это время во внутренних слоях начнут протекать только первые этапы разогрева, связанные с существенным увеличением объема. Расширяющие внутренние слои полуфабриката, встретив противодействие со стороны жесткой наружной корки, будут разрушать ее (вспучиванием) и полуфабрикат может быть полностью разрушен в результате чрезмерно быстрого газообразования во внутренних слоях и противодействия выходу газов со стороны наружных слоев. Для обеспечения желательного результата нагревания при удалении связки должна производиться по температурному режиму, обеспечивающему безболезненное протекание всех объемных изменений полуфабриката. Основными опасными моментами при нагревании полуфабриката являются переходы связки из твердого в жидкое состояние и из жидкого в газообразное состояние. Поэтому при этих температурах необходим очень медленный подъем температуры и выдержка для равномерного прогрева всего изделия в массе. При этом, чем больше толщина стенки изделия, тем более длительной должна быть выдержка. Поэтому кривая подъема температуры должна иметь несколько участков:

1. Разогрев полуфабриката до температуры плавления (353-373 К) с выдержкой при этой температуре, достаточной для прогрева и плавления детали по всему объему. При этом во избежание деформации изделий, они должны быть помещены в коробки с порошковым-адсорбентом (см. Рис. 3.29) или покрыты коркой из суспензированного в легкоиспаряемой жидкости и высушенного порошка-адсорбента [55];



Рис. 3.29. Изделия, полученные ГЛК и трехмерным моделированием в коробке с порошковым-адсорбентом, порошок-адсорбент еще не полностью засыпан

2. Удаление низкокипящих фракций связки за счет миграции в жидком состоянии при температуре 373-473 К в порошок-адсорбент;

3. Выжигание остатков связки (при температуре 473-873 К), которое происходит при испарении связки с поверхности изделий, освобожденных от порошка адсорбента.

Результаты ряда экспериментов по освобождению образцов, полученных послойным моделированием, от технологической связки показали:

- Для изделий, полученных ГЛК и трехмерным моделированием, наиболее рациональным оказалось применение двухэтапного метода освобождения изделий от связки, причем все два этапа можно проводить в одной камерной печи периодического типа действия СНОЛ 240/11;

- Изделия, получаемые по этой технологии, должны иметь стенку не толще 12 мм (для полноценного, бездефектного выхода связки из стенок);
- В зависимости от размеров изделий, толщины их стенок должен меняться и режим нагрева при удалении связки. При этом даже для самых крупногабаритных изделий процесс удаления связки должна занимать не более 36 часов на первом этапе и 92 часов на втором. При этом двухэтапная технология без ущерба для качества изделий позволяет обеспечить очистку от засыпки небольших изделий по режиму для крупногабаритных изделий, что позволяет проводить очистку от засыпки первых и последних совместно.
- Наиболее важны для контроля скорости подъёма температур в диапазоне нагрева от 373 К и до 633 К. Для определения точных значений скоростей подъёма температур потребовалось отдельное исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ДСК используют как один из видов термического анализа при изучении термических свойств материалов. Термический анализ (калориметрия) - метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы [109].

Совмещенный ДСК-ТГ анализ (т.е. регистрация тепловых эффектов с одновременным текущим изменением массы образца) позволяет контролировать процессы дегидратации, удаления летучих соединений, выгорания связующих. Полученные данные позволяют определить энтальпию фазовых переходов с точной привязкой к температурам реакций [109]. ДСК-ТГ образцов технологической связки проводили на приборе NETSCH STA 409 PC/PG в интервале 293-823 К в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 град/мин. Точность определения энтальпии (т.н. стандартное отклонение  $S_d$ ) составляла  $\pm 1,3\%$ . Состав испытываемой технологической связки представлял собой парафин-стеариновую композицию со следующим весовым содержанием: 87,5% парафин марки П-2, 10% стеарин технический, 2,5% олеиновая кислота. В рамках работы было произведено 7 экспериментов ДСК-ТГ образцов данной связки. Усредненный результат для данной связки приведен на рисунке 3.30.

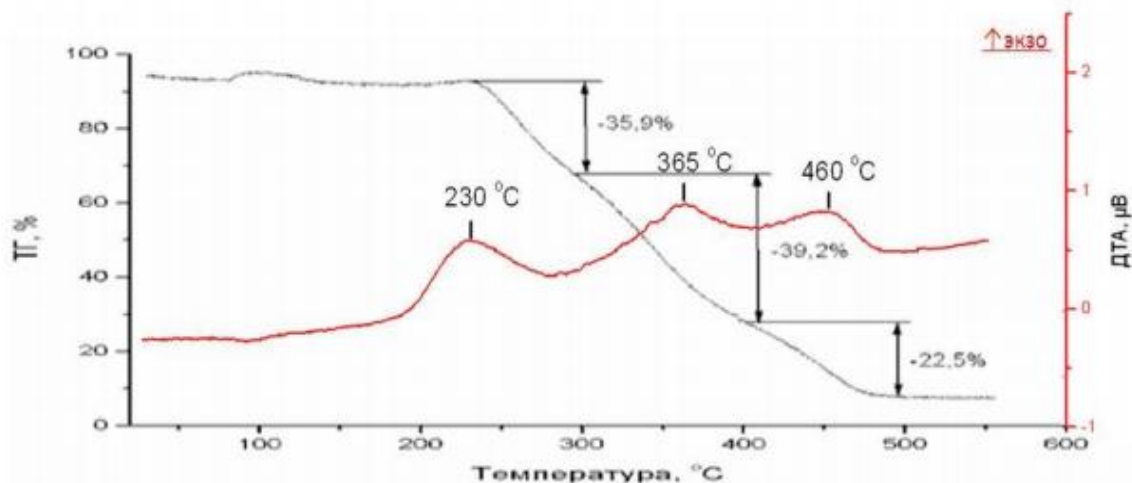


Рис. 3.30. ДСК-ТГ исследование образца парафин-стеариновой связки

Анализ удаления технологической связки при помощи ДСК-ТГ, в качестве которой использовали парафин-стеариновую композиции, показал, что этот процесс, проводимый на воздухе, сопровождается тремя ярко выраженными экзотермическими эффектами, что позволяет однозначно отнести их к процессам окисления органических соединений. Первый эффект с максимумом при 503 К следует отнести к процессу окисления двойных связей, имеющих в соединениях воска, (при этом надо отметить, что начало перелома ДСК-кривой наблюдается при 473 К). Второй термоэффект с максимумом при 638 К следует отнести к горению органических соединений, которое начинается с карбонильных и карбоксильных групп. Третий экзотермический термоэффект с максимумом 733 К относится к концу процесса горения органики и свидетельствует об окислении С-С связей в молекулах соединений воска. В диапазоне температур 363...493 К перед ярко выраженным первым термоэффектом можно выделить еще две не столь ярко выраженных критических точки, первая из которых (363 К) – эндотермический термоэффект и он свидетельствует о температуре полного расплавления данной парафин-стеариновой композиции, вторая точка (393 К) это малозаметный экзотермический термоэффект, свидетельствующий о начале испарения данной связки.

Анализ ТГ-кривой показывает, что при выбранной скорости нагрева интенсивный процесс выгорания связки начинается только при 503 К (т.е. совпадает с началом интенсивного процесса окисления двойных связей), а заканчивается при 743 К. При дальнейшем нагреве масса связки стабилизируется на значении 2,4 вес.% (от первоначального состава), что соответствует параметру экспериментально найденной сажности данной связки.

В результате серии экспериментов измерения ДСК-ТГ связки удалось сделать следующие выводы:

- При проведении двухэтапного процесса освобождения от технологической связки на парафин-стеариновой основе, первый этап (с миграцией до 60% связки в жидкой фазе в порошок-адсорбент из изделий, полученных послойным моделированием) нужно проводить до температуры 473 К (изменение характера ДСК-кривой перед первым ярко выраженным термоэффектом и, одновременно, начало интенсивного выхода связки в газообразном виде). Это позволит избежать интенсивного выхода связки в виде газообразных продуктов испарения и окисления органики. При этом подъем температуры в диапазоне температур

363...473 К должен проходить очень плавно (т.к. после 363 К вся связка уже полностью расплавлена);

- Второй этап этап очистки от связки нужно проводить с плавным подъемом температуры от 393 К (начало испарения связки) до 4700С (полный выход связки, кроме сажного остатка). Самый низкий темп нагрева изделий, смоделированных на данной связке, с точки зрения ТГ, нужно поддерживать в диапазоне температур 503...743 К, так как именно в этом диапазоне и происходит наиболее интенсивный выход связки.

Для практической интерпретации данных измерений потребовалось привязать данные ДСК-ТГ к уже отработанному в [55] режиму освобождению от связки заготовок полученных по технологии горячего литья керамики. На обоих этапах освобождения от связки образцов, полученных ГЛК или трехмерным моделированием, температурный режим должен сохранять характер приведенного на рисунке 3.31 типового режима, используемого при ГЛК, однако тип порошка-адсорбента, материал, толщина стенки и габариты моделированных послойно изделий вносят определенные коррективы, потребовавшие дополнительного исследования.

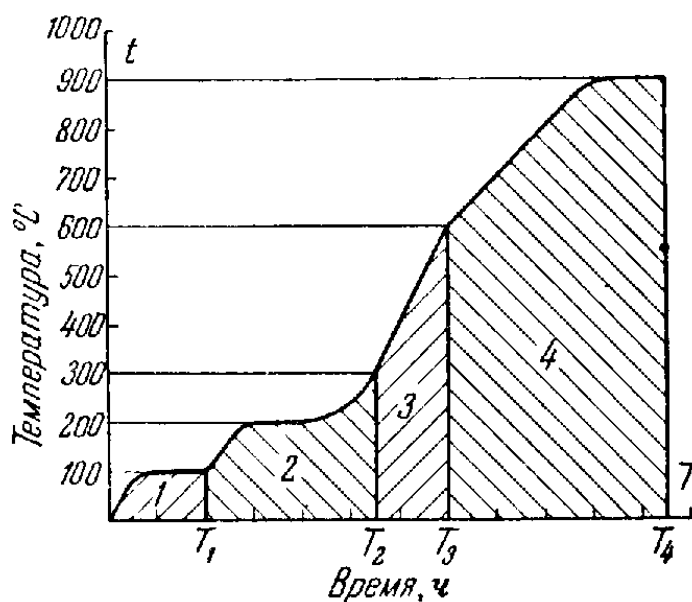


Рис. 3.31. Типовой температурный режим при удалении технологической связки из изделий при горячем литье [55], где 1— зона плавления образца, 2— зона удаления связки миграцией в жидком виде и испарением, 3 зона выжигания остатков связки, 4 – начало спекания

Применение ДСК-ТГ исследований позволило получить точные значения по оси ординат (температуры) на графиках процесса освобождения от технологической связки на этапе 1 и на этапе 2. Для нахождения же точных значений по оси абсцисс (времени) в рамках данной работы было проведено две серии экспериментов по выявлению оптимальной скорости подъема температуры на этапе 1 и этапе 2 в процессе освобождения образцов от связки.

В первой серии экспериментов (отладка первого этапа прокали) тестовые изделия, полученные методом ГЛК, размещались в объеме коробок (см. Рис. 3.32) с порошком-адсорбентом. Коробка, сваренная из 2мм листовой нержавеющей стали (12Х18Н9Т), с габаритными размерами 400мм x 250мм x 200мм (Д x Ш x В) полностью заполнялась контрольными изделиями с расстоянием между изделиями не менее  $1/2t$  (где –  $t$ , толщина

стенки изделий) и порошком-адсорбентом. Далее коробка размещалась в камерной лабораторной печи СНОЛ 240/11 где и подвергалась термообработке.



Рис. 3.32. Камерная лабораторная электропечь СНОЛ 240/11 с коробкой внутри

При этом в начале экспериментов первой серии, в соответствии с [55], применялся режим термообработки, рекомендованный для изделий со стенкой 5...10 мм: нагрев до 453 К за 2 часа и выдержка 6 часов при этой температуре. После остывания коробки, изделия из нее доставали, очищали от порошка-адсорбента, осматривали визуально и взвешивали. Сравнение результата взвешивания образцов до и после термообработки показало что достигнуть выхода 60 вес.% связки из образцов (особенно находящихся в центре коробки) при такой скорости нагрева и этом времени выдержки при температуре 453 К не получается. В следующих экспериментах удлинялась выдержка при температуре 453 К до такого значения времени выдержки, которое бы гарантировало выход 60 вес.% связки из всех образцов, размещенных в коробке. В результате этих экспериментов был выработан термический режим, приведенный на Рис. 3.33.



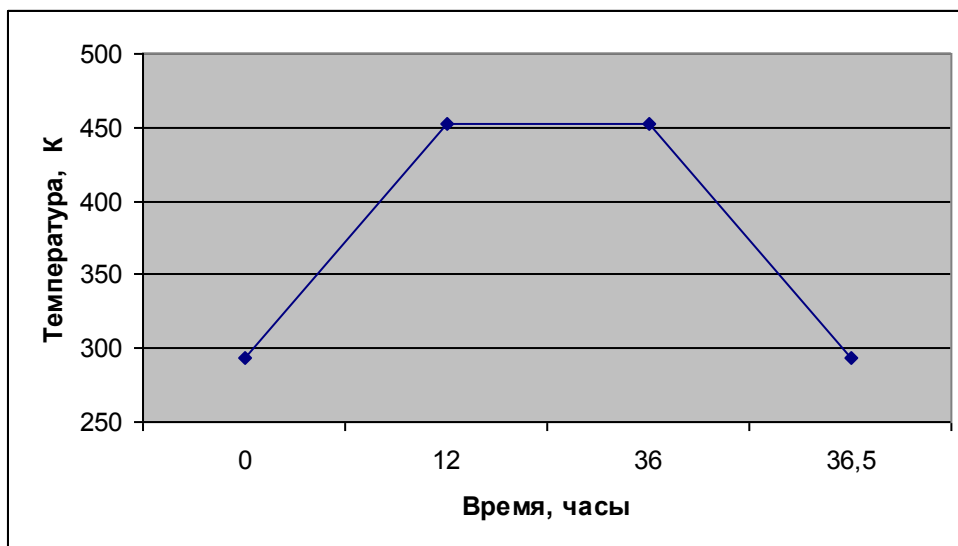


Рис. 3.33. Термический процесс освобождения от технологической связки образцов, полученных послойным моделированием. Этап 1

Во второй серии экспериментов (отладка этапа 2) тестовые изделия, полученные ГЛК или трехмерным моделированием, размещались на специальных полках (см. Рис. 3.6) в той же камерной лабораторной печи СНОЛ 240/11, но уже без порошка-адсорбента. В соответствии с [55], режим для изделий со стенкой 5...10 должен выглядеть так: быстрый нагрев до 373 К с выдержкой 0,5 часа, нагрев до 573 К за 4 часа с выдержкой 2,5 часа и нагрев до 773 К за 2,5 часа. Первые эксперименты с подобными скоростями нагрева привели к образованию трещин в изделиях, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с постепенным удлинением всех времен подъема и выдержек критических температур. Результирующий график процесса, который позволяет получать крупногабаритные изделия со стенкой до 12 мм без трещин и др. дефектов приведен на Рис. 3.34.

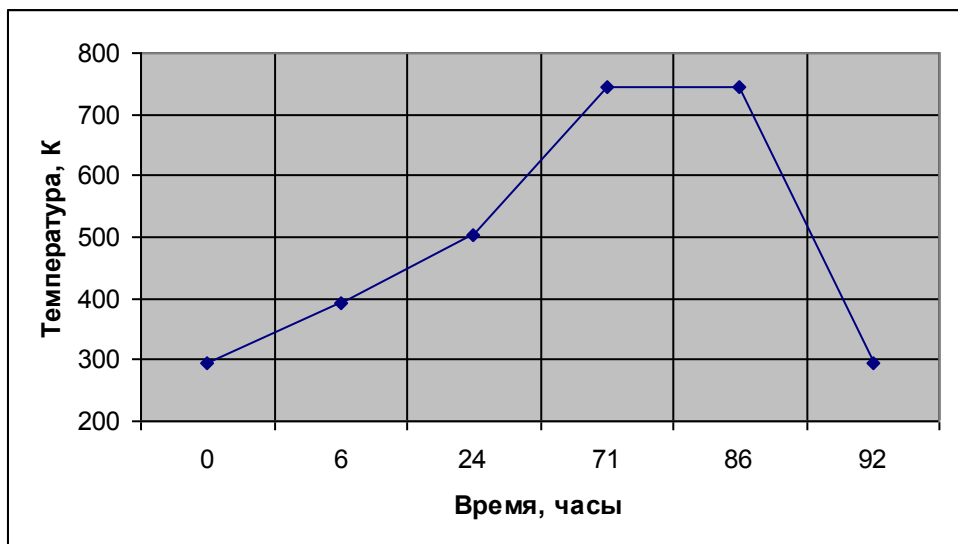


Рис. 3.34. Термический процесс освобождения от технологической связки образцов, полученных послойным моделированием. Этап 2

### **Заключение о применимости разработанной методики освобождения керамических образцов на основе нитрида кремния от технологической связки при ГЛК и трехмерном моделировании.**

Разработанная технология освобождения изделий из керамики на основе нитрида кремния, заключается в двухэтапном процессе термообработки, режимы каждого из которых приведены на Рис. 3.33, 3.34. Для проведения первого этапа термообработки изделия помещают в печи в коробках с порошком-адсорбентом (в прокаленную предварительно при температуре 1073 К шамотную глину). Порошок-адсорбент, наряду, со сбором мигрирующей из изделий в жидком виде связки, выполняет функцию поддержки теряющих при нагреве прочность стенок изделий. Во время второго этапа, изделия, очищенные от порошка-адсорбента термообрабатывают размещая на полках внутри прокалочной печи. Разработанная технология позволяет очистить полуфабрикат от технологической связки (парафин-стеариновая, парафин-восковая композиции), оставив в изделии, полученном послойным моделированием лишь зольный остаток парафинов. Изделие, прошедшее последовательно первый и второй этапы термообработки полностью пригодно к проведению РСНК.

Данная технология освобождения изделий из керамики на основе нитрида кремния, отформованных методами ГЛК и трехмерного моделирования, позволяет:

- Очищать от временной технологической связки образцы сложной геометрической формы от малоразмерных изделий с габаритами составляющими десятые доли миллиметра до объемных конструкций с размерами 380мм x 230мм x 180мм (Д x Ш x В) и толщиной стенки до 10...12 мм. В перспективе, при увеличении размеров прокалочных коробок, и размеров печи для РСНК, возможно достижение еще больших габаритных размеров изделий;
- Обеспечивать высокую точность геометрических размеров очищенных от связки изделий за счет отсутствия деформации при выходе связки;
- Обеспечивать максимальную производительность при использовании для двух этапов одной и той же печи СНОЛ 240/11 (полезный объем 240 литров) – 40...60 кг изделий в месяц. Производительность можно повысить, увеличив количество и полезный объем используемых печей или (увеличивая производительность еще больше) заменой печей периодического действия на проходные.

К недостаткам данной технологии можно отнести:

- Большая трудоемкость и необходимость в большом количестве ручного труда при очистке изделий от порошка-адсорбента;
- Низкая экологичность процесса из-за большого количества выгорающей связки и высокой пыльности работ, связанных с порошком-адсорбентом.

На основании вышеперечисленного можно сделать заключение, что данную технологию освобождения изделий, полученных ГЛК и трехмерным моделированием, от технологической термопластичной связки наиболее рационально применять при лабораторном, мелкосерийном производстве изделий из керамики на основе нитрида кремния сложной геометрической формы.

## **3.5 Разработка технологических режимов трехмерного моделирования изделий методами послойного наплавления и впрыска связующего**

### **3.5.1 Разработка программного обеспечения для применения в трехмерном моделировании**

В рамках отработки процессов трехмерного моделирования был разработан программный комплекс, предназначенный для подготовки управляющих программ и их исполнения на стороне экспериментальной установки послойного моделирования керамических образцов на основе нитрида кремния. В качестве основы для программного комплекса были выбраны среды разработки программного обеспечения IDE QT Creator, а также IDE Arduino. Архитектура программного комплекса, предназначенного для подготовки управляющих программ и их исполнения на стороне экспериментальной установки послойного моделирования, включает два уровня: уровень предварительной подготовки послойного моделирования, выполняемой на стороне персонального компьютера, и уровень интерпретации сгенерированной управляющей программы на стороне экспериментальной установки при выполнении послойного моделирования образцов композиционной керамики на основе нитрида кремния.

#### **3.5.1.1 Функциональное назначение**

Программный комплекс для управления экспериментальной установкой послойного моделирования образцов композиционной керамики на основе нитрида кремния разработан для следующих целей:

- обработка и передача геометрических данных электронных моделей изделий в экспериментальную установку для трехмерной печати этих изделий из композиционной керамики;
- управление экспериментальной установкой для трехмерной печати изделий из композиционной керамики;
- печать экспериментального образца изделия из нитридокремневой керамики;
- разработка промышленной технологии трехмерной печати изделий из нитридокремневой керамики;
- экспериментальная отработка разработанного метода трехмерной печати изделий из нитридокремневой керамики.

#### **3.5.1.2 Описание логической, функциональной структуры программы и метода организации входных и выходных данных**

Программный комплекс для управления экспериментальной установкой послойного моделирования керамики на основе нитрида кремния включает в себя алгоритмы, структуры данных и протоколы, обеспечивающие технологическую подготовку аддитивного производства от стадии проектирования модели до получения готового изделия.

Разработка программного обеспечения для производственных комплексов с числовым программным управлением включает в себя написание программ для персонального компьютера («software») и программ, выполняемых на вычислительных ресурсах производственных комплексов («firmware»).

Для ЧПУ-станков, реализующих технологии аддитивного производства, процессами, требующими больших вычислительных ресурсов, являются задачи составления программ из

управляющих команд на языке G-кода по геометрическому представлению изготавливаемой модели. Именно эти задачи выносятся для выполнения на персональный компьютер и выделяются в класс задач по технологической подготовке производства (САМ – Computer Aided Manufacturing).

Так, на вход программного обеспечения технологической подготовки производства («software») поступает геометрическая модель будущего изделия, на выходе – последовательность сгенерированных управляющих программ в формате кода ИСО 7 бит (G-кода), предназначенная для загрузки их на конечное устройство.

В свою очередь (см. Рис.3.35), входными данными программного обеспечения для экспериментальной установки трехмерной печати изделий являются управляющие программы в формате кода ИСО 7 бит (G-кода), на выходе – последовательность модулированных по длительности электрических импульсов (ШИМ-сигнал), генерируемых ЧПУ-контроллером экспериментальной установки на основе интерпретации команд управляющих программ и реализующих управление исполнительными механизмами экспериментальной установки (серво- и шаговыми моторами и др.).

Процесс управления экспериментальной установкой не подразумевает наличия физической связи между ней и персональным компьютером. Экспериментальная установка имеет возможность использования дополнительных носителей (карт памяти формата microSD), управляющие программы считываются с карт памяти и интерпретируются в виде модулированных по длительности электрических импульсов (ШИМ-сигналов).

Цель программного обеспечения на ПК это технологическая подготовка производства и формирование набора управляющих команд в максимально низкоуровневой и универсальной (на сколько это возможно) форме, но без привязки к аппаратным особенностям конкретного исполнительного устройства.

Задача технологической подготовки аддитивного производства на экспериментальной установке послойного моделирования образцов композиционной керамики состоит из расчета послойного представления по геометрическому представлению модели, а также из формирования траекторий движения исполнительных механизмов экспериментальной установки для заполнения внутренних объемов модели. Структура программного обеспечения, предназначенного для выполнения на стороне персонального компьютера представлена на схеме (см. Рис.3.35).

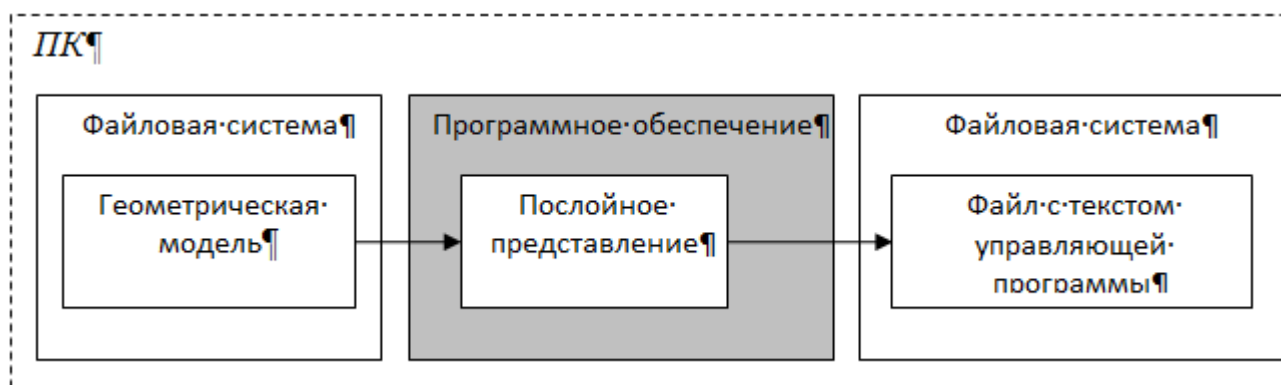


Рис. 3.35. Схема взаимодействия программных компонент управления установкой послойного моделирования

Программное обеспечение технологической подготовки аддитивного производства обеспечивает следующие возможности:

- загрузка геометрических моделей в формате STL;
- позиционирование моделей в модели рабочей области станка, визуализация, контроль;
- расчет послойного представления модели, визуализация слоев;
- генерация управляющих команд, объединение их в управляющую программу и сохранение в файл.

Внешний вид программного обеспечения представляет собой оконное windows-приложение «Slic3r» с программной надстройкой над ним, моделирует параметры камеры экспериментальной установки, обеспечивает интуитивный режим работы с моделями, позволяет интерактивно позиционировать их в пространстве камеры принтера.

Программное обеспечение на стороне экспериментальной установки, выполнено и функционирует на платформе Arduino, осуществляет загрузку управляющей программы, сгенерированной на стороне персонального компьютера windows-приложением «Slic3r» и программной надстройкой над ним.

Загрузка управляющей программы в экспериментальную установку осуществляется из внешней карты памяти формата microSD, помещаемой в специальный слот чтения карт памяти, интегрированный в ЧПУ-контроллер экспериментальной установки, выполненный на базе программно-аппаратной платформы «Megatronics v3.1» (Рис. 3.36).

ЧПУ-контроллер по мере необходимости загрузки следующей порции данных совершает обращение к карте памяти. Процесс формирования управляющих сигналов можно организовать несколькими способами:

1. Непосредственный ввод информации в программное обеспечение, выполняемое на стороне аппаратуры (вызов команд электронного меню экспериментальной установки).
2. С помощью специальной обработки можно получать фактические данные из промежуточных файлов.

Программа для технологической подготовки производства образцов керамики методом послойного моделирования «Slic3r» с применением экспериментальной установки, а также программная надстройка над программой, предназначенная для адаптации управляющих программ к специфике экспериментальной установки, предусматривают настройки параметров функционирования экспериментальной установки, а также геометрических параметров синтезируемого изделия (масштаб, расположение, зеркальное отражение и т.д.):

- формирование траектории движения печатного блока над поверхностью построения;
- выбор скорости перемещения печатного блока;
- задание количества проходов (при необходимости) печатного блока над поверхностью построения;
- составление визуализации технологического процесса;
- генерация и адаптация G-кода для экспериментальной установки.

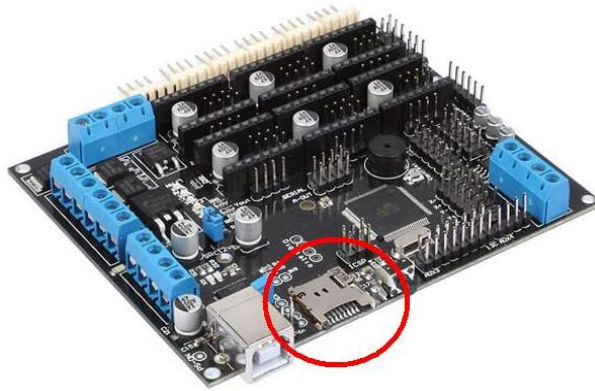


Рис. Рис. 3.36. Внешний вид программно-аппаратной платформы «Megatronics v3.1». Красным выделен слот чтения карт памяти формата microSD

В результате применения параметров при проектировании технологического процесса послойного синтеза изделия на основе геометрических данных его электронной трехмерной модели программа «Slic3r», применяемая для технологической подготовки производства образцов керамики методом послойного моделирования, позволяет сгенерировать управляющую программу, которая, однако, будет нуждаться в адаптации к специфике экспериментальной установки. Программа «Slic3r» обеспечивает возможность экспорта сгенерированной управляющей программы в файл с расширением “.gcode”.

Поскольку управляющая программа подготовлена для установок послойного синтеза, реализующих технологию как FDM, так и метода впрыска связующего, то подготовленная с помощью «Slic3r» управляющая программа должна быть адаптирована под специфику каждой из этих технологий.

Для соответствующей адаптации управляющих программ была разработана программная надстройка над «Slic3r» (первоначально разработанной только для FDM), которая анализирует тексты исходных управляющих программ, и автоматически редактирует их с учётом параметров трехмерного моделирования. Для метода впрыска связующего алгоритм выглядит следующим образом:

- направление нанесения нового слоя кремневого порошка;
- количество проходов печатного блока над поверхностью порошка;
- площадь горизонтального сечения рабочей камеры экспериментальной установки;
- разрешение картриджа печатного блока экспериментальной установки;
- ширина дорожки дюз, выраженная количеством дюз.

В результате выполнения адаптации на основе программной надстройки исходные управляющие программы становятся пригодны для их исполнения на экспериментальной установке трехмерной печати изделий из керамики, любой из описанных технологий послойного моделирования керамики.

Программный комплекс представляет собой совокупность программных модулей, предназначенных для технологической подготовки аддитивного производства на экспериментальной установке послойного моделирования образцов керамики по технологии послойного наплавления и впрыска связующего. Для подготовки первичного (неадаптированного для специфики экспериментальной установки) G-кода требуется установить программу Slic3r, являющуюся свободно распространяемым программным

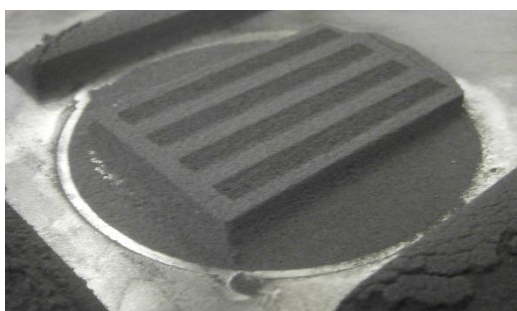
обеспечением («Opensource»). После установки Slic3r на рабочем столе и в главном меню «Пуск» будут созданы ярлыки для запуска программы. Программа запускается с помощью двойного клика по ярлыку с «Рабочего стола» Windows, либо из главного меню «Пуск».

Программная надстройка «MAI G-code adapter» изготовлена в виде отдельного windows-приложения, представленного exe-файлом, и не требует инсталляции.

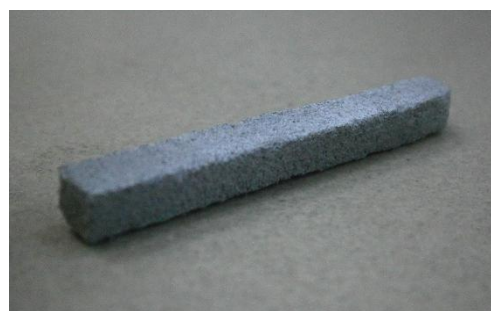
Экспериментальная установка трехмерного послойного моделирования функционирует автономно как отдельное устройство и не предусматривает соединения с персональным компьютером при выполнении технологического процесса послойного синтеза изделия на основе геометрических данных его электронной трехмерной модели, поскольку использует только текст управляющей программы, самостоятельно считываемый из карты памяти формата microSD.

### 3.5.2 Методика оценки образцов при разработке технологических режимов трехмерного моделирования методами послойного наплавления и впрыска связующего

Для синтезированных методами трехмерного моделирования образцов (см. Рис. 3.37)



а)



б)

Рис. 3.37. Заготовки отформованные трехмерным моделированием из порошка кремния. Методом впрыска связующего (а) и методом послойного наплавления (после РСНК) (б)

керамики были проведены исследования микроструктуры (см. Рис. 3.38), плотности и механических свойств. Отработка режимов трехмерного моделирования, для возможности адекватного сравнения возможностей технологий трехмерного моделирования, производилась с исходным порошком, состоящим только из поликристаллического кремния Кр00 постоянного гранулометрического состава. В результате РФА образцов обоих типов подвергнутых реакционному спеканию, установлено, что материал состоит из альфа-фазы нитрида кремния с возможным содержанием оксинитрида и карбида кремния (до 10%). В результате микрорентгеноспектрального анализа поверхности сколов образцов керамики определен элементный состав, который представлен в Таблице 3.6.

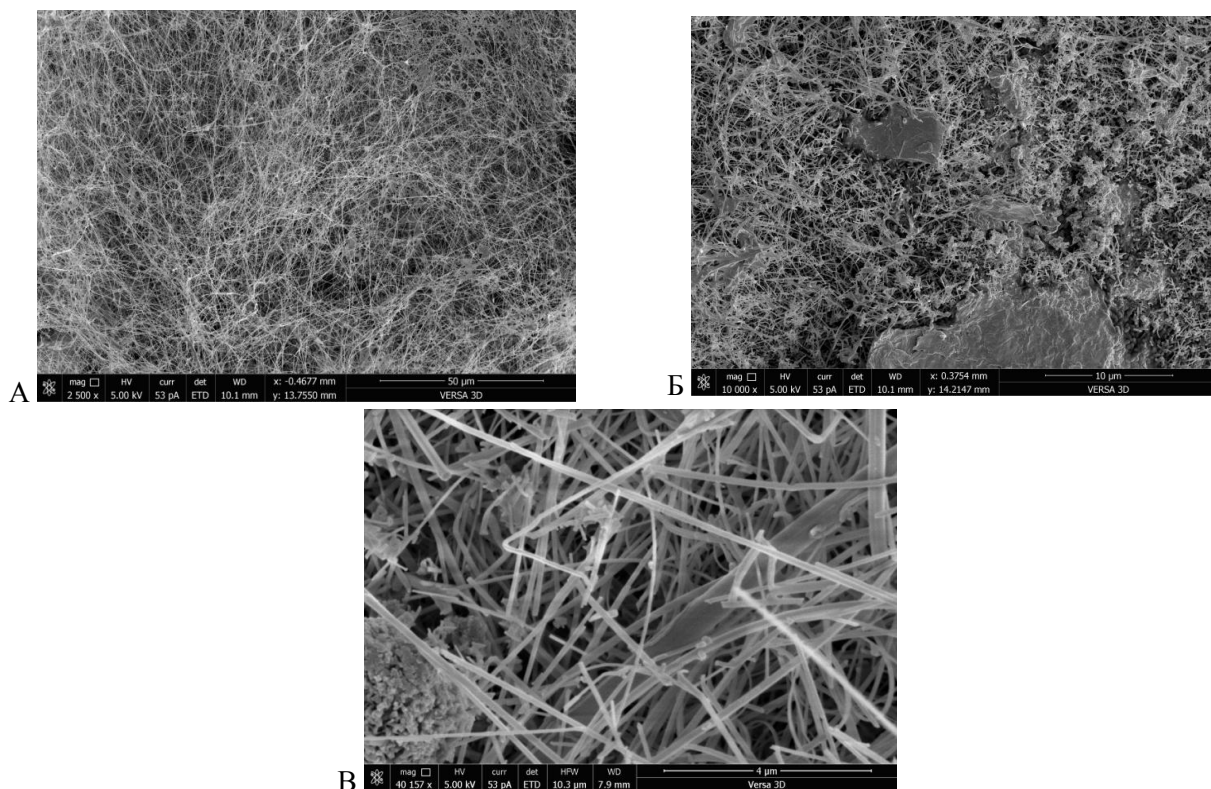


Рис. 3.38. Микроструктура керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученной по технологии трехмерного моделирования: а: по методу впрыска связующего, б: по методу наплаваемого слоя, в: волокна альфа-фазы нитрида кремния в структуре  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Таблица 3.6. Массовое содержание химических элементов, выявленных в результате микрорентгеноспектрального анализа сколов образцов керамики, изготовленных с использованием различных связующих.

Элементы	Связующее 1	Связующее 2
Si	58.6	44
N	26.4	32.9
C	7.4	11.3
O	7.6	11.8

Исследование микроструктуры полученных образцов представлено на Рис. 3.38. показало, что образцы обладали волокнистой структурой с включениями частиц размером 1...40 мкм. Пористость образцов, полученных методом послойного наплавления не превышала 18%, а измеренная изгибная прочность  $\sigma_b$  составила  $170 \pm 20$  МПа, что близко по значению к свойствам образцов, полученных ГЛК.

Пористость первых образцов, полученных методом впрыска связующего, составила 35...40%. В связи с высокой пористостью, измеренная изгибная прочность  $\sigma_b$  не превышала 40 МПа у лучших образцов, полученных этим методом, что потребовало дальнейшей оптимизации технологии.

### 3.5.3 Разработка технологического процесса трехмерного моделирования по методу послойного наплавления

Отработка технологического процесса метода послойного наплавления производилась на специально разработанной и изготовленной в МАИ установке (см. Рис. 3.14). В силу того, что метод наплаваемого слоя фактически является аналогом технологий горячего литья



керамики и FDM - технологии, отладка его технологических режимов потребовалась только в переходах, которые в ГЛК или FDM не используются. Таким технологическим переходом является непосредственно процесс наплавления нового слоя моделирующего состава на моделируемое изделие. Теоретически процесс наплавления нового слоя присутствует и в FDM- технологии, но свойства моделирующего состава и механизмы управления его расхода сильно отличаются от трехмерного моделирования керамики. Таким образом, процесс наплавления нового слоя (см. Рис. 3.39) – это единственный технологический переход, потребовавший отработки только для трехмерного моделирования керамики.

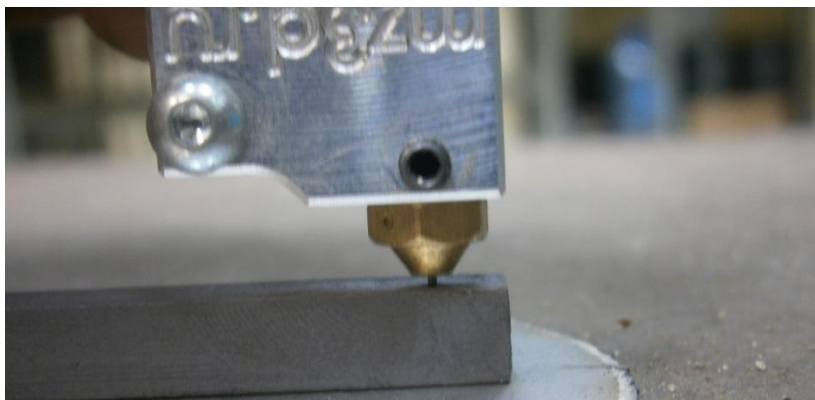


Рис. 3.39.Отработка работы обогреваемой фильеры при трехмерном моделировании методом послойного наплавления

Подача модельного состава к поверхности растимого изделия обеспечивается (как уже было показано в п. 3.2.2) одновременным управлением температурой обогреваемой фильеры, температурой термостатируемого бачка, а также давлением внутри термостатируемого бачка. Кроме того, важным моментом, нуждающимся в отработке, оказался процесс прекращения моделирования очередного слоя изделия. Особенность этого процесса в трехмерном моделировании керамики заключается в очень низкой вязкости расплавленного модельного состава что наряду с его высокой тепловой инерцией, потребовало разработать и изготовить «пневмоож» — форсунку прямоугольного сечения срезающую остронаправленной струей сжатого воздуха «мостик» из моделирующего состава между изделием и фильерой. Найденные в ходе проведенных исследований параметры режима послойного наплавления и прекращения послойного наплавления приведены в Таблица 3-7.

Таблица 3-7. Найденные параметры режимов трехмерного моделирования методом наплавленного слоя

Регулируемые параметры процесса	Пневмоож	Обогреваемая фильера	Термостатируемый бачок
Послойное наплавление			
Давление воздуха, МПа	0,1	0,101...0.11	0,101...0.11
Температура, К	293	343...353	338...348
Прекращение послойного наплавления			
Давление воздуха, Ати	0,2(не более 0, 05 сек)	0.099(не более 0, 1 сек)	0.11(не более 0, 1сек)
Температура, °С	293	343...353	338...348

### 3.5.4 Разработка технологического процесса трехмерного моделирования по методу впрыска связующего

#### 3.5.4.1 Стенд для отработки режимов

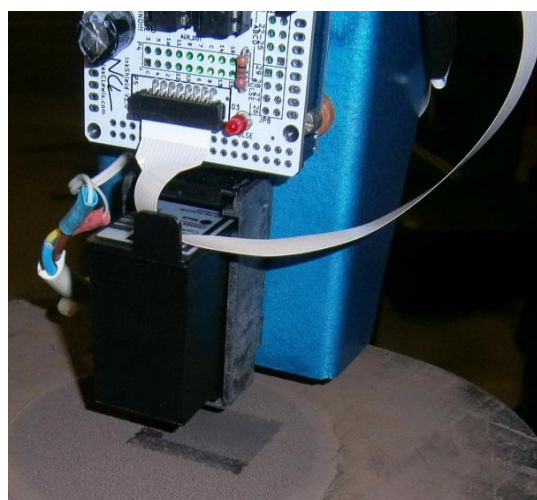
Для детальной отработки процессов нанесения исходного порошка и впрыска связующего, а также отработки алгоритмов управления дюзами печатающей головки был разработан и изготовлен специальный стенд отработки метода впрыска связующего (СОМВС, Рис. 3.40). СОМВС собран на базе промышленного робота-манипулятора КУКА KR-6, на фланце которого закреплен печатающий блок, который состоит из контроллера Arduino, платы управления картриджем и чернильного картриджа HP С6602А. Конструкция СОМВС также включает в себя рабочую платформу, которая представляет собой алюминиевый поршень, который размещен внутри цилиндра послойного моделирования (Рис. 3.40 в). Подача рабочей платформы (поршня) осуществляется с помощью узла ручной подачи (Рис. 3.41), находящегося в нижней части цилиндра трехмерного моделирования, за счет механической связи этого узла с рабочей платформой посредством резьбового шатуна. Резьбовой шатун, закрепленный с одного конца при помощи пальца в поршне рабочей платформы, другим (резьбовым) своим концом проходит через упорную гайку (деталь а, Рис. 3.41) узла ручной подачи. Такая конструкция позволяет оператору стенда, вращая при помощи гаечного ключа упорную гайку, поднимать или опускать рабочую платформу по оси построения (Z), пропорционально количеству оборотов и шагу упорной резьбы



а



б



в

Рис. 3.40. Стенд для отработки технологии трехмерного моделирования методом впрыска связующего(СОМВС): а — общий вид стенда, б — цилиндр послойного моделирования, в — печатающий блок послойного моделирования, в — печатающий блок

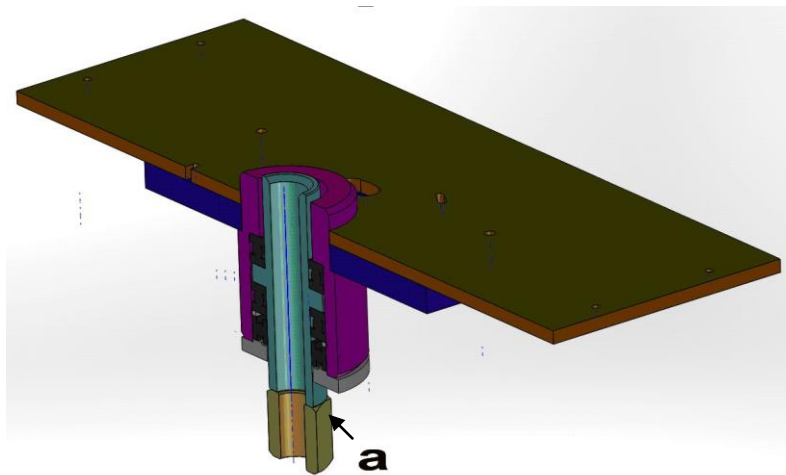


Рис. 3-41. COMBС. Трехмерная модель узла ручной подачи рабочей платформы (цилиндр трехмерного моделирования не показан)

Технология создания одного слоя при послойном моделировании на данном стенде заключается, таким образом, в следующей последовательности операций:

1. Оператор вручную, с помощью гаечного ключа опускает рабочую платформу по оси  $Z$  на величину, равную толщине растимого слоя;
2. Оператор вручную наносит слой исходного порошка и выравнивает его металлической линейкой;
3. По команде оператора робот (в соответствии с собственной программой перемещения) перемещает печатающий блок с постоянным расстоянием над поверхностью порошка, обеспечивая равномерность прохождения последнего над всей поверхностью порошка, подлежащей смачиванию;
4. Синхронизированно с перемещением над поверхностью порошка печатающий блок, в соответствии с программой управлением дюзами картриджа HP С6602А, наносит слой связующего в необходимых местах поверхности порошка, соответствующих слою будущей заготовки;
5. Оператор вручную, с помощью гаечного ключа опускает рабочую платформу по оси  $Z$  на величину, равную толщине растимого слоя и повторяет все процедуры с п.2 по п.4;
6. После достижения суммы перемещений по оси  $Z$  величины, равной толщине моделируемой заготовки, оператор вручную, с помощью гаечного ключа полностью поднимает рабочую платформу по оси  $Z$  до нулевого слоя и аккуратно достает «выращенную» заготовку вместе со стальной технологической подкладкой, позволяющей легко разделить заготовку с рабочей платформой, а также осуществлять перемещения еще недостаточно прочной заготовки;
7. Заготовку помещают в вакуумный сушильный шкаф, где подвергают предварительной термообработке.

#### **3.5.4.2 Эксперименты по отработке составов связующего**

Как уже было показано в п.3.3 для повышения механической стойкости отформованных заготовок вместо однокомпонентного метода склеивания частиц исходного порошка был предложен и реализован двухкомпонентный метод, основанный на использовании затвердевания исходного порошка, смоченного заранее раствором диановых эпоксидных смол, после впрыскивании в него посредством печатающей головки раствора

отвердителя (ТЭТА). В силу низкой емкости штатного накопителя чернил из вспененного пенополиуретана, применяемого в картридже HP C6602A, в результате ряда экспериментов удалось успешно подключить данный картридж к системе непрерывной подачи чернил (СНПЧ, см. Рис. 3.42, деталь А) действующей по принципу сосуда Мэриотта.

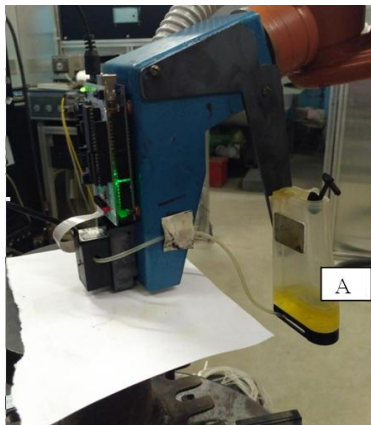


Рис. 3.42. Процесс обработки состава связующего

В результате экспериментальных работ по моделированию изделий на COMBС, к выпрыскиваемому из печатающей головки компоненту связующего удалось предъявить следующие требования:

- В нем должно быть растворено не менее 10 вес.% отвердителя эпоксидных смол;
- Растворитель (смесь растворителей), применяемый в компоненте, не должен химически реагировать или растворять материалы узлов СНПЧ и картриджа;
- Компонент должен быть стабильным, лишенным седиментации и расслоения сроком не менее чем 30 дней, при этом его вязкость должна быть сопоставима с вязкостью чернил, применяемых в картридже HP C6602A, при этом стабильность компонента должна сохраняться до температуры его кипения, что исключает закоксовывание дюз картриджа при выпрыске компонента;
- Теплота парообразования компонента не должна сильно отличаться от теплоты парообразования чернил, применяемых в картридже HP C6602A.

Исходя из этих соображений при работе на стенде были отработаны четыре варианта выпрыскиваемого компонента связующего:

- Отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА (ТУ 2413-214-00203312-2002, 10 вес.%), растворенный в оригинальных чернилах HP 10;
- Отвердитель ПЭПА (10 вес.%), растворенный в ацетоне;
- Отвердитель ПЭПА (10 вес.%), растворенный в этаноле;
- Отвердитель ПЭПА/ТЭПА триэтилентетрамин (ТУ 6-02-1099-83, 10 вес.%), растворенный в водно-спиртовом растворе (вода + этанол в весовой пропорции 3:1).

Каждый из вышеописанных выпрыскиваемых компонентов использовался на Стенде для трехмерного моделирования образцов, подвергаемых испытанию на изгибную прочность. При практически одинаковых механических свойствах полученных образцов, использование компонентов 2 и 3 при трехмерном моделировании не позволяет эксплуатировать картридж HP C6602A более 1 и 3 часов соответственно без выхода из строя его дюз. Было сделано предположение, что тепла, уносимого ацетоном и этанолом при

парообразовании в дюзе не достаточно чтобы поддерживать нагревательный элемент при температуре, не приводящей к его быстрому сгоранию. На основании этого предположения в компоненте 4 и было выбрано соотношение воды к этанолу в полном соответствии с соотношением, заявленным производителем в оригинальных чернилах HP 10 (растворитель компонента 1). Сравнительные испытания компонентов 1 и 4, показали, что ресурс картриджа при применении компонента 1 не превышает 5 часов. Вероятно это связано с химическими реакциями между отвердителем ПЭПА и материалом дюз картриджа. Компонент 4 позволяет поднять ресурс до 10, а с применением вместо отвердителя ТЭТА отвердителя ПЭПА до 20 и выше часов безаварийной работы.

### 3.5.4.3 Эксперименты по отработке состава исходного порошка

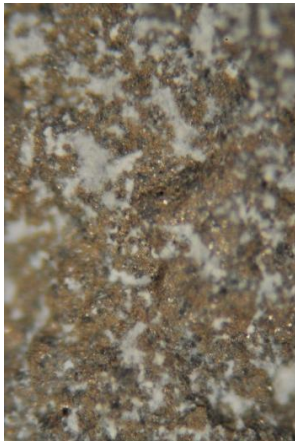
Исходный порошок для трехмерного моделирования методом впрыска связующего получали методом создания суспензии порошка кремния Кр00 в растворе эпоксидной смолы ЭД20 в ацетоне технической чистоты (1:3), с последующим высушиванием под вытяжкой при одновременном перемешивании пропеллерной мешалкой. Важным вопросом при создании исходного порошка стал вопрос о минимальном количестве технологической связки, необходимой для поддержания высокой прочности формуемой заготовки. Эксперименты по варьированию весового содержания ЭД-20 в исходном порошке при испытании изгибной прочности образцов (см. Таблицу 3.8) показали, что минимальное количество технологической связки в исходном порошке составляет 12.5 вес. %.

Таблица 3-8. Зависимость прочности на изгиб образцов нитрида кремния от содержания диановой эпоксидной смолы в исходном порошке

	Весовое содержание ЭД-20 в исходном порошке кремния Кр00, %			
	20	12.5	10	7.5
Средняя прочность образцов на изгиб $\sigma_{в изг}$ , МПа	170±20	170±20	120±15	100±12

### 3.5.4.4 Эксперименты по отработке метода уплотнения порошка перед нанесением связующего

Первые эксперименты по изготовлению испытательных образцов методом впрыска связующего показали связь структуры керамики на основе  $Si_3N_4$  и ее прочности (см. Рис. 3.43) с методикой нанесения исходного порошка. Исходный порошок кремния, с содержанием технологической связкой 10...20 вес. % имеет насыпную плотность  $\rho = 0,8$  кг/см<sup>3</sup>.



А) Прочность на изгиб  $\sigma_{в\ изг} = 20$  МПа, давление подпрессовки 0 МПа

Б) Прочность на изгиб  $\sigma_{в\ изг} = 90$  МПа, давление подпрессовки 3 МПа

В) Прочность на изгиб  $\sigma_{в\ изг} = 170$  МПа, давление подпрессовки 8 МПа

Рис. 3.43. Структура излома керамики из нитрида керамики под оптическим микроскопом X10  
 Нанесение такого исходного порошка ракелью на рабочую платформу и последующее нанесения второго компонента технологической связки из картриджа не создают никаких условий для уплотнения порошка. Так как РСНК является практически безудачной технологией, то образцы, полученные в соответствии с данными режимами обладают пористостью 50...60%, что неприемлемо для конструкционной керамики (см. Рис. 3.43А). Для увеличения плотности образцов было предложено введение в технологию нанесения порошка его уплотнение перед каждым нанесением второго компонента связующего.

Таблица 3-9. Зависимость , плотности и прочности на изгиб образцов нитрида кремния от методики компактирования исходного порошка перед впрыском связующего

	Методика компактирования исходного порошка		
	Без компактирования	Механическое уплотнение, усилие 30кН	УЗ уплотнение, усилие 400Н
Максимальное давление, приложенное к исходному порошку, КПа	0	8000	250
Пористость образцов, %	40±5	17±2	18±2
Средняя прочность образцов на изгиб $\sigma_{в\ изг}$ , МПа	60±5	180±20	170±20

Для этого первоначально использовался обратный ход винтового механизма подачи рабочей платформы, выступающий в качестве механического прессы для компактирования

исходного порошка. Этот прием позволил снизить пористость до 16..20% и повысить механическую прочность образцов (см. Таблицу 3.9).

Однако техническая реализация компактирования исходного порошка при помощи такого высокого давления в установке трехмерного моделирования практически невозможна в силу резкого снижения ресурса работы электропривода подачи рабочей платформы, высоких требований к прочности деталей и конструкции установки, а также ограниченной возможности масштабирования технологии.

Более перспективным методом компактирования исходного порошка оказался метод ультразвукового (УЗ) уплотнения (см. Рис.3.44), сущность которого заключается в использовании продольных УЗ волн для активации небольшого механического усилия (20...100 кгс), прикладываемого к пуансону.



Рис. 3-44. Эксперимент по обработке УЗ уплотнения порошка

Произведенные эксперименты с использованием УЗ-пьезоизлучателя и УЗ-генератора мощностью 100Вт и резонансной частотой 22КГц, изготовленными на кафедре 205 МАИ, показали возможность внедрения данного типа компактирования исходного порошка в установку трехмерного моделирования.

### **3.6 Разработка технологических режимов реакционного спекания заготовок, отформованных по технологиям горячего литья и трехмерного моделирования**

#### **3.6.1 Математическое моделирование температурного и газового режимов при реакционном спекании**

##### **3.6.1.1 Объекты цели и задачи математического моделирования**

Объектом моделирования является разработка метода получения нитрида кремния путем прямого азотирования заготовок из поликристаллического кремния полученных по технологиям ГЛК или послойного моделирования.

Цель исследования - разработка физико-математических моделей, численных методов, вычислительных алгоритмов для моделирования процесса газодинамического получения нитрида кремния по технологии реакционного спекания (РСНК).

В настоящее время большой теоретический и практический интерес вызывают задачи, связанные с протеканием высокотемпературных физико-химических процессов в многофазных средах. Особый интерес среди них представляют проблемы, связанные с получением новых материалов с уникальными свойствами, в частности нитрида кремния.

Особенную актуальность решение этих задач получило при отработке технологии получения композиционных керамических материалов при помощи ГЛК или послойного моделирования. В качестве объекта исследования в данной работе использовался технологический процесс РСНК, проводившийся в печи СНВЭ 3.5.3/15 ИЗ (см. Рис. 3.13).

Загрузка печи представляла собой заготовки из поликристаллического кремния, армированного зернами электрокорунда 25А F120, отформованные по технологии ГЛК. Общая масса загрузки до проведения РСНК составляла не менее 3 кг. Длительность всего процесса термообработки в печи составляла 30...36 часов из них активная фаза (собственно являющаяся объектом математического моделирования)



Рис. 3.45. Температурный режим проведения РСНК в печи СНВЭ3.5.3/15 ИЗ

Технология РСНК – высокотемпературный физико-химический процесс (см. Рис. 3.45), активная фаза которого наблюдается при температуре в печи 1443-1673 К и длится не более 12 часов.

Процесс взаимодействия газовых смесей с частицами и пористыми материалами сопровождается протеканием поверхностных и газофазных химических реакций, образованием конденсированных продуктов на поверхности частицы и в продуктах сгорания, при этом температура частиц может существенно отличаться от температуры газа. Обзоры результатов экспериментальных и расчетно-теоретических исследований высокотемпературных процессов взаимодействий газообразных и твердых веществ, приводящих к образованию новых материалов содержатся в большом количестве статей и монографий.

Исследуется процесс образования нитрида кремния в высокотемпературной камере постоянного объема как результат взаимодействия твердых частиц кремния с азотом. При построении физико-математической модели процесса считается, что материал частиц кремния может испаряться и одновременно участвовать в реакциях изменения состава частицы, связанного с образованием нитрида кремния. Предполагается отсутствие химического взаимодействия между частицами кремния и армирующей фазой. Также предполагается отсутствие испарения армирующей фазы (в силу большей тугоплавкости



корунда). При этом в газовой фазе могут происходить химические превращения, приводящие к образованию различных соединений.

Приводятся физико-математическая модель, позволяющая описывать процесс образования нитрида кремния в результате высокотемпературного взаимодействия кремния с азотом. Разработана упрощенная физико-математическая модель процесса. Дисперсные частицы считаются многокомпонентными учитываются процессы плавления, испарения материала частиц, а также поверхностные реакции, в которых могут участвовать, как жидкие, так и газообразные компоненты. Несущий газ является многокомпонентным, при этом в нем может протекать произвольное число химических реакций, также рассматривается случай, когда газовая смесь находится в состоянии термодинамического равновесия.

### **3.6.1.2 Постановка задачи об исследовании процесса образования нитрида кремния в камере постоянного объема. модель тепломассообмена**

Исследуется процесс образования нитрида кремния в результате высокотемпературного взаимодействия газообразного азота с кремнием в нагреваемой камере постоянного объема, давление в которой поддерживается за счет дополнительной подачи азота.

В настоящей работе, описанная в [111-115] физико-математическая модель тепломассообмена частиц металла (алюминий, магний, бор) с газообразным окислителем (кислород, воздух), применена для случая описания взаимодействия частиц кремния с азотом. При построении физико-математической модели процесса, считается, что процесс протекает пространственно равномерно и нестационарно; объемная доля частиц в газе мала; эффекты вязкости теплопроводности и диффузии существенны только при взаимодействии частиц с газом; химические реакции протекают в газовой фазе и на поверхности частиц.

При сделанных выше предположениях рассматриваемые процессы описываются, системой дифференциально-алгебраических уравнений (3.1)-(3.2):

$$\begin{aligned} \frac{d\rho + n_s m_s}{dt} &= M(t) \\ \frac{d\rho e + n_s m_s e_s}{dt} &= E(t) \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_s}{dt} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho \gamma_i + n_s m_s \gamma_{is}}{dt} &= W_i, \quad i = 1, \dots, N \\ \frac{dm_{si}}{dt} &= \dot{m}_{si} = W_i \mu_i / n_s, \quad i = N_s + 1, \dots, N + N_s \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\frac{dm_s H_s}{dt} = \dot{H}_s$$

Здесь  $t$  – время;  $M(t), E(t)$  – источниковые члены, учитывающие подвод азота в камеру;  $\rho, p, e, \gamma_i, \mu_i$  – плотность, давление, внутренняя энергия и мольно-массовые концентрации и молекулярные веса компонент, соответственно;  $n_s, m_s, e_s, H_s, \gamma_{is}, m_{si}$  – число частиц в единице объема, масса, внутренняя энергия, энтальпия, число молей  $i$ -ого вещества в килограмме массы частицы, масса  $i$ -ого вещества в частице, соответственно;  $\dot{H}_s, \dot{m}_{si}$  – выражения, описывающие скорость изменения энтальпии и массы  $i$ -ого вещества частицы;  $W_i$  – число молей  $i$ -ого вещества образующегося в единице объема в единицу времени за счет протекания химических реакций и фазовых переходов;  $N$  число веществ, входящих в состав газовой фазы; вещества, входящие в состав дисперсной частицы нумеруются индексами  $N+1, \dots, N+N_s$ , соответствующие им газофазные продукты могут также присутствовать в газовой фазе.

Модели тепломассообмена испаряющейся частицы характеризуют зависимости  $\dot{m}_s, \dot{H}_s$  от текущих значений параметров частиц и газа. Используются полуэмпирические критериальные зависимости, для квазистационарных, континуальных режимов тепломассообмена.

Неравновесными считаются процессы тепломассообмена между газом и частицами, а также поверхностные реакции:

$$\sum_{r=N_r+1}^{N_r+N_{rs}} (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) (\vec{W}^{(r)} - \vec{W}^{(r)}) = \sum_{r=1}^{N_{rs}} \dot{m}_i^r \neq 0. \quad (3.3)$$

В соответствии с [111-115], рассмотрим сферическую многокомпонентную частицу диаметром  $d_s$  и массой  $m_s$ , состоящую из  $N_s$  веществ, в жидком или твердом состоянии, для простоты равномерно распределенных по объему частицы.

$$m_s = \sum_i m_{si}, \quad V_s = \sum_i V_{si}, \quad (3.4)$$

площадь поверхности соответствующая каждому веществу может быть вычислена как:

$$S_{si} = \pi d_s^2 \frac{V_{si}}{V_s}. \quad (3.5)$$

Если обозначить плотность материала частицы через  $\rho_{si}$ , то  $V_{si} = \frac{m_{si}}{\rho_{si}}$  и

$$S_{si} = \pi d_s^2 \frac{m_{si} / \rho_{si}}{\sum_j m_{sj} / \rho_{sj}}. \quad (3.6)$$

Соответственно выражение для средней плотности частицы может быть записано в виде:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{\sum_i m_{Si}}{\sum_i m_{Si} / \rho_{Si}}. \quad (3.7)$$

Если  $\gamma_{Si}$  - число молей  $i$ -ого вещества в килограмме материала частицы, тогда  $m_{Si} = \gamma_{Si} \mu_i m_s$ , соответственно  $\gamma_{Si} = \frac{m_{Si}}{m_s \mu_i}$ .

Пусть газовая смесь, окружающая частицу, многокомпонентная и состоит из  $N$  компонент с концентрациями  $\gamma_i, i=1, \dots, N$ . В соответствии с гипотезой о том, что процесс испарения происходит в “тонком слое” вокруг частицы, в котором плотность постоянна [116] и равна плотности газа  $\rho$ , будем считать, что мольно-массовые концентрации газовых компонент у поверхности частиц  $\gamma_i^S$  вычисляются из условия равенства потенциалов Гиббса компонент, участвующих в реакциях испарения (конденсации) и поверхностных реакциях окисления, вычисленных при температуре частицы  $T_s$  и плотности газа:

$$\sum_{i=1}^{N+N_s} (\bar{v}_i^{(r)} - \bar{v}_i^{(r)}) G_i = 0, \quad r = N_r + 1, \dots, N_{rs} \quad (3.8)$$

Средние концентрации и температуру в “тонком” слое аналогично [111-116] будем рассчитывать по формулам:

$$\gamma_i^b = \beta \gamma_i^S + (1 - \beta) \gamma_i; \quad T_b = \beta T_s + (1 - \beta) T \quad (3.9)$$

$\beta$  - некоторый параметр из интервала  $[0, 1]$  (в расчетах  $\beta=0.5$ ).

Выражение для потока  $i$ -ого компонента в реакции испарения (конденсации), в случае использования диффузионной модели, может быть записано в виде:

$$\dot{m}_i^r = -2\pi d \frac{m_{Si} \rho_s}{\rho_{Si} m_s} D_i \rho \delta_{mi}^0 \ln \left( \frac{1 - \alpha_i \rho_i / \rho}{1 - \alpha_i \rho_i^H / \rho} \right) = -2\pi d \frac{m_{Si} \rho_s}{\rho_{Si} m_s} D_i \rho \delta_{mi}^0 \ln \left( \frac{1 - \alpha_i \gamma_i \mu_i}{1 - \alpha_i \gamma_i^S \mu_i} \right). \quad (3.10)$$

Здесь  $\rho_i^H = p_i^H / \rho R T_s$ ,  $p_i^H = p_i^H(T_s)$  - давление насыщенных паров  $i$ -ого вещества при температуре частицы,  $\alpha_i$  - параметр, вообще говоря, зависящий от кинетики межфазного массообмена.

Необходимо отметить, что в настоящей работе для задания скорости процесса массообмена предпочтительно использовать кинетическую модель [113], входящие в которую константу скорости ( $K$ ) и энергию активации ( $E$ ) определять из условия согласия скорости массообмена с экспериментальными данными.

$$\dot{m}_i^r = -\pi d^2 \frac{m_{si} \rho_s}{\rho_{si} m_s} K \rho \exp(-E/R/T_s) (\gamma_i - \gamma_i^s) \quad (3.11)$$

Здесь  $\gamma_i$  - концентрация компонент в газообразном состоянии в газовой фазе, входящих в состав частицы веществ; концентрация газообразного компонента у поверхности частицы  $\gamma_i^s$  вычисляется из условия равновесия соответствующей поверхностной реакции.

Выражение для потока тепла  $Q$  от газа к частице, может быть записано [114-116]:

$$Q = \frac{\bar{C}_p (T - T_s) \sum_i \dot{m}_{si}}{\frac{\bar{C}_p \sum_i \dot{m}_{si}}{2\pi d_s \bar{\lambda}} - 1}. \quad (3.12)$$

Здесь коэффициенты диффузии -  $\bar{D}_i$ , теплопроводности -  $\bar{\lambda}$ , теплоемкость -  $\bar{C}_p$ , плотность -  $\rho$ , вычислялись по средним значениям в “тонком слое” вокруг капли (при  $\gamma_i^b$ ;  $T_b$ ). Эффективные коэффициенты диффузии паров вещества капель в многокомпонентном газе и вязкости рассчитывались по приближенной формуле Уилки, а коэффициент теплопроводности по формуле Массона и Саксена с использованием уточненной корреляции Эйкена.

При наличии химических реакций уравнение для нахождения температуры частицы имеет вид [112, 113]:

$$\frac{dm_s H_s}{dt} = Q + \sum_{r=N_r}^{N_r+N_{rs}} \sum_{i=1}^N (\bar{v}_i^{(r)} - \bar{v}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}) \frac{\mu_i}{n_s} H_i(T_s) \quad (3.13)$$

В процессе теплообмена, материалы входящие в состав частицы могут переходить из твердого агрегатного состояния в жидкое и обратно. В работе считается, что процессы плавления и кристаллизации протекают равновесно. В этом случае суммарная энтальпия частиц может быть записана в виде:

$$H_s(T) = \sum_{i=1}^{N_s} (\gamma_i^s H_i^s(T) + \gamma_i^l H_i^l(T)) \quad (3.14)$$

Здесь верхние индексы относятся “s” к твердой и “l” к жидкой фазам, при этом содержание i-ого компонента в частице равно сумме соответствующих концентраций:

$$\gamma_i = \gamma_i^s + \gamma_i^l = \frac{m_{si}}{m_s \mu_i} \quad (3.15)$$

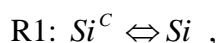
Значение энтальпии  $H_s$  может быть найдено из (3.13), а температура частицы  $T_s$  и концентрации  $\gamma_i^s$ ,  $\gamma_i^l$  из (3.14). При фиксированных концентрациях  $\gamma_i$  энтальпия частицы (1.14) является монотонно-возрастающей функцией температуры и для вычисления температуры и концентраций  $\gamma_i^s$ ,  $\gamma_i^l$  может использоваться алгоритм, описанный в [114, 115].

При моделировании неравновесного взаимодействия частиц кремния с азотом считается, что частица становится многокомпонентной и состоит из кремния ( $Si$ ) и нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ). В модели предусмотрен случай, когда в процессе теплового взаимодействия с азотом частица нагревается и ее температура достигает как температуры плавления кремния (1688 К), так и температуры плавления нитрида кремния (2173 К). Необходимо отметить, что в выполненных экспериментах температура всегда ниже 1700 К.

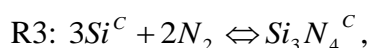
Считается, что процесс плавления происходит равновесно, соответственно энтальпию частицы можно представить как сумму энтальпий компонент, входящих в её состав:

$$H_s(T) = \gamma_{Si}^s H_{Si}^s(T) + \gamma_{Si}^l H_{Si}^l(T) + \gamma_{Si_3N_4}^s H_{Si_3N_4}^s(T) + \gamma_{Si_3N_4}^l H_{Si_3N_4}^l(T) \quad (3.16)$$

Для описания поверхностных реакций используется кинетический механизм, включающий: реакции испарения (конденсации):



и реакции образования нитрида кремния:



индекс “с” относится к твердой и жидкой фазам. Скорость реакций R1 в первом приближении можно найти из соотношений (3.10). Для нахождения скорости реакции R2 можно использовать диффузионную (3.10) и кинетическую (3.11) модели. Считается, что скорость притока азота к частице кремния прямо пропорциональна объемной концентрации азота, площади поверхности частицы, занятой кремнием. Для описания процесса образования нитрида кремния предлагается использовать кинетическую модель, константы  $K$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $E$  при этом подбираются из условия совпадения рассчитанного времени образования нитрида кремния с экспериментальными данными при различных термодинамических условиях.

### 3.6.1.3 Модель термодинамики и химической кинетики

Выбор моделей термодинамики и химической кинетики для замыкания уравнений физической газовой динамики, крайне важен для обеспечения получения результатов удовлетворяющих началам термодинамики. В работе рассматривается случай, когда газовая смесь представляет из себя смесь совершенных газов и, соответственно, термодинамические свойства смеси описываются заданием потенциала Гиббса [117], вида:

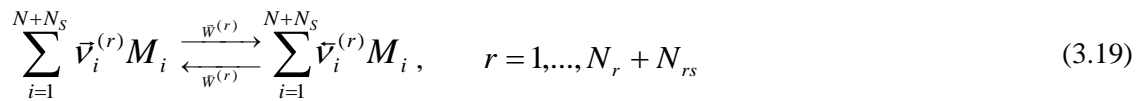
$$G(p, T, \gamma) = \sum_{i=1}^N \gamma_i [RT \ln(p\gamma_i / P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j) + G_i^0(T)] \quad (3.17)$$

Потенциал Гиббса веществ, входящих в состав частиц, считается зависящим от температуры и в ряде случаев от давления:

$$G_{is}(p, T) = \gamma_{is} \left( G_{is}^0(T) + \frac{1}{\rho_s(T)} (p - P_0) \right). \quad i = N + 1, \dots, N + N_s \quad (3.18)$$

Здесь  $G_i^0(T)$  - известные функции, стандартные молярные потенциалы Гиббса отдельных компонент [117 – 118],  $\mu_s$ ,  $\rho_s$  - молекулярный вес, плотность материала частицы, соответственно. Все остальные термодинамические параметры могут быть рассчитаны с использованием выражения для потенциала Гиббса и его частных производных по давлению, температуре и концентрациям.

Рассматривается случай, когда в смеси протекают химические превращения. Произвольный механизм химических реакций и фазовых переходов при участии, в том числе, и жидких компонент может быть записан в следующем виде [117, 118]:



Здесь  $\nu_i^{(r)}$  - стехиометрические коэффициенты,  $M_i$  - символ молекулы  $i$ -ого вещества. Число молей  $i$ -ого вещества, образующегося в единицу времени в единице объема смеси, записывается традиционным образом:

$$W_i = \sum_{r=1}^{N_r+N_{rs}} (\bar{\nu}_i^{(r)} - \bar{\nu}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}) \quad (3.20)$$

В случае газофазных реакций ( $r = 1, 2, \dots, N_r$ ), число элементарных реакций в единицу времени зависит от температуры газа и объемных концентраций реагентов:

$$\bar{W}^{(r)} = \bar{K}^{(r)}(T) \prod_{(i)} (\rho \gamma_i)^{\bar{\nu}_i^{(r)}} \quad (3.21)$$

Для аппроксимации температурной зависимости констант скоростей прямых реакций используется обобщенная формула Аррениуса:

$$\bar{K}(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.22)$$

Константы скоростей прямых и обратных реакций связаны через условия равновесия:

$$\frac{\bar{K}^{(r)}(T)}{\bar{K}^{(r)}(T)} = \exp \left[ \sum_{i=1}^N (\bar{\nu}_i^{(r)} - \bar{\nu}_i^{(r)}) \left( \frac{G_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{RT}{P_0} \right) \right] \quad (3.23)$$

Здесь  $A$ ,  $n$ ,  $E$  - заданные константы,  $R = 8.3144 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  - универсальная газовая постоянная,  $P_0 = 101325 \text{ Па}$  - стандартное давление.

В случае реакций на поверхности частиц и фазовых переходов ( $r = N_r + 1, \dots, N_r + N_{rs}$ ) выполняется соотношение:

$$\dot{m}_i^r n_S \frac{1}{\mu_i} = (\bar{v}_i^{(r)} - \bar{v}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}), \quad \dot{m}_i = \sum_{r=N_r}^{N_r+N_{rS}} \dot{m}_i^r \quad (3.24)$$

Выражения для  $\dot{m}_i^r$  определяются соответствующими моделями тепломассообмена и кинетики поверхностных реакций.

В высокотемпературном случае ( $T > 1500$  К), химические превращения, протекающие в газовой фазе можно рассматривать в равновесном приближении. В этом случае концентрации химических компонент могут быть найдены из решения нелинейной системы уравнений:

$$W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.25)$$

Или из решения эквивалентной ей системы уравнений химического равновесия [117, 118].

Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия  $\gamma_i$  являются неявно заданными функциями удельного объема, температуры и элементного состава:

$$\gamma_i = \gamma_i(\rho, T, \gamma_1^0, \dots, \gamma_N^0), \quad i = 1, \dots, N \quad (3.26)$$

### 3.6.1.4 Численный метод для совместного интегрирования уравнений химической кинетики и тепломассообмена частиц с газом

Для интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений (3.1)-(3.2) используется модифицированный метод У.Г.Пирумова, описанный в [117, 118]. Система дифференциальных уравнений в рассматриваемом случае имеет вид:

$$\rho \frac{d\gamma_i}{dt} = W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N), \quad \gamma_i(t_0) = \gamma_i^0, \quad i = 1, \dots, N + N_S. \quad (3.27)$$

Полунеявная двухточечная разностная аппроксимация, предложенная У.Г.Пирумовым, имеет вид:

$$\gamma_{i,n+1} - \gamma_{i,n} = \tau \left[ \sigma W_{i,n} / \rho_n + (1 - \sigma) W_{i,n+1}(\rho_{n+1}, T_{n+1}, \vec{\gamma}_{n+1}) / \rho_{n+1} \right], \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.28)$$

здесь  $\tau = t_{n+1} - t_n$  - шаг интегрирования;  $\sigma$  - параметр неявности ( $0 \leq \sigma \leq 1$ , в расчетах  $\sigma = 0.4$ ), известны значения параметров в моменты времени  $t_0, \dots, t_n$ , требуется найти параметры в момент времени  $t_{n+1}$ .

Правая часть (4.1)-(4.2)  $W_i$  может быть представлена в виде разности двух заведомо положительных комплексов:  $W_i = \phi_i - \tilde{\phi}_i$ , причем  $\phi_i$  всегда прямо пропорционально мольно-массовой концентрации  $i$ -го компонента  $\gamma_i$ . Если ввести  $\phi_i = \tilde{\phi}_i / \rho$ ,  $\tilde{\phi}_i = \tilde{\phi}_i / \rho$ , то систему (4.28) можно переписать в виде:

$$\gamma_{i,n+1} - \gamma_{i,n} - \tau[\sigma(\varphi_{i,n} - \phi_{i,n}) + (1 - \sigma)(\varphi_{i,n+1} - \phi_{i,n+1})] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.29)$$

Или, выделив неотрицательный комплекс:  $\gamma_{i,n+1} + \tau(1 - \sigma)\phi_{i,n+1}$  :

$$1 - \frac{\gamma_{i,n} + \sigma\tau(\varphi_{i,n} - \phi_{i,n})}{\gamma_{i,n+1} + (1 - \sigma)\tau\phi_{i,n+1}} - \frac{(1 - \sigma)\tau\varphi_{i,n+1}}{\gamma_{i,n+1} + (1 - \sigma)\tau\phi_{i,n+1}} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.30)$$

Нелинейная система алгебраических уравнений (3.30) решается итерационным методом до сходимости. Для задания начального приближения  $\gamma_{i,n+1} - \gamma_{i,n+1}^0$  может быть использована экстраполяционная формула по двум рассчитанным временным слоям.

Число итераций, за которое достигается сходимость, используется для изменения шага интегрирования. Если число итераций меньше трех, шаг увеличивается. Если число итераций больше шести – шаг уменьшается. Если за десять итераций точность не достигнута, то шаг  $\tau$  считается завышенным, осуществляется уменьшение шага и вычисления проводятся заново.

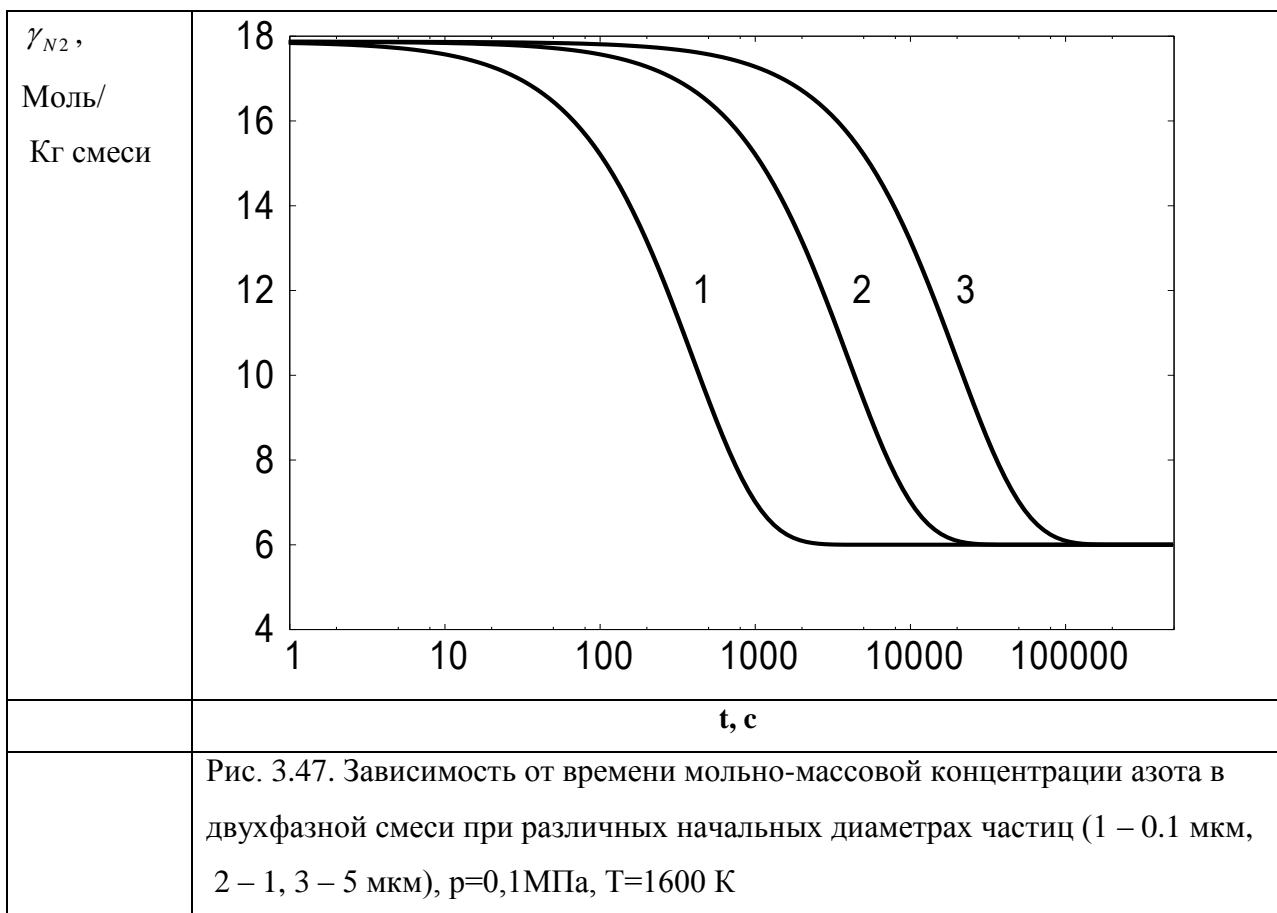
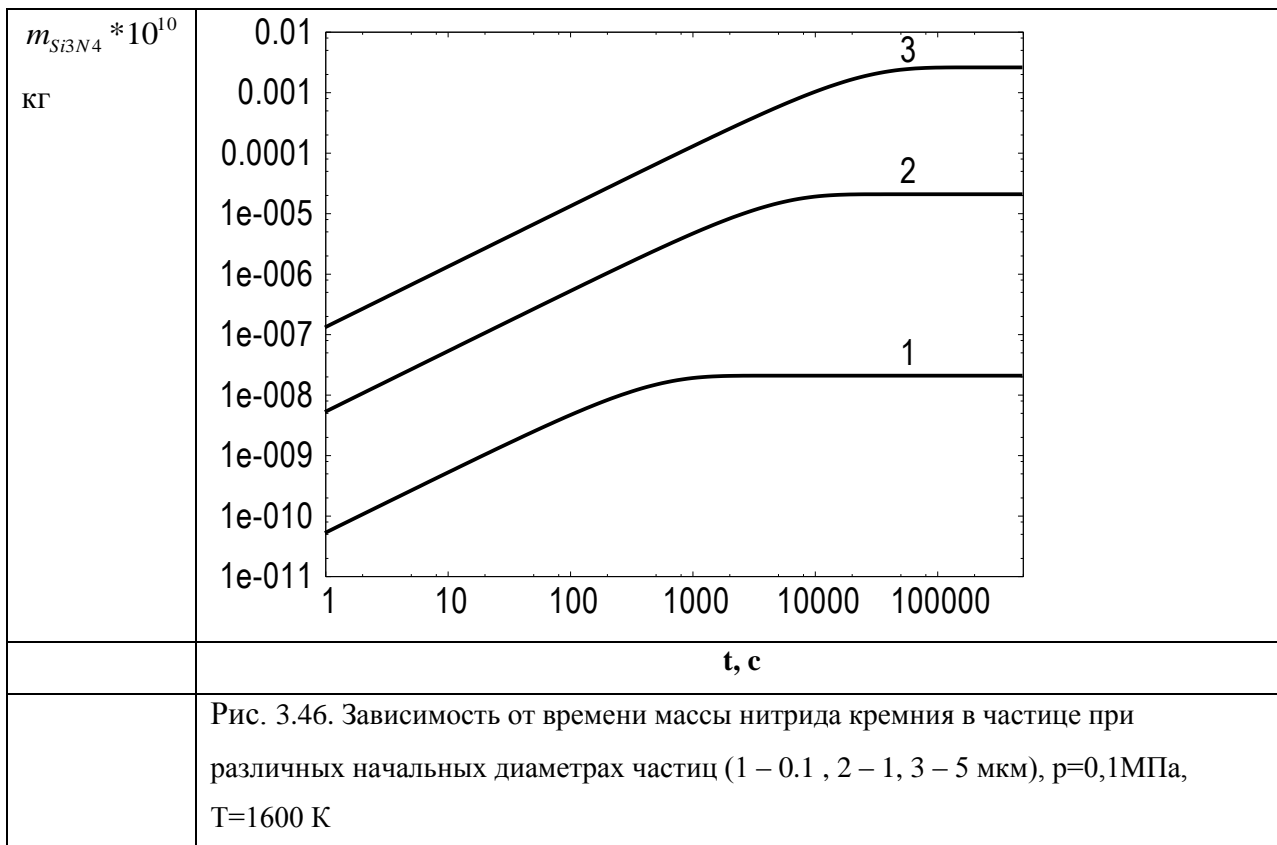
### **3.6.1.5 Тестирование разработанной методики математического моделирования**

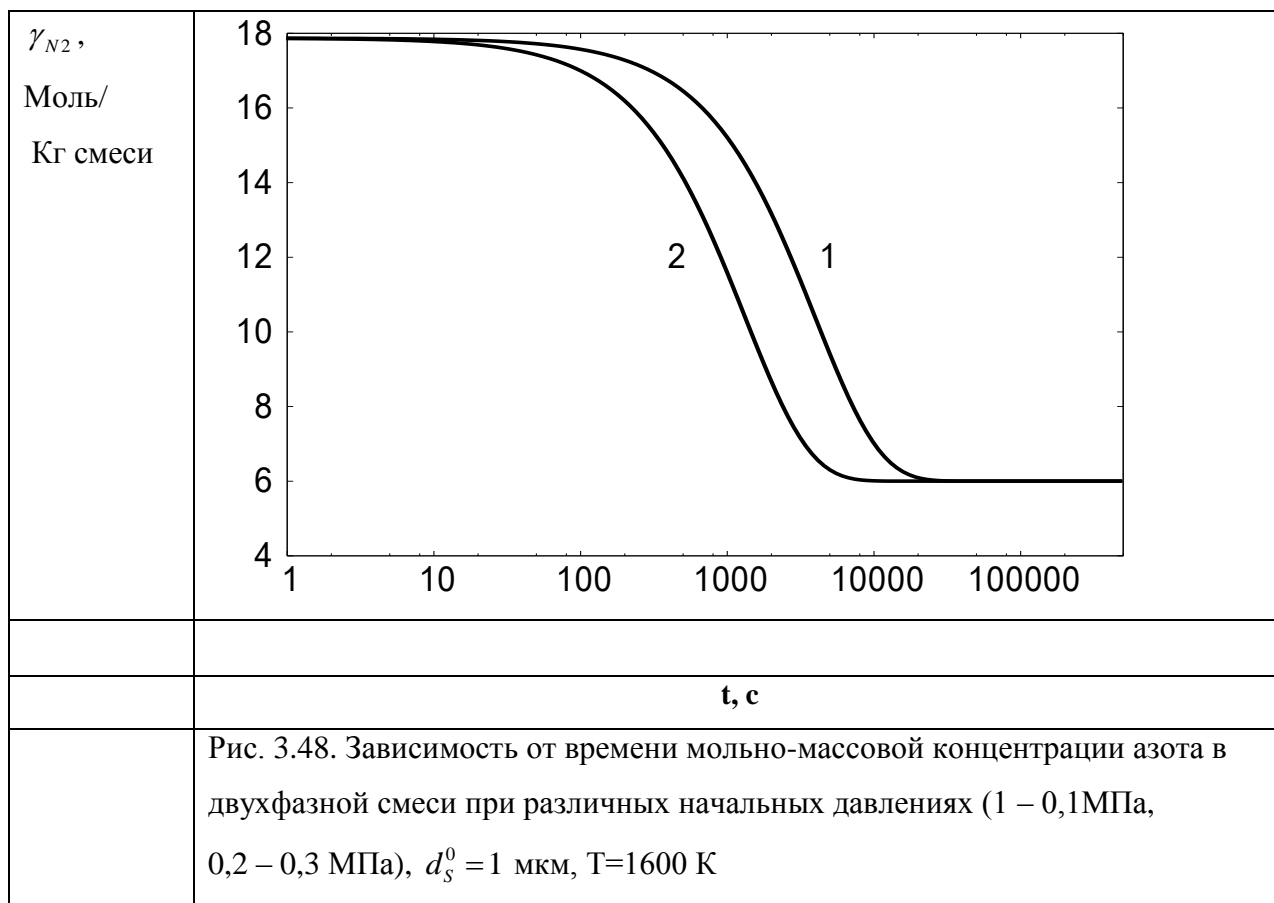
Для тестирования методики численного моделирования была рассмотрена модельная задача образования нитрида кремния при заданных температурах газа и частиц, а также давления. Для моделирования взаимодействия азота с кремнием использовалась вторая реакция из раздела 3.6.2. Скорость взаимодействия азота с кремнием считалась прямопропорциональной объемной концентрации азота и объемной доле кремния в частице. Константа скорости реакции считалась зависимой от температуры и вычислялась по

формуле:  $K = A(T/T_0)^n$ . В расчетах считалось, что  $A = 250$ ,  $T_0 = 1000K$ ,  $n = 2$ ,

$E = 1.35 * 10^7 * m_{Si}$ , отношение массы кремния к массе азота бралось равным единице. Из рисунка 3.46 видно, что насыщение кремния азотом наступает через 1.5 часа для частиц диаметром 0.1 мкм, через 30 часов для частиц диаметром 1 мкм, через 60 часов для частиц диаметром 5 мкм. На рисунке 3.47 приведены соответствующие графики расходования азота. Необходимо отметить, что во всех рассмотренных вариантах конечная концентрация азота одинаковая, что соответствует теории. Остаточная концентрация азота зависит от массовой доли кремния в смеси и не зависит от диаметра частиц.







Также исследовалось влияние давления на длительность процесса. Увеличение давления (Рис. 3.48) приводит к ускорению процесса азотирования, что качественно соответствует результатам экспериментальных исследований.

### 3.6.1.6 Результаты математического моделирования

Предлагаемый алгоритм решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений показал свою эффективность при решении большого числа разномасштабных задач, в том числе и как элемент при моделировании трехмерных нестационарных течений [117, 118]. Применение разработанных физико-математической модели и вычислительных алгоритмов для моделирования РСНК изделий из композиционной керамики, полученной по технологии ГЛК показало сходимость результатов расчетов с фактическими параметрами процесса, что позволяет снизить количество дорогостоящих натурных экспериментов, проводимых в печи типа СНВЭ ограничиваясь использованием разработанного в рамках данной работы математического аппарата.

Процесс взаимодействия газовых смесей с частицами и пористыми материалами сопровождается протеканием поверхностных и газофазных химических реакций, образованием конденсированных продуктов на поверхности частицы и в продуктах сгорания, при этом температура частиц может существенно отличаться от температуры газа. Обзоры результатов экспериментальных и расчетно-теоретических исследований

высокотемпературных процессов взаимодействий газообразных и твердых веществ, приводящих к образованию новых материалов содержатся в большом количестве статей и монографий.

Исследуется процесс образования нитрида кремния в высокотемпературной камере постоянного объема как результат взаимодействия твердых частиц кремния с азотом. При построении физико-математической модели процесса считается, что материал частиц кремния может испаряться и одновременно участвовать в реакциях изменения состава частицы, связанного с образованием нитрида кремния. Предполагается отсутствие химического взаимодействия между частицами кремния и армирующей фазой. Также предполагается отсутствие испарения армирующей фазы (в силу большей тугоплавкости корунда). При этом в газовой фазе могут происходить химические превращения, приводящие к образованию различных соединений.

Приводится физико-математическая модель, позволяющая описывать процесс образования нитрида кремния в результате высокотемпературного взаимодействия кремния с азотом. Разработана упрощенная физико-математическая модель процесса. Дисперсные частицы в этой модели считаются многокомпонентными. Кроме того, в модели учитываются процессы плавления, испарения материала частиц, а также поверхностные реакции, в которых могут участвовать, как жидкие, так и газообразные компоненты. Несущий газ является многокомпонентным, при этом в нем может протекать произвольное число химических реакций, также рассматривается случай, когда газовая смесь находится в состоянии термодинамического равновесия.

### **3.6.2 Методика проведения и результаты экспериментальных работ по отладке температурного и газового режимов при реакционном спекании**

#### **3.6.2.1 Выбор термического оборудования для осуществления РСНК**

В начале проведения экспериментов по реакционному спеканию изделий, полученных по методам ГЛК или послойного моделирования из дисперсного кремния проводились по трем возможным технологическим схемам:

- Изделия спекались внутри герметичного контейнера, в засыпке из порошка с разлагающимися при нагреве компонентами, продукты разложения которых вступали в РСНК. Контейнер размещали внутри негерметичной камерной резистивной электропечи типа СНОЛ;
- Изделия спекались внутри герметичного контейнера, с активно контролируемым газовым режимом. Контейнер также размещали внутри негерметичной камерной резистивной электропечи типа СНОЛ;
- Изделия спекались внутри герметизируемой электрической вакуумной печи типа СНВЭ с активно контролируемыми газовым и температурным режимами.

Первые две схемы, несмотря на существенную простоту организации и доступность применяемого оборудования при попытке их реализации показали свою неприменимость для РС. В частности, первый вариант не позволяет получить нужного количества азота для проведения РСНК по всей глубине изделия, однако может быть использован для доспекания уже азотированных образцов при температурах 1873-2073 К при обязательном размещении контейнера в вакуумную (герметизируемую) печь. Второй вариант, при попытке его реализации, показал, что даже сваренный из хромоникелевого сплава герметичный контейнер не выдерживает нагрева до 1573 К с учетом создаваемого внутри контейнера избыточного давления 0,15 МПа. Третья схема (применение вакуумной печи СНВЭ) показала себя как наиболее перспективная для проведения РСНК

В ходе проведения исследования к печи для проведения РСНК были выработаны следующие требования:

- Печь должна обеспечивать герметичность, как при форвакууме так и при избыточном давлении до 0,1 МПа.
- Печь должна поддерживать рабочую температуру процесса 1523 К не менее 16 часов и максимальную температуру процесса 1673 К не менее 4 часов за процесс;
- Термический и газовый контроль в печи должны быть автоматизированы;
- Масса полезной нагрузки печи должна быть не менее 1 кг по кремнию а полезный объем должен быть не меньше 10 литров.

При первом анализе возможностей имеющейся в наличии на кафедре 901 МАИ электропечи сопротивления вакуумной с экранной изоляцией типа СНВЭ 1.3.1/15 ИЗ, см. Рис. 2.13) стало ясно, что она может удовлетворять предъявленным требованиям только после существенной ее модернизации (см. п. 3.1).

В результате натурных испытаний установлено, что печь СНВЭ-1.3.1/16-3, подвергнутая модернизации, достаточно надежна и эффективна при выполнении следующих, обязательных к исполнению правил работы с ней:

- Эксплуатация печи СНВЭ-1.3.1/16-3 должна осуществляться в соответствии с требованиями Руководства по эксплуатации, разработанного заводом – изготовителем печи, а также Правил технической эксплуатации (ПТЭ), Правил промышленной (производственной) безопасности (ППБ), в которых изложены основные организационные и технические требования к эксплуатации такого оборудования;
- Обеспечено содержание печи в чистоте и исправном состоянии путем своевременного выполнения ТО и ремонта;
- В межэксплуатационный период печь СНВЭ-1.3.1/16-3 находится в отвакуумированном состоянии.

### **3.6.2.2 Отладка термических и газовых режимов в печи при проведении РСНК**

В ходе выполнения исследований были выявлены и решены следующие технологические проблемы при проведении реакционного спекания изделий, полученных методом послойного синтеза:

1. Невозможность получить в камере печи СНВЭ-1.3.1/16-3 давлений азота 5 МПа и выше, рекомендованных авторами [73] для гарантированного обеспечения полноты прохождения реакции между кремнием и азотом;

Экзотермичность реакции между кремнием и азотом, которая при потере контроля над температурным и газовым режимами, ведет к «выкипанию» расплавленного кремния из заготовок;

Образование оксида кремния в теле заготовок, при использовании недостаточно чистого азота или плохой подготовке заготовок;

Образование трещин в теле заготовок, коробление заготовок в результате воздействия больших градиентов температур при нагреве заготовок в печи до температуры начала РСНК. Конкретное описание данных проблем и методы их решение будет приведено ниже.

Для выявления методов борьбы с этими технологическими проблемами была реализована серия экспериментов по отладке режимов РСНК в печи СНВЭ. В качестве образцов-испытателей использовались образцы, представленные на Рис. 3.49.

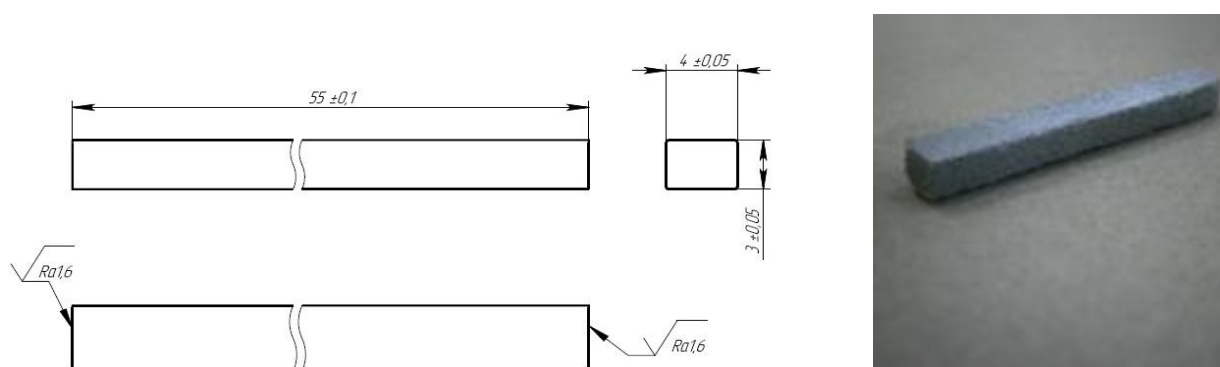


Рис. 3.49. Чертеж керамических образцов для отработки режимов РСНК (слева) и внешний вид одного такого образца после РСНК (справа)

Образцы подвергались следующим исследованиям:

1. Визуальному осмотру и инструментальному контролю габаритных размеров;
2. Весовому контролю массы образца до азотации и после;
3. Рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA для идентификации фазового состава образцов;
4. Механическому испытанию на изгиб на двухколонной испытательной системе Instron серии 5960;
5. Электронной микроскопии скола разрушенного при механическом испытании образца на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Carl Zeiss EVO 40, совместно с картированием элементов на поверхности системой зондового микроанализа “INCA Energy – 350” (Oxford Instruments).

### 3.6.2.3 Ведение РСНК при низких давлениях азота в печи СНВЭ

При прохождении реакции азотирования на частицах порошка кремния в отформованном при помощи ГЛК или технологии трехмерного моделирования изделии образуется пленка из нового соединения – нитрида кремния. Пленка создает барьер для поступления компонентов в реакционную зону, для преодоления которого требуются высокая температура печи (1573 -1773 К) и давление азота ( в некоторых случаях до 5 МПа и выше). Известным приемом снижения температуры гетерогенных реакций является активация поверхности твердой фазы, что достигается обычно каталитическими добавками,

либо существенным увеличением удельной поверхности твердого реагента. Как следует из уравнений Яндера и Гинстлинга – Броунштейна скорость твердофазного процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта реакции [45]:

$$F(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 k_t t \quad (3.31).$$

Таким образом, размер и форма частиц влияют на скорость и на результат процесса спекания: чем мельче частицы кремния, тем быстрее происходит спекание, т.к. пустоты между ними мельче и их зарастание происходит быстрее и получается более качественная керамика с определёнными физическими и механическими свойствами. Увеличению скорости и полноты прохождения реакции способствует также тот факт, что с уменьшением размера частичек существенно растёт удельная поверхность порошка, что, в свою очередь, ведёт к росту количества очагов одновременного протекания РСНК. Предварительные эксперименты показали, что длительный размол кремния, который снижает средний размер частиц кремния, и обеспечивает активацию его поверхности путем увеличения концентрации поверхностных дефектов, приводит к сильному снижению температуры начала реакции. В результате 16-часового размол поликристаллического кремния в вибромельнице реакционное спекание изделий протекает уже при незначительных давлениях азота ( $\leq 0,15$  МПа). Применение кремния Кр-00 со средним размером частицы около 0,1 мкм эффективно снижает температуру начала азотирования до 1373 К, а температуру окончания реакции до 1773 К. Качество получаемых изделий можно косвенно оценить по содержанию непрореагировавшего кремния. Экспериментально показано (методом РФА), что при соблюдении такого среднего размера частиц кремния содержание непрореагировавшего кремния не превышает 0,6 ... 1 вес.%. Таким образом, для проведения РСНК процесса в печи СНВЭ при возможном в данной печи давлении (до 0,15 МПа) и температуре (до 1773 К) азота, заготовки, полученные с помощью ГЛК или трехмерным моделированием, должны быть отформованы из порошка кремния со средним размером частицы 0,1...0,2 мкм. Данный размер частицы достигается размол в вибромельнице СВМ-2 за 16 часов размол (см. п.3.4.1).

#### **3.6.2.4 Ведение РСНК с учетом высокой экзотермичности реакции между кремнием и азотом**

Взаимодействие кремния с азотом является экзотермической реакцией с выделением теплоты 750 кДж/моль. Температура плавления кремния (1693 К) находится близко к рабочему диапазону температур азотирования 1373 -1673 К. Таким образом, реакция между кремнием и азотом в объеме изделия с низкой теплопроводностью приводит к возникновению очагов с температурой превышающей 1693 К. Реакция принимает цепной характер и, приводит к «вытапливанию» – капиллярному выходу капель кремния: не успевший прореагировать расплавленный кремний конденсируется на более холодных участках, обычно это внешняя поверхность полуфабриката, в виде капель с металлическим блеском диаметром до 5-7 мм, выходя из процесса реакции и создавая зоны с полупроводниковой проводимостью. «Вытапливание» кремния является одним из самых распространенных видов технологического брака изделий при РСНК (см. Рис. 3.50).

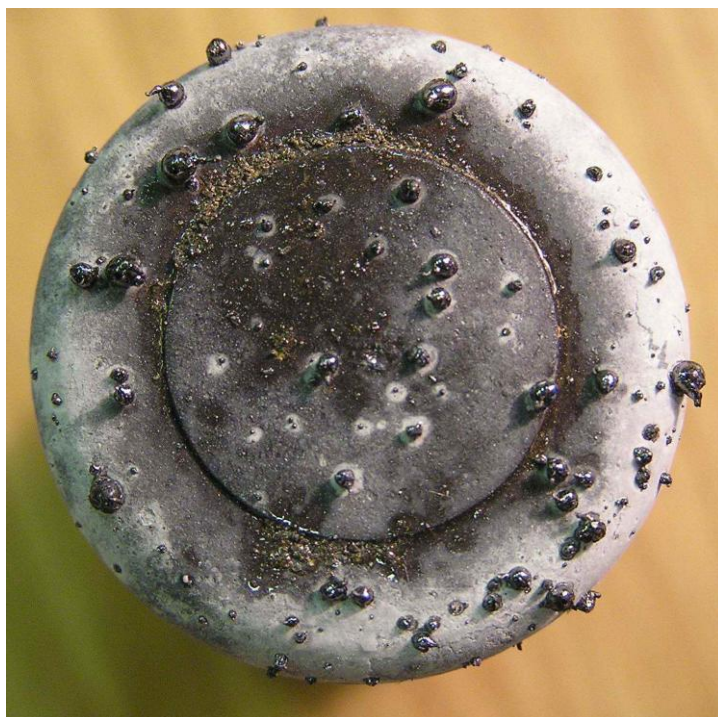


Рис. 3.50. Изделие, покрытое застывшими каплями кремния, образовавшегося в результате нарушения технологического режима азотирования.

### **3.6.2.5 Ведение РСНК с учетом опасности окисления частиц кремния**

Взаимодействие кремния с кислородом является также экзотермической реакцией, но с меньшим выделением теплоты. Данная реакция начинается при существенно меньших температурах (873...973 К), чем образование нитридов. Присутствие кислорода в атмосфере печи ведет к образованию большого количества оксида кремния в теле заготовки. Образование стеклофазы на поверхности частичек кремния препятствует образованию нитрида кремния, поэтому наряду с  $\text{SiO}_2$  в теле будущего изделия остается в небольшом количестве непрореагировавший кремний.

Основные источники кислорода в атмосфере печи это:

- Негерметичность печи СНВЭ-1.3.1/16-3;
- Загрязненный кислородом (или воздухом) баллонный газ;
- Некачественное вакуумирование заготовок, полученных методом послойного синтеза.

В качестве методов борьбы с этим вредным фактором в процессе работы использовались первичные правила вакуумной гигиены при работе с печкой СНВЭ-1.3.1/16-3 – методичный контроль чистоты и герметичности вакуумных компонентов и сочленений, плюс, предварительная вакуумная термообработка заготовок в вакуумном сушильном шкафу. Кроме того, экспериментальная работа показала, что наиболее частой причиной появления кислорода в атмосфере печи СНВЭ-1.3.1/16-3 является недобросовестность поставщиков газовых баллонов в вопросе контроля чистоты от кислорода газовых баллонов. В процессе выполнения работы контроль чистоты поставляемого газа производился каждый раз при замене баллона методом пробной ускоренной азотации бракованных заготовок.

### **3.6.2.6 Методика проведения РСНК**

Экспериментальная работа, наряду с литературными источниками [73], показали необходимость четкой отработки температурных режимов РСНК. Высокие градиенты температур на поверхности заготовок, возникающие при использовании высоких скоростей нагрева, ведут к возникновению высоких механических напряжений в стенках заготовок, что зачастую ведет к образованию расслоений и трещин. Очевидным фактом также является рост чувствительности к градиентам температур при увеличении габаритных размеров изделий. В результате экспериментов показано, что даже для самых крупногабаритных изделий (испытания проводились на пластинах с размерами Ш x Д x В: 140 мм x 140 мм x 10 мм) можно считать безопасной скорость подъема температуры в камере печи СНВЭ не ниже 50 град./час. Детальный анализ поведения образцов при проведении РСНК в печи СНВЭ-1.3.1/16-3 показал следующие закономерности:

- При размещении изделий их самые большие по площади поверхности необходимо, по возможности, размещать параллельно плоскости вольфрамовых нагревателей, что способствует снижению градиента температур по поверхности изделия;
- Наиболее опасным для целостности изделий является нагрев изделий, находящихся в печи СНВЭ-1.3.1/16-3, в интервале температур от 273 К до 553 К. Это связано с присутствием 2 критических точек на кривой нагрева. Первая точка это 293 К – температура кипения воды. Плавность нагрева при подходе к этой точке необходима для «мягкого» выхода воды, адсорбированной в порах заготовок. Вторая критическая точка это 633 К – усредненная температура начала интенсивной газификации органических веществ, входящих в технологическую связку. Плавность нагрева при подходе к этой точке необходима для «мягкого» выхода легко возгорающихся углеводородов и продуктов их деструкции. Как вода, так и углеводороды, находящиеся в теле изделия при недостаточно плавном режиме нагрева, могут привести к короблению и даже разрушению деталей с большими габаритными размерами. Невысокие скорости нагрева в данном диапазоне температур рационально сочетать с поддержанием в камере печи форвакуума, что позволяет максимально эффективно удалять газообразные продукты из пор изделий.
- Менее опасным для целостности изделий оказался нагрев в интервале температур от 653 К до 1443 К. Скорость нагрева даже для крупногабаритных изделий можно увеличить до 60 град./час и выше. В этом интервале температур на кривой нагрева присутствует только одна критическая точка 1443 К – это температура начала реакционного спекания. При подходе к этой точке желательно снизить скорость нагрева до 50 град./час и ниже с целью избежать цепного механизма РСНК начинающегося после 1443 К.
- В интервале температур от 1443 К до 1673 К скорость нагрева становится основным методом регуляции процесса РСНК, поэтому ее необходимо постоянно менять по модулю и знаку в зависимости от текущего расхода азота. В результате проведенной модернизации печи СНВЭ-1.3.1/16-3, интегрированный в систему управления автоматизированный клапан подачи азота подает фиксированную массу азота в герметизированную камеру печи по мере расходования газа. При этом дозирование массы азота поступающего за каждый такой такт закачки достигается при помощи постоянства давления газа и неизменяемого объема камеры печи. В соответствии с разработанным в процессе модернизации печи алгоритмом управления мощностью печи (см. Приложение 1), программно-логический контроллер



«Протар» 100 снимает с постоянной частотой показания уменьшающегося в камере давления азота с аналогового датчика давления HoneyWell, фиксируя, таким образом, расход азота в камере. Данные по расходу азота сверяются с допустимым значением для данной массы изделий в камере и, в соответствии с результатом сравнения, контроллер либо увеличивает, либо уменьшает скорость нагрева в камере печи.

В результате проведения не менее 21 циклов РСНК в печи СНВЭ-1.3.1/16-3 с одновременным проведением механических испытаний и анализа химических свойств азотированных образцов, полученных методом трехмерного синтеза удалось выработать достаточно универсальный режим для проведения этого процесса в печи СНВЭ-1.3.1/16-3 (см. Рис. 3.13, 3.45)

Из сказанного выше следует, что для обеспечения полноты прохождения РСНК необходимо обеспечить транспорт азота к месту его химического взаимодействия с кремнием изделий, при необходимой температуре в камере печи. Расход азота надо прецизионно поддерживать в диапазоне номинального значения, который вычисляется пропорционально массе загруженного кремния. Отклонение расхода азота при РСНК от номинального в большую сторону приводит к перегреву реакционной массы кремния, отклонение в меньшую от номинала сторону приводит к замедлению, а затем и к прекращению реакции. В настоящей работе эта задача решена путем оптимизации процесса РСНК для его проведения в печи СНВЭ-1.3.1/16-3. Найденный во время работы температурный и газовый режимы азотирования удалось автоматизировать, что существенным образом повысило качество получаемых керамических изделий и улучшило условия труда оператора.

**Методика проведения РСНК.** При выполнении реакционного спекания образцов, полученных методами ГЛК или трехмерного моделирования процесс вакуумирования изделий и их реакционного спекания проводятся по одноэтапной схеме: образцы помещаются в печь СНВЭ-1.3.1/16-3, в которой их нагревают в среде форвакуума до температуры 593...633 К, после чего, не охлаждая печи, напускают баллонный азот и нагревают печь до 1443 К, для начала химической реакции поликристаллического кремния заготовки с поступающим из баллона особо чистого азота.

Скорость нагрева при вакуумировании заготовок не должна превышать величины 50 град./час. После достижения температуры в печи 633 К необходимо выдержать температурную полку – основное назначение которой – снижение градиентов температур внутри полезной нагрузки перед закачкой азота. В конце температурной полки 633 К необходимо, предварительно перекрыв ручные вентили, соединяющие форвакуумные насосы с камерой печи, выключить насосы и произвести закачку азота в камеру печи. Первую закачку азота из баллона в камеру печи СНВЭ-1.3.1/16-3 производят через ручной вентиль, при этом с помощью редуктора на выходе из баллона предварительно настраивается давление 0,2 МПа, а затем производят напуск газа в камеру с избыточным давлением не более 0,12 МПа (с учетом расширения азота при его нагреве до 1443 К). Последующие заправки осуществляются автоматически после начала реакции между кремнием и азотом через отдельный электромагнитный клапан, с функциями включения подачи газа при падении избыточного давления в камере печи СНВЭ-1.3.1/16-3 до 0,1 МПа. и выключении при подъеме избыточного давления до 0,15 МПа.

При подъеме температуры в камере печи с 633 до 1443 К следует поддерживать постоянной скоростью нагрева, величина которой не должна превышать 90 град./час. После подъема температуры в печи до 1443 К в печи начинается экзотермическая реакция кремния отформованных заготовок с баллонным азотом, поэтому скорость подъема температуры снижают в среднем до 24 град./час. Автоматический клапан подачи азота поддерживает давление азота в безопасных пределах, при этом оператор печи должен отслеживать временные интервалы между закачками азота (включениями клапана). Интервал между включениями менее 2 минут (повышенный расход азота) свидетельствует о чрезмерной интенсификации процесса. В этот момент экзотермическая реакция между кремнием и азотом в объеме изделия с низкой теплопроводностью приводит к возникновению очагов с температурой превышающей 1693 К (температура плавления кремния), что и приводит к капиллярному выходу капель кремния, «вытапливанию» (см. п.3.7.4). В случае появления эффекта быстрого потребления азота оператор должен вручную снизить скорость роста температуры в камере печи, переведя программно-логический контроллер печи СНВЭ в режим «Ручной». В случае увеличения интервалов между срабатывания клапана подачи азота до 5 минут оператор должен вручную увеличить скорость роста температуры в камере печи, переведя программно-логический контроллер печи СНВЭ в режим «Ручной».

При достижении температуры в печи 1673 К оператор должен визуально зафиксировать процесс конца потребления печью азота (расход газа  $0,05\text{м}^3/\text{час}$ ), после чего нагреватели печи обесточивают и ждут ее полного охлаждения.

#### 4 Проверка эксплуатационных свойств разработанных материалов

Для проверки были проведены исследования функционирования разработанной керамики в различных типах ЭРД. Работы проводились совместно со специалистами каф.208 МАИ и НИИПМЭ МАИ.

В первую очередь было проверено функционирование модели стационарного плазменного двигателя (СПД)[123]. В СПД ионизация и ускорение рабочего тела осуществляются в разряде, горящем в продольном электрическом ( $E_z$ ) и поперечном магнитном ( $B_r$ ) полях. Традиционный СПД (Рис. 4.1) содержит анод-газораспределитель 1, расположенный внутри диэлектрической разрядной камеры (РК) кольцевой формы (ускорительного канала) 2, катод-компенсатор (К-К) 5 и магнитную систему с катушками намагничивания 4 и магнитопроводом 3. В разрядной камере двигателя реализуется преимущественно радиальное магнитное поле с индукцией  $B_r$ , достигающей в максимуме  $(1-5) \cdot 10^{-2}$  Тл. Это позволяет обеспечить так называемую «замагниченность» электронов (удержание их от прямого выпадения на анод). Разрядное напряжение, прикладываемое между катодом и анодом, создает в РК электрическое поле, ускоряющее ионы преимущественно параллельно оси двигателя. Напряженность электрического поля может достигать  $20 \cdot 10^3$  В/м и более.

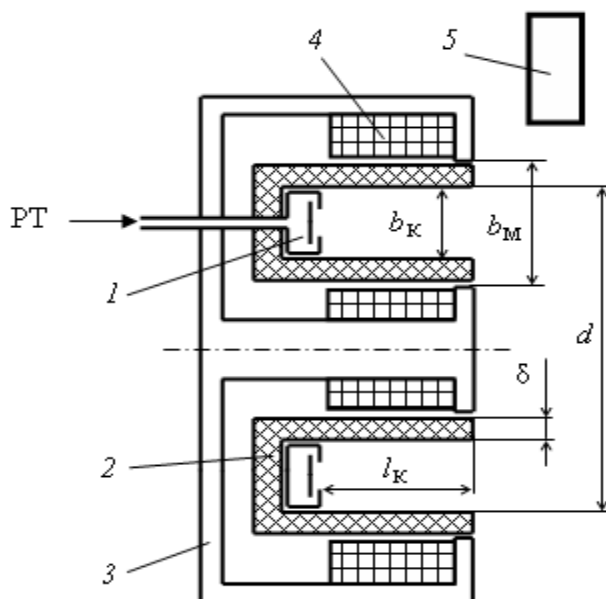


Рис. 4.1. Схема СПД[123]

Керамическая камера является «основным» элементом, определяющим рабочий процесс в СПД и тем самым характеристики двигателя. От процессов взаимодействия заряженных частиц с материалом стенок зависит эффективность – к.п.д. двигателя и его ресурс. Традиционно камеры СПД изготавливаются из керамических композиций на основе нитрида бора. Это достаточно трудоемкий и длительный процесс, имеющий ограничения по габаритным размерам заготовок и соответственно размеров моделей двигателей.

Исследования проводились на модели мощностью 300-500 Вт. Ее особенностью являлось то, что ускорительный канал (см. Рис.4.2)

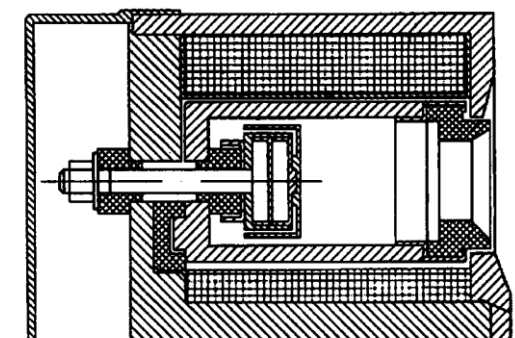


Рис. 4.2. Фото и конструктивная схема модели СПД [123]

был выполнен из электропроводящей секции с керамическими кольцами на выходе. Это позволило легко с достаточно большой точностью изготовить керамические части канала. Результаты сравнительных испытаний двигателя с выходными кольцами из керамики БГП-10 и новой керамики в диапазоне расходов  $\dot{m}_a \approx 1 \dots 1,6 \text{ мг/с}$  и разрядных напряжениях  $U_p = (160 \dots 320) \text{ В}$  показали, что при использовании новой керамики имеет место повышение уровня интегральных характеристик (см., например, Рис. 4.3). При этом измерения распределения ионного тока в струе на расстоянии 500 мм показали, что не происходит существенного повышения фокусировки ионного потока при переходе на новую керамику. Исходя из этого, можно предположить, что причиной повышения эффективности работы двигателя является уменьшение энергетических затрат на организацию рабочего процесса.

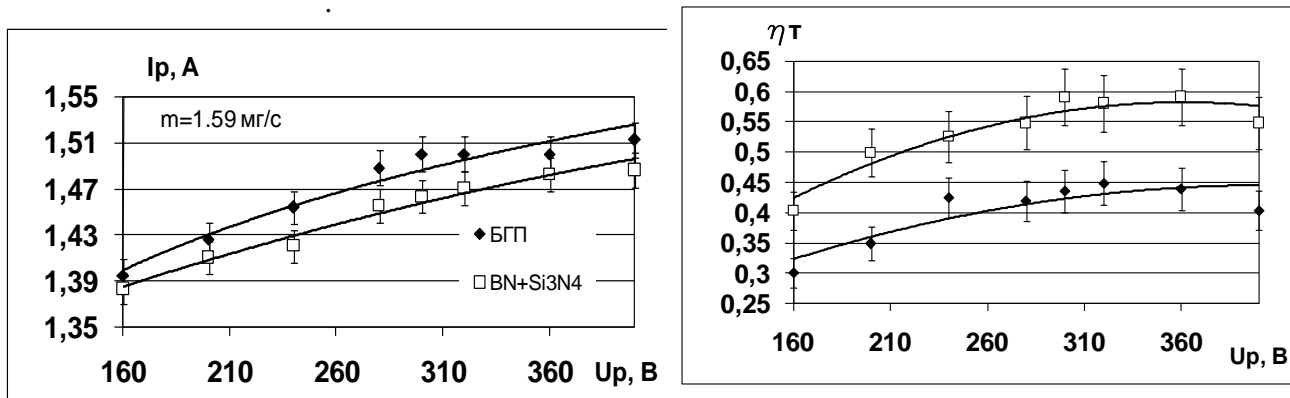


Рис. 4.3. Параметры модели СПД с кольцами из различных керамик [123]

Для оценки стойкости к ионному распылению новой керамики проводились испытания с кольцами из новой керамики в выходной части разрядной камеры. Двигатель работал при токе 1,3А и напряжении 280 В. Испытания проводились в условиях «чистого» вакуума на стенде, с криогенными средствами откачки. Время работы двигателя составляло 50 часов. Фото модели после испытаний представлено на Рис. 4.4.



Рис. 4.4. Фото модели модели СПД после длительных испытаний[123]

«Износ» керамического изолятора в результате ионного распыления измерялся оптическим методом. Измерения проводились в шести сечениях и данные усреднялись. Результаты измерений представлены на Рис. 4.5

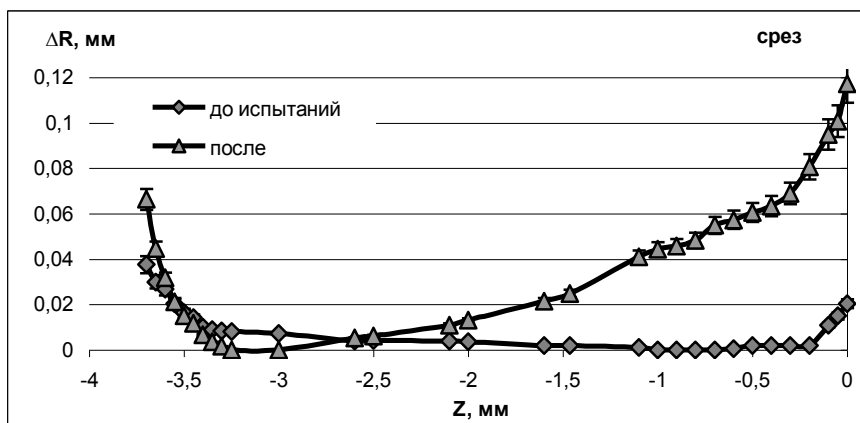


Рис. 4.5. Профиль внутреннего керамического кольца до и после 50-ти часовых испытаний (осреднение по шести сечениям) [123]

«Износ» керамики в выходном сечении двигателя составил в среднем 0,1мм. Для сравнения можно провести результаты испытаний двигателя данного двигателя с керамическими кольцами из БПП-10 в аналогичных условиях работы. За 50 часов износ изолятора данного двигателя составил 0,15...0,22 мм. Результаты взвешивания колец показали, что уменьшение массы внутреннего кольца составило 1,25%, наружного – 2%, что хорошо согласуется с измерениями профиля поверхности. По результатам данных испытаний можно констатировать, что применение новой керамики способно потенциально повысить время разрушения РК не менее, чем в 1,2 раза и, соответственно, время безотказной работы данной модели СПД.

Таким образом, результаты данных испытаний показывают, что возможно использование разработанной керамики в лабораторных моделях двигателя. При этом их характеристики превышают их аналоги у двигателей с традиционной керамикой. Применение новых керамических композиций вместо традиционного БПП-10 способно кроме того повысить время разрушения РК, а возможность изготовления относительно узких колец расширяет круг потенциальных материалов при снижении требований к их конструкционной прочности.

Вторым типом ЭРД на котором, проводилось пробирование новой керамики являлся высокочастотный ионный двигатель (ВЧИД)[6]. Фотография ВЧИД представлена на рисунке 4.6 б, а его принципиальная схема на рисунке 4.6 а. Разрядная камера (РК), в которой происходит ионизация ксенона, традиционно изготавливается из радиопрозрачных материалов – например кварца или алунда. Индуктор, расположенный, как правило, на наружной поверхности РК запитан переменным током от ВЧ- генератора с частотой от 0,5 МГц и выше – до десятков мегагерц, наводит в объеме разрядной камеры осевое магнитное поле, производная по времени которого в силу законов Максвелла создается вихревое электрическое поле. Это вихревое поле вращается вокруг оси симметрии индуктора, ускоряет или замедляет свободные электроны. Электроны получают из внешнего ВЧ-поля энергию, необходимую для ионизации газа. ВЧ-разряд создает плотную, неравновесную плазму, которая служит источником ионов. Плотность плазмы зависит от введенной мощности разряда и достигает величины порядка  $10^{17}$  ионов на  $\text{м}^3$ . Потребная мощность ВЧ-генератора, отдаваемая в плазму, определяется затратами на получение необходимого ионного тока при заданном расходе рабочего тела или давлении в разрядной камере. Ионы ускоряются перфорированными электродами ионно-оптической системы (ИОС), формирующий пучок ионов, создающий тягу. На выходе из ИОС установлен нейтрализатор, компенсирующий электрический заряд пучка.

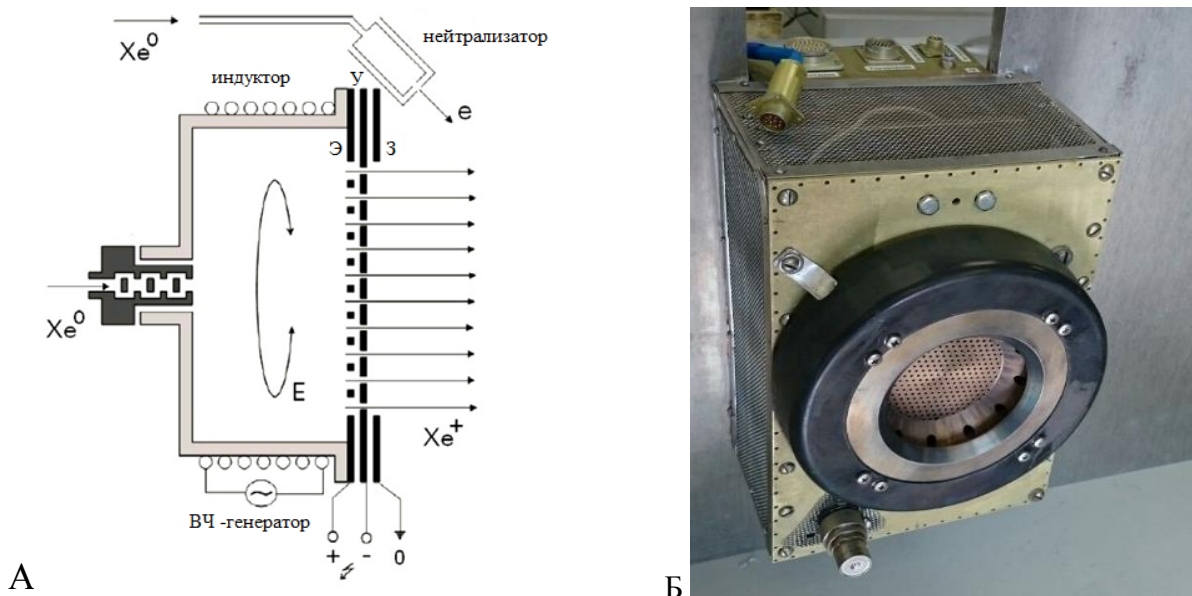


Рис. 4.6. Макет ВЧИД [6]

Для проведения исследований возможности замены материала стенок газоразрядной камеры были отобраны как традиционные для ВЧИД материалы: кварцевое стекло и окись алюминия (корунд марки ВК-100-2), так и новые, полученные в рамках данной работы по технологии ГЛК с последующим РСНК – на основе нитрида кремния и керамического композита, содержащего равные доли корунда и нитрида кремния –  $50\% \text{Si}_3\text{N}_4 + 50\% \text{Al}_2\text{O}_3$ . Общий вид камер, использованных в экспериментах, представлен на рисунке 4.7.



Рис. 4.7. Исследуемые РК: а) нитрид кремния и композит  $Al_2O_3 - Si_3N_4$ ; б) корунд ВК-100-2

Исследование материалов РК проводилось с использованием лабораторной модели двигателя с диаметром пучка 100 мм ВЧИД-10 (см. Рис. 4.8).

По результатам предварительных испытаний, было принято целесообразным исследовать интегральные характеристики лабораторной модели ВЧИД-10 преимущественно при фиксированной частоте 1,8 МГц.

После экспериментальной обработки всех камер, было проведено их сравнение по извлечению из них ионных токов. не было. С учетом погрешности измерений можно утверждать, что зависимости мало отличаются друг от друга.



Рис. 4.8. Фото ВЧИД-10: а) без кожуха; б) с защитным кожухом

На рисунке 4.9 показаны значения зависимости ионного тока от расхода для всех четырех камер вместе, полученные при мощности 100 Вт. Характер кривых не изменился: также наблюдался рост ионного тока при увеличении расхода и выход на насыщение после определенной величины. Никаких существенных отклонений выявлено. Видимое отличие величины ионного тока при малых расходах может быть объяснено как погрешностью эксперимента, так и несовершенством конструкции лабораторной модели и согласующего устройства. Тем не менее, очевидно, что изменение материала камеры никаким образом не сказывается на величине вытягиваемого ионного тока, что и было ожидаемо. Все материалы, используемые в эксперименте, пригодны для изготовления разрядных камер высокочастотных двигателей и источников ионов.

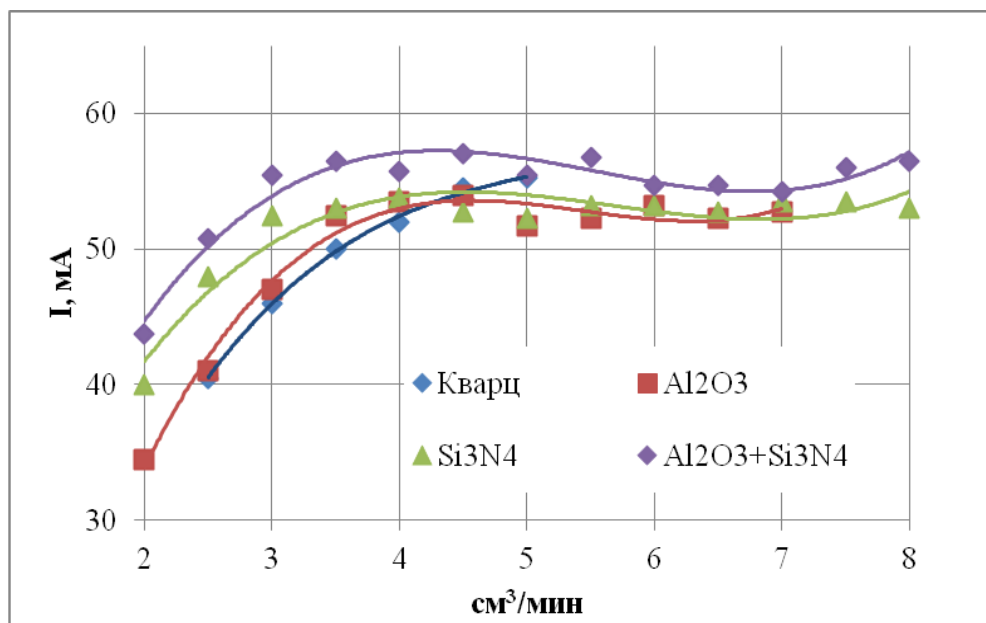


Рис. 4.9. Значение ионного тока для разрядных камер из разной керамики (мощность 100 Вт, частота 1.8 МГц) [6]

Разработанная технология позволяла легко изготавливать не только цилиндрические камеры но и конической и полусферической формы. На рисунке 4.10 показана сферическая камера.

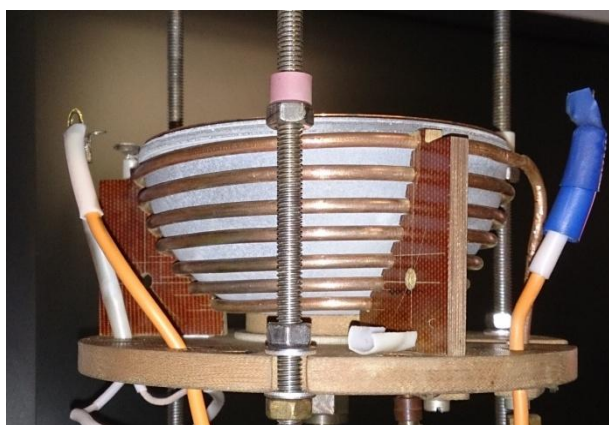


Рис. 4.10. Разрядная камера ВЧ ИД сферической формы

На рисунке 4.11 показана коническая камера после 8 часов эксплуатации в составе лабораторной модели. Высота конуса составила 4.5 см, угол конусности 80°. Данные геометрические размеры в первую очередь были выбраны исходя из конструкции лабораторной модели ВЧ ИД, а также для обеспечения соответствия геометрических размеров двух разрядных камер.





Рис. 4.11. Коническая камера после 8 часов эксплуатации в составе лабораторной модели

В рамках данной работы также исследовались зависимости мощности ЭРД от расхода при постоянном ионном токе, на рисунках 4.12 и 4.13 данные зависимости показаны в координатах цена иона – коэффициент использования рабочего тела. При малом коэффициенте использования рабочего тела, характеристики двух керамик совпадают.

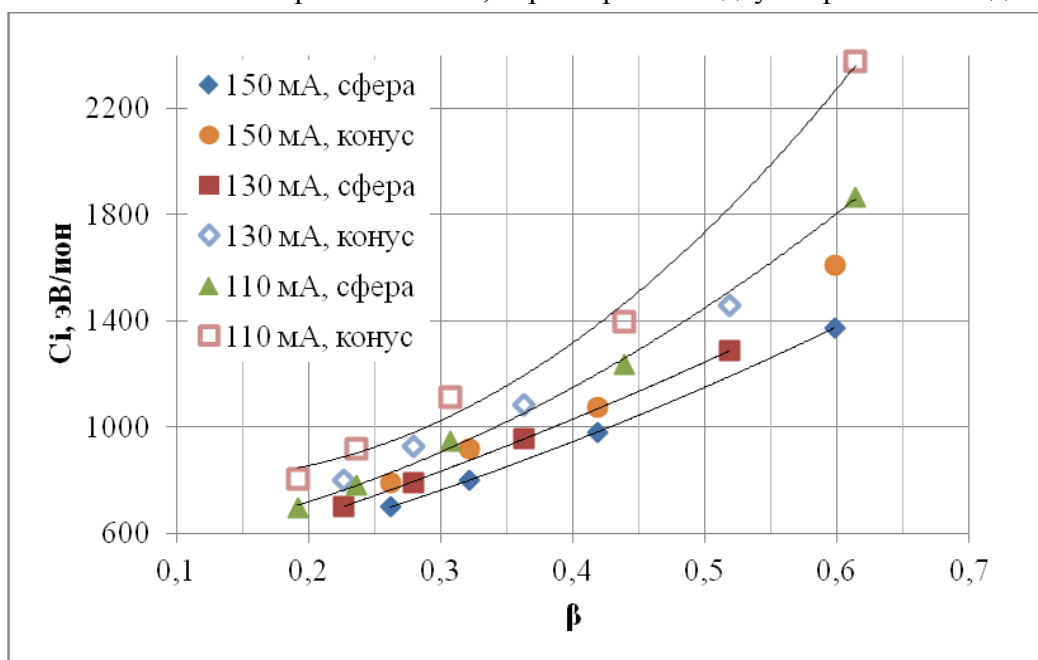


Рис. 4.12. Сравнение эффективности полусферической и конической камер при постоянном токе пучка.

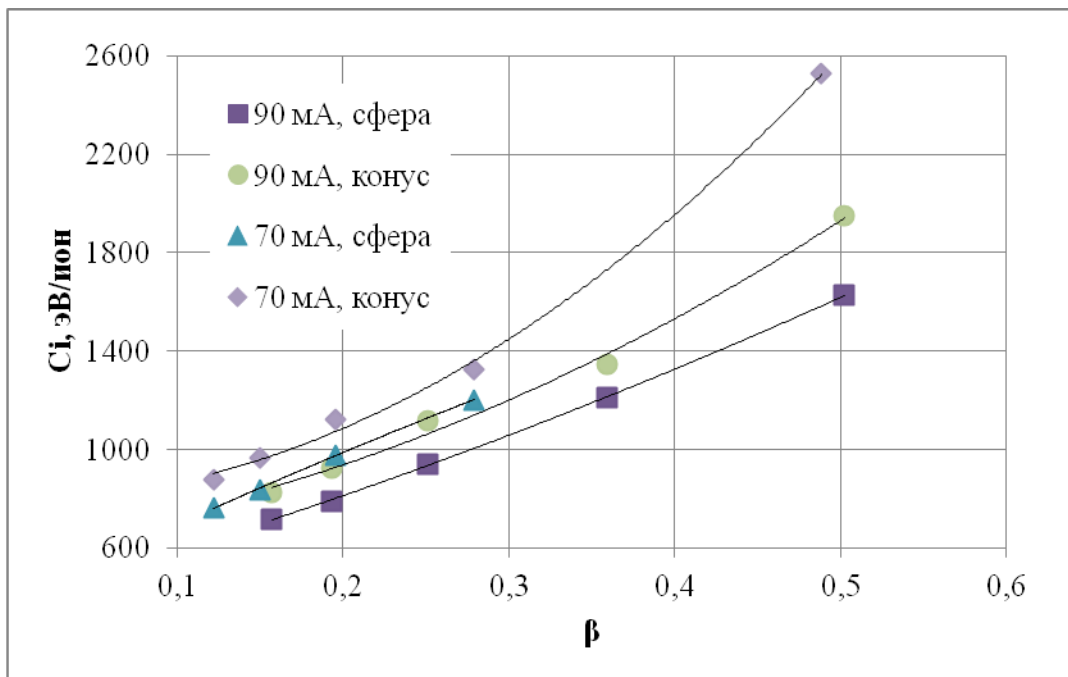


Рис. 4.13. Сравнение эффективности полусферической и конической камер при постоянном токе пучка.

Сравнение полусферической и конической разрядной камеры показало их близкие характеристики в области малого коэффициента использования рабочего тела. При увеличении массового КПД эксперименты показывают рост цены иона для любой камеры, но для полусферической камеры этот рост оказывается минимальным по сравнению с остальными. Таким образом, сравнивая данную коническую разрядную камеру и данную полусферическую камеру можно говорить об одинаковых затратах на ионизацию для определенных режимов.

Помимо этого были изготовлены камеры для двигателей большего размера. В первую очередь для модели мощностью 1 кВт рис 4.14, работающей на смеси азота и кислорода, имитирующей атмосферу при полете по орбите на высотах порядка 200 км [124]. Данная смесь представляет собой радикалы кислорода и азота в пропорции 1:1 и является чрезвычайно агрессивной средой.

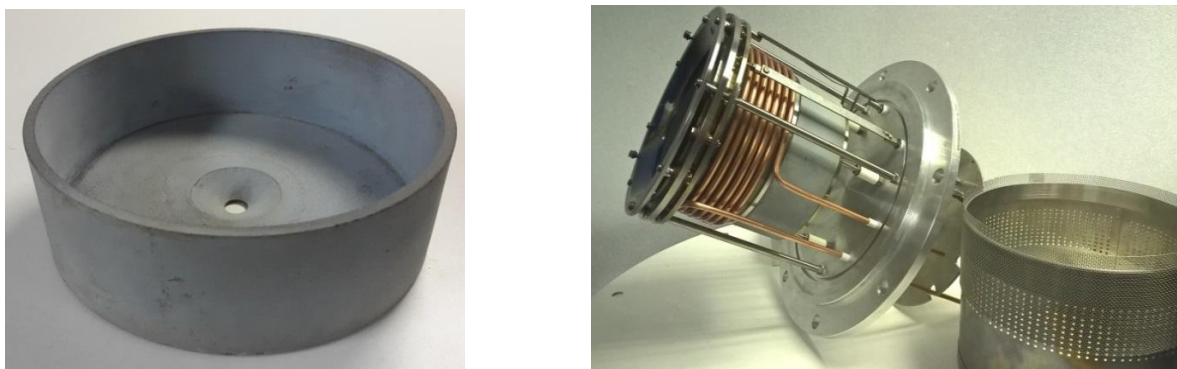


Рис. 4.14. Керамическая камера двигателя ВЧИД-15 и ее установка на двигателе, предназначенном для работы на радикалах кислорода и азота [124]

Камера керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  была получена по технологии трехмерного моделирования по методу наплавленного слоя с последующем РСНК. Камера успешно

прошла испытания и для нее были получены относительно высокие характеристики см Рис. 4.15.

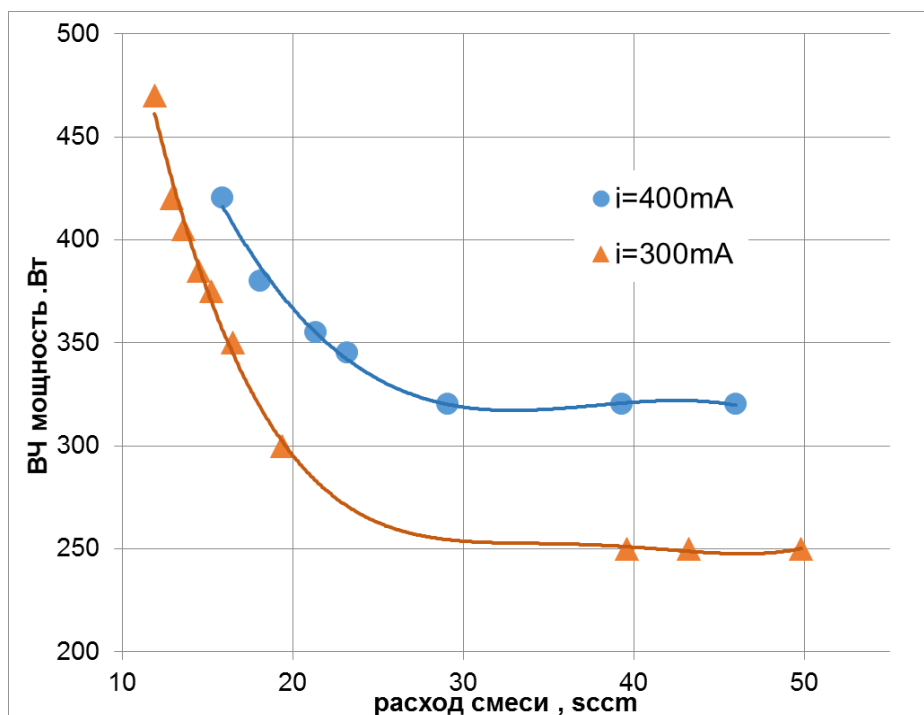


Рис. 4.15. Вольтамперные характеристики исследуемого ЭРД при работе на смеси азота и кислорода[124]

Вторая модель полусферической камеры была изготовлена в рамках ОКР по заказу ОКБ «Факел» из композиционной керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$  методом ГЛК с последующим РСНК (Рис. 4.16). ГРК и имела диаметр посадочного фланца 180 мм (внутренний диаметр 160 мм). Эта ГРК применялась для прототипа ВЧИД мощностью 2 кВт. Процесс изготовления партии из 6 ГРК (с учетом времени на изготовление технологической документации) занял 2 месяца. При изготовлении данной камеры были достигнуты равномерная толщина стенок с погрешностью 0,2 мм и высокая точность образующих поверхностей и посадочных размеров. При изготовлении аналогичной камеры из керамики на основе корунда ВК-100И так и не удалось полностью достичь заданной формы и точности посадочных поверхностей. Изготовление камеры с такими габаритными размерами из кварца оказалось невыполнимой в России задачей.

В НИИ ПМЭ МАИ были проведены сравнительные испытания интегральных характеристик лабораторной модели высокочастотного ионного двигателя (ВЧИД) с данной ГРК из композиционной керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$  с ГРК, изготовленной из алюмооксидной керамики ВК-100 И. В результате испытаний установлено, что при вводе в ГРК электромагнитной мощности на уровне (100...200) Вт на частоте 1 МГц не было выявлено различий в характеристиках двигателя.

Кроме того, ГРК из керамического композита на основе нитрида кремния в составе этой лабораторной модели успешно выдержала испытания на вибропрочность на режиме "Работа ступеней РН", проведенные ОКБ «Факел» в соответствии с ГОСТ В 24880-81, ГОСТ РВ 20.57.305-98, ГОСТ РВ 50674-94, ГОСТ В 22589-86.

На основании результатов этих испытаний можно сделать вывод о том, что диэлектрические и прочностные свойства керамического композита позволяют использовать его для изготовления газоразрядных камер ВЧИД для космических летательных аппаратов.



Рис. 4.16. Сферическая камеры ВЧ ИД-16 из керамики системы  $Al_2O_3 - Si_3N_4$

Таким образом, проведенные испытания продемонстрировали, что разработанная керамика на основе нитрида кремния, является качественным конструкционным материалом, стойким к ионно-плазменной эрозии, а разработанные технологические процессы позволяют обеспечить быстрое изготовления функциональных прототипов керамических деталей электроракетных двигателей, что подтверждает достижения поставленной задачи. При этом, возможности данного керамического материала можно менять варьируя соотношение наполнитель – матрица, на стадии составления шихты, а каждый из трех разработанных процессов, отличающихся друг от друга методом формовки заготовок, обладает своими индивидуальными возможностями и ограничениями, поэтому перед его использованием необходимо произвести оценку его применимости для конкретного изделия (партии изделий). Пример оценки возможности такого применения хорошо иллюстрирует Таблица 4.5, демонстрирующая возможность изготовления детали ЭРД (см. Рис.4.17) из керамики на основе нитрида кремния в зависимости от габаритных размеров и объемов производства.

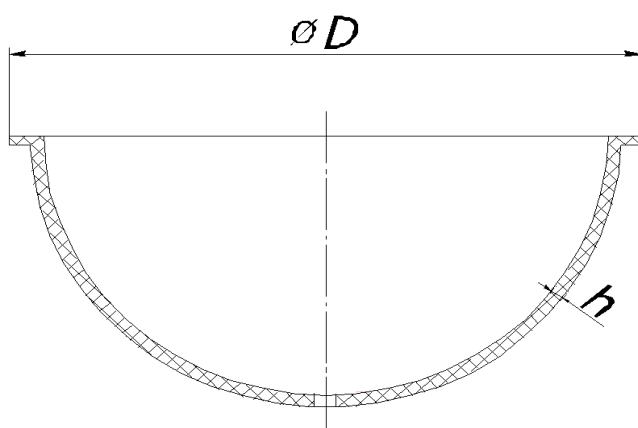


Рис. 4.17. Газоразрядная камера ВЧИД

Таблица 4-1. Оценка применимости различных методов формовки детали газоразрядной камеры ВЧИД из керамики на основе нитрида кремния.

Параметры сравнения	Горячее литье керамики	Трехмерное моделирование методом послойного наплавления (FDM)	Трехмерное моделирование методом впрыска связующего (Binder Jetting)
Максимальный диаметр D, мм	350	600	Более 600
При толщине стенки h, мм	12	8	8
Масштаб производства	Мелкая и крупная серия	Мелкая серия	Мелкая серия
Характерные особенности метода	Обеспечивает высокую точность и сложность формы, требует металлической формы для отливки, длительность технологического процесса не менее 180 часов (на партию)	Обеспечивает высокую точность и сложность формы, не требует металлической формы для отливки, длительность технологического процесса не менее 180 часов (на изделие)	Обеспечивает высокую точность и среднюю сложность формы, не требует металлической формы для отливки, длительность технологического процесса не менее 60 часов (на изделие)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено семейство композиционных керамических материалов с матрицей из нитрида кремния и дисперсными неорганическими наполнителями, Установлена возможность применения керамик системы BN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (с содержанием дисперсной фазы наполнителя до 90 вес. %) в качестве материала для изготовления деталей электроракетных двигателей.

2. Проведены исследования устойчивости полученного керамического материала к ионно-плазменному распылению, и показано что данная керамика не уступает по стойкости традиционно применяемым керамическим композитам типа БГП (BN+SiO<sub>2</sub>) и СБН (Сиалон+BN), применяемым при изготовлении современных ЭРД.

3. Выполнены исследования физических и электрофизических свойств керамических материалов системы BN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, показавшие, высокие диэлектрические свойства полученных материалов. Измеренная электрическая прочность для керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> выше 11 кВ/мм, диэлектрическая проницаемость не ниже 8.0, тангенс диэлектрических потерь не выше 10<sup>-4</sup>. Эти параметры не хуже, чем у алундовой керамики марки ВК92.

4. Проведены сравнительные испытания методов высокоточной формовки заготовок из разработанного материала, в результате которых рекомендовано формовать заготовки из шихт, содержащих порошок наполнителя и порошок поликристаллического кремния Кр00.

5. Отработаны приемы и технологические режимы получения заготовок деталей электроракетных двигателей по технологиям горячего литья керамики, трехмерного моделирования методами наплаваемого слоя и впрыска связующего.

6. Отработан метод реакционного спекания нитрида кремния как наиболее надежный и простой метод синтеза нитридных керамик, стойких к механическим нагрузкам и ионно-плазменному распылению. Отработаны технологические режимы РСНК, а также

разработана система автоматического управления процессом, что позволяет использовать этот метод при мелкосерийном производстве деталей ЭРД.

Произведена проверка эксплуатационных свойств разработанных материалов и технологии их получения, для чего изготовлены керамические детали (керамические разрядные камеры) для ряда экспериментальных стационарно-плазменных двигателей, а также газоразрядные камеры для высокочастотных ионно-плазменных двигателей. Испытания керамических деталей в конструкциях электроракетных двигателей в условиях моделирующих эксплуатацию в космосе, показали высокую перспективность применения разработанных материалов для двигателей космических аппаратов. В частности, использование керамики  $Al_2O_3 - Si_3N_4$  в качестве материала для газоразрядной камеры высокочастотного ионного двигателя вместо применявшейся до этого алундовой керамики на основе  $Al_2O_3$  (ВК92) при отсутствии снижения электрофизических свойств существенно снижает временные затраты на изготовление этой детали и значительно повышает точность геометрических размеров без дополнительной механической обработки.

*Результаты диссертационного исследования использованы при выполнении работ по проекту Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Соглашение № 14.577.21.0171 (уникальный идентификатор RFMEFI57715X0171).*

## **Список сокращений и условных обозначений**

БГП – нитрид бора на силикатной связке (боросил) горячепрессованный – керамический материал  
ВЧИД – высокочастотный ионный двигатель  
ГЛК – горячее литье керамики  
ГП – технология горячего прессования  
ДУ – двигательная установка  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
ДЭС – двойной электрический слой  
ИД – ионный двигатель  
КА – космический аппарат  
ММВС – метод моделирования впрыском связующего  
ПАВ – поверхностно-активное вещество  
ПЭПА – полиэтиленполиамин  
РСНК – реакционно-связанный нитрид кремния  
РС – реакционное спекание  
РК – разрядная камера  
РФА – рентгенофазовый анализ  
СОМВС – стенд отработки метода впрыска связующего  
СНПЧ – система непрерывной подачи чернил  
СПД – стационарный плазменный двигатель  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТЭТА – тетраэтиленпентамин  
УЗ – ультразвук  
ЧПУ – числовое программное управление  
ШВП – шарико-винтовая пара  
ЭОС – метод электронной оже-спектроскопии  
ЭРД – электроракетный двигатель  
САД – Computer-Aided Design (англ.) – система автоматизированного проектирования  
САМ – Computer-Aided Manufacturing (англ.) – система автоматизированной технологической подготовки производства  
FDM — Fused deposition modeling (англ.) – моделирование методом послойного наплавления

### Список литературы

1. Ситников С.А., Фетисов Г.П., Ломазов Г.В. Разработка технологии получения композиционных керамических материалов на основе нитрида кремния // Вестник Московского авиационного института. 2010. Т. 17. №2. С. 20.
2. Фетисов Г.П., Тазетдинов Р.Г. Опыт разработки технологии изделий из реакционно-связанного нитрида кремния // Технология металлов. – 1999 г. №1. С. 15.
3. Петров Л. М., Ситников С. А. Керамика нитрид бора — нитрид кремния — материал стенок кольцевой камеры ускорителя плазмы при низкотемпературной активации поверхности // Технология металлов. 2008. №8. С. 30- 33.
4. Ситников С.А., Фетисов Г.П., Ломазов Г.В. Использование композиционных керамических материалов на основе нитрида кремния в бытовых когенерационных установках // Технология металлов. 2011. №12. С. 49 – 53.
5. Хартов С.А., Балашов В.В., Ситников С.А. и др. Выбор конструкционных материалов для высокочастотных ионных двигателей // Труды МАИ. 2013 г. №63. [Электронный ресурс]. URL: <http://trudymai.ru>
6. Исследование характеристик высокочастотного ионного двигателя при использовании различных материалов газоразрядной камеры /Вебер А.В., Нигматзянов В.В., Ситников С.А., Хартов С.А.// Тезисы докладов 11-й Международной конференции «Авиация и космонавтика – 2012» (Москва, 15-17 ноября 2012) – М: 2012. с. 209
7. Рабинский Л.Н., Ситников С.А., Хартов С.А. Создание действующих прототипов керамических газоразрядных камер высокочастотных ионных двигателей, стойких к ионно-плазменному распылению методом послойного моделирования // Тезисы докладов V

международного научного семинара «Динамическое деформирование и контактное взаимодействие тонкостенных конструкций при воздействии полей различной физической природы». (Москва, 17-19 октября 2016 г) – М: Изд-во: ООО "ТР-принт", 2016. С. 159-160. (183 с.)

8. Фетисов Г.П., Шавокшин Н.А., Ситников С.А. Увеличение высокотемпературной окислительной стойкости керамических изделий из нитрида кремния Г.П. Фетисов // Материалы XVII Международного симпозиума "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред" им. А.Г.Горшкова. (Ярополец, 14 – 18 февраля 2011). М: 2011. С. 62 – 64 (190с.).

9. Тазетдинов Р.Г., Прокофьев М.В., Ситников С.А.. «Поиск новых керамических материалов с высокой устойчивостью к ионно-плазменной эрозии // Тезисы докладов межотраслевой научно-практической конференции «Проблемы создания новых материалов для авиационно-космической отрасли в XXI веке» (Москва, 25 – 26 июня 2002). М: 2002. С.117 (124 с.).

10. Суворов А.Л., Графутин В.И., Залужный А.А. и др. О возможности синергетического подхода к рассмотрению эволюции свойств материалов, используемых в ядерном материаловедении. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2002. №1. С.8-11.

11. Суворов А.Л., Графутин В.И., Залужный А.А. и др. Синергетический подход к проблеме окисления технически важных материалов атомной техники. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2002. №1. С.40-42.

12. Тонкая техническая керамика. / Под ред. Янагида Х. / Япония, 1982: Пер. с японск. М.: Металлургия, 1986. 279 с.

13. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техника, 1987. Стр.78.

14. Аснович Э.З., Калганова В.А. Высоконагревостойкая электрическая изоляция. М.: Энергоатомиздат, 1988. 264 с.

15. Погодин В.А., (...), Ситников С.А., Соляев Ю.О. Исследование пористой керамики на основе нитрида кремния, полученной с использованием технологии трехмерной печати // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 33-37

16. Poliakov P.O., Soliyayev Y.O., Sitnikov S.A., et al. Numerical modeling of residual thermal stresses in Si3N4 based high-porous fibrous ceramics // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. V. 111. No 2. p. 319-330.

17. Ripetsky A., Sitnikov S., Rabinskiy L., et al. Fabrication of porous silicon nitride ceramics using binder jetting technology // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. p. 1-6.

18. Рабинский Л.Н., Ситников С.А., Соляев Ю.О. Сравнительная оценка и выбор варианта решения задачи по разработке технологии изготовления образцов и элементов конструкций из композиционной нитридокремневой керамики // Материалы XXII Международного симпозиума "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред" им. А.Г.Горшкова. (Вятчи, 15 – 19 февраля 2016). Том 2.. М: Изд-во: ООО "ТР-принт", 2016. С.108 – 109 (226 с.).

19. Хейч Д. Р. и др. Огнеупоры для космоса: Справочник. Пер с англ. / Под ред. Орловского Я.И. М.: Металлургия, 1967.



20. Антропов Н.Н., Дьяконов Г.А., Покрышкин А.И. и др. Импульсные плазменные двигатели в системах управления космических аппаратов // Прикладная физика. 2002. № 1.
21. Горшков А.С., Муравьев В.А., Шагайда А.А. Холловские и ионные плазменные двигатели для космических аппаратов. / Под ред. Академика РАН Коротева А.С. М.: Машиностроение, 2008. С. 42-55.
22. Михеев С.Ю., Шорохов В.В., Шкарбан И.И. Исследование массового состава частиц распыления с поверхности диэлектриков ионами ксенона // Сб.: Генераторы плазмы и источники заряженных частиц. М.: МАИ, 1983 г.
23. Семенов А.А. Распыление керамик и керамических композитов потоками ионов низких энергий: дис. ... канд. техн. наук: 05.07.05: защищена 5.10.2015: утв. 20.04.2016. М., 2015. 103 с. Библиогр.: С. 96–103.
24. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
25. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, 400 с.
26. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 318 с.
27. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М. Metallurgia, 1985. 344 с.
28. Плешивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968.
29. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Пер. с англ. / Под ред. Р.Бериша. М.: Мир, 1984.
30. Плешивцев Н.В., Бажин А.И. Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. 392 с.
31. Балашов В.В., Соловьев О.Б., Шкарбан И.И. Особенности экспериментального исследования распыления керамик квазинейтральными атомарными потоками // Сб. трудов каф. 204 МАИ: Энерго и массообмен между потоками газов и поверхностями. М.: МАИ, 1976 г.
32. Kim V., Kozlov V., Skrylnikov A., (...). Investigation of operation and characteristics of small SPT with discharge chambers walls made of different ceramics // AIAA JPC-2003 Proceeding of Joint Propulsion Conference, Huntsville. 2003.
33. Приходько Л.И. Высокотемпературные электроизоляционные материалы на основе нитридов бора и алюминия. Диэлектрики // Межведомственный научный сборник. Киев: Издательство киевского университета, 1971. № 1. С. 118-121.
34. Фесенко В.В. Термодинамические свойства и поведение нитрида бора при высоких температурах // Порошковая металлургия. 1961. № 4. С. 80-85.
35. Гаршин А.П., Тропянов В.М., Лагунов Ю.В. Абразивные материалы. Л.: Машиностроение, 1983. 232 с.
36. Андреева Т.В., Казаков В.К., Рогозинская А.А. Физические свойства электроизоляционных материалов на основе нитридов бора и кремния // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 1. С. 54-57.

37. Дубовик Т.В., Андреева Т.В. Свойства высокотемпературных электроизоляционных материалов. Межведомственный научный сборник // Межведомственный научный сборник. Киев: Издательство киевского университета, 1971. № 1. С. 82—86.
38. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В.Корицкого, В.В.Пасынкова, Б.М.Тареева. Л.: Энергоатомиздат, 1987. Т 2. 464 с.
39. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.
40. Самсонов Г.В., О.П.Кулик, В.С.Полищук. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наукова думка, 1978. С. 243.
41. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
42. Krstic Z., Krstic V.D. Silicon nitride: the engineering material of the future // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. I. 2. P. 535–552.
43. Смолина Т.С. Нитрид кремния и его свойства // Электротехническая промышленность. Серия Электротехнические материалы. 1975. № 6(59). С. 28-30.
44. Бендовский Е. Б. Керамические изделия различного назначения из нитрида кремния // Стекло и керамика. 2014. № 4.
45. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе // Металлургия. 1984. 136 с.
46. Grün R. The crystal structure of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: structural and stability considerations between  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Acta Cryst. 1979. V. B35. P. 800-804.
47. Русанова Л.Н. и др. // Порошковая металлургия. 1973. №5, 12. С. 137-138, 52.
48. Краснопутский Ю.К., Пархоменко В.Д. и др. // Нитриды: методы получения, свойства и области применения. Рига: Знание, 1984. С. 97-98.
49. Riley F. Silicon Nitride and Related Materials // J Am Ceram Soc. 2000. V. 83. P. 45-65.
50. Wills R. R. Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Ceramics: Processing and Engineering Properties // Ceramic and Engineering Science Proceedings. 2008. V. 1. I. 7-8. P. 398-404.
51. Shimizu T., Takama K., Enokishima H., (...). Silicon Nitride Turbocharger Rotor for High Performance Automotive Engines // SAE Technical Paper 900656. 1990.
52. Ziegler G., Heinrich J., Wötting G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride // J Mater Sci. 1987. V. 22. P. 3041-3086.
53. Li, X., Zhang, L., Yin, X. Effect of chemical vapor infiltration of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the mechanical and dielectric properties of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic fabricated by a technique combining 3-D printing and pressureless sintering // Scripta Materialia. 2012. V. 67. N. 4. P. 380–383.
54. Duan, W., Yin, X., Cao, F., et al. Absorption properties of twinned SiC nanowires reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites fabricated by 3d-printing // Materials Letters. 2015. V. 159. P. 257–260.
55. Грибовский П. О. Горячее литье керамических изделий. М.: Госэнергоиздат, 1961.
56. Грибовский. П.О. Керамические твердые схемы. М.: Энергия, 1971. 448 с.
57. Моделирование методом послойного наплавления (FDM). URL:  
[http://3dtoday.ru/wiki/FDM\\_print/](http://3dtoday.ru/wiki/FDM_print/)
58. Liu S., Ye, F., Liu, L., et al. Feasibility of preparing of silicon nitride ceramics components by aqueous tape casting in combination with laminated object manufacturing // Materials & Design. 2015. V. 66. P. 331–335.
59. Liu H. C., Lee S., Kang S. et al. RP of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> burner arrays via assembly mould SDM // Rapid Prototyping Journal. 2004. V. 10. №4. P. 239-246.

60. Iyer S., McIntosh J., Bandyopadhyay A. et al. Microstructural characterization and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formed by fused deposition of ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008. V. 5. № 2. P. 127-137.
61. Cappi B., Özkol E., Ebert J., et al. Direct inkjet printing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Characterization of ink, green bodies and microstructure // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. V. 28. № 13. P. 2625-2628.
62. Cappi B., Ebert J., Telle R. Rheological properties of aqueous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and MoSi<sub>2</sub> suspensions tailor-made for direct inkjet printing // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. V. 94. № 1. P. 111–116.
63. Rodrigues S. J., Chartoff R. P., Klosterman D. A., et al. (2000). Solid Freeform Fabrication of Functional Silicon Nitride Ceramics By Laminated Object Manufacturing // *Proceedings of the SFF Symposium*. Texas. 2000. 1–8.
64. Zhong-Zhou Yi, Zhi-Peng Xie, Jing-Tao Ma, et al. Study on gelcasting of silicon nitride-bonded silicon carbide refractories // *Materials Letters*. 2002. V. 56. №. 6. P. 895-900. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00633-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00633-X)
65. Li X., Zhang L., Yin X. Microstructure and mechanical properties of three porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics fabricated by different techniques // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. V. 549. P. 43–49.
66. Gibson I., Rosen D., Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies. 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing* // Springer. 2013. P. 499.
67. Патент Германии № DE19939616C5 от 20.08.1998. Bai Y., Wagner G., Williams C. B. Apparatus and method for generative manufacture of a three-dimensional object. Effect of Bimodal Powder Mixture on Powder Packing Density and Sintered Density in Binder Jetting of Metals // *In 2015 Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*. 2015. P. 62.
68. Shrestha S., Manogharan G. Optimization of Binder Jetting Using Taguchi Method // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2017. P. 1–7. <http://doi.org/10.1007/s11837-016-2231-4>
69. Chen H., Chen H., Zhao Y.F., et al. Process parameters optimization for improving surface quality and manufacturing accuracy of binder jetting additive manufacturing process // *Rapid Prototyping Journal*. 2016. V. 22. № 3. P. 527-538.
70. Gonzalez J.A., Mireles J., Lin Y., et al. Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology // *Ceramics International*. 2016. V. 42. №. 9. P. 10559-10564.
71. Farzadi A., Solati-Hashjin M., Asadi-Eydivand M., et al. Effect of layer thickness and printing orientation on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous samples for bone tissue engineering // *PloS one*. V. 9. №. 9. P. e108252.
72. Open source 3DP 3D printer Plan B. URL: <http://ytec3d.com/plan-b/>
73. Гузман И.Я., Пурусова Т.Н., Крысина В.Г. Методы получения, свойства и применение нитридов. Киев: Изд. АН УССР, 1972. С. 94—101.
74. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В. и др. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. 496 с.

75. Liu X.-J., Huang Z.-Y., Ge Q.-M., et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> as sintering additive // *J Eur Ceram Soc.* 2005. V. 25. P. 3353-3359.
76. Huseby I. C., Petzow G. Influence of Various Densifying Additives on Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // *Powder Metall Int.* 1974. V. 6. P. 17-19.
77. Su S., Bao Y., Wang L., et al. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> on sintering properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics // *Journal of Rare Earths.* 2003. V. 21. I. 3. P. 357-359.
78. Shaw T. M., Krivanek O. L., Thomas G. Glass-Free Grain Boundaries in BeSiN Ceramics // *J Am Ceram Soc.* 1979. V. 62. P. 305-306.
79. Katz N. R. At the cutting edge // *Ceramic Industry.* 2000. V. 150. I. 4. P. 19-23.
80. Jack K.H. Review: SiAlONs and Related Nitrogen Ceramics // *Journal of Materials Science.* 1976. V. 11. P. 1135-1158.
81. German R. M. Liquid Phase Sintering // Plenum Press, New York. 1985. V. 5. P. 101-105.
82. Jack K. H. In Nitrogen Ceramics // ed. F. L. Riley, Martinus-Nijhoff. 1983. P. 109.
83. Kijima K., Shirasaki S. Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride // *J Chem Phys.* 1976. V. 65. P. 2668-2671.
84. Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // *Structure and Bonding.* 2002. V. 102. P. 47-167.
85. Häußermann C., Nager A., Mowlai U., et al. Высокочлотная керамика на основе нитрида кремния // *Hochdichte Silizium nitrid keramik, Germany.* 1999. № 19741332.3
86. Shaw N. J. Advanced ceramics // *Powder Metallurgy International.* 1989. V. 21. I. 3. P. 16-20.
87. Lee D. D., Kang S. L., Yoon D. N. Mechanism of Grain Growth and  $\alpha$ - $\beta$  Transformation During Liquid-Phase Sintering of SiAlON // *J Am Ceram Soc.* 1988. V. 71. I. 9. P. 803-806.
88. Sharma V., Nemat-Nasser S., Vecchio K. S. Effect of Grain-Boundary Phase on Dynamic Compression Fatigue in Hot-Pressed Silicon Nitride // *J Am Ceram Soc.* 1998. V. 81. I. 1. P. 129-139.
89. Wotting G., Ziegler G. Characterization of Microstructural Variables of Sintered, Hot-Pressed and Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride and Their Correlation with Mechanical Properties // *Sci Ceram.* 1983. V. 12. P. 361-370.
90. Majdic A. Present trends in the field of high temperature ceramics // *La Ceramica.* 1981. V. 31. I. 5. P. 24-30.
91. Cao G. Z., Huang Z. K., Fu X. R., et al. Phase equilibrium studies in Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-containing systems: I. phase relations in the Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // *High Technol Ceram.* 1985. V. 1. I. 2. P. 119-127.
92. Wills R. R., Holmouist S., Wimmer J. M., et al. Phase relationship in the system Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // *J Mater Sci.* 1976. V. 11. I. 7. P. 1305-1309.
93. Lange F. F. Fabrication and properties of dense polyphase silicon nitride // *Amer Ceram Soc Bull.* 1983. V. 62. I. 12. P. 1369-1374
94. Einarsrud M. A., Mitomo M. Mechanism of Grain Growth of  $\beta$ -SiAlON // *J Am Ceram Soc.* 1993. V. 76. I. 6. P. 1624-1626.
95. Хартов С.А., Балашов В.В., Ситников С.А. и др. Выбор конструкционных материалов для высокочастотных ионных двигателей // *Труды МАИ.* 2013. №63.
96. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ // М.:МГУ, 1976. Изд. 2. 232 с.

97. Krämer M., Hoffmann M. J., Petzow G. Grain growth kinetics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> during  $\alpha/\beta$ -transformation // *Acta Metall Mater.* 1993. V. 41. P. 2939-2947.
98. Okamoto Y., Hirotsuki N., Akimune Y., et al. Influence of  $\alpha$  to  $\beta$  Phase Transformation on Grain Growth Rate of Silicon Nitride // *J Ceram Soc Jpn.* 1997. V. 105. I. 6. P. 476-78.
99. Павлов П.В., Белов Н.В. Механизм перехода  $\alpha$ - в  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при отжиге // Доклады АН СССР. 1978. Т. 241. С. 825 – 827.
100. Инструкция к прибору EVO-40 Karl-Zeiss. 2005
101. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж.Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, 1978.
102. Демиденко Л.М., Полонский Ю.А. Электропроводность огнеупорных материалов. М.: Metallurgia, 1985. 120 с.
103. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В.Корицкого, В.В.Пасынкова, Б.М.Тареева. Л.: Энергоатомиздат, 1986. Т.1. 368 с.
104. Wang C. M., Pan X., Rühle M., et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects // *J Mater Sci.* 1996. V. 31. P. 5281-5298.
105. German R. M. Liquid Phase Sintering // Plenum Press, New York. 1985. V. 5. P. 101-105.
106. А.В.Авдеев, Е.А.Тахер. Удаление связки из полуфабрикатов, изготовленных литьем из термопластичных шликеров без применения минеральной засыпки // Труды ГИЭКИ. М.:ГОСЭНЕРГОИздат, 1957. №2
107. Щербинина М.А., Александрова Э.А., Погожева М.Н. и др. Парафиновый сплав для шликерного литья и его физико- механические свойства // Тезисы докладов I областного совещания по физической и органической химии с участием ВУЗов Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1989. С.115.
108. Александрова Э.А., Челноков Е.Д., Погожева М.Н. и др. Парафино-восковая композиция для шликерного литья // Тезисы докладов II региональной конференции. Химики Северного Кавказа – народному хозяйству. Грозный, 1989. С.326.
109. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии. М.: Издательство МГУ, 2010.
110. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. М.: Наука, 1982.
111. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
112. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
113. Дрегаллин А.Ф., Зенуков И.А., Крюков В.Г. и др. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках / Под ред. В.Е. Алемасова. Казань: Издательство Казанского университета, 1985. 263 с
114. Гидаспов В. Ю. Численное моделирование стационарных детонационных волн в смеси частиц алюминия с воздухом // Труды МАИ. 2011. № 49
115. Гидаспов В. Ю. Численное моделирование стационарных волн горения и детонации в смеси частиц магния с воздухом // Труды МАИ. 2013. № 66.
116. Франк-Каменецкий А. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М: Наука, 1967.

117. Пирумов У. Г. Математическое моделирование в проблемах охраны воздушного бассейна. М.: Изд-во МАИ, 2001. 340 с.
118. D. Valentian, S. Khartov, et al. The investigation of the temperature field in the SPT structure elements // ИЕРС-95-174, 24th ИЕРС, Moscow. 1995.
119. Мамина Л.И., Баранов В.Н., Безруких А.И. и др. Комплексный подход к оценке качества дисперсных материалов в составах наноструктурированных, твердых, вязких и коллоидных композиций для литейного производства // Труды XI съезда литейщиков России. Екатеринбург, 2013. С. 202-208.
120. Траутвайн А.И., Ядыкина В.В., Гридчин А.М. Повышение реакционной способности наполнителей в результате помолам // Строительные материалы. 2010. № 12. С. 81-83.
121. Юрьев П.О., Костин И.В., Рассказова Е.В. и др. Исследование изменения элестростатических характеристик глин таганского месторождения от степени механоактивации // Молодежь и наука: сборник материалов X Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края. Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2014.
122. Dr Christian Oetzel, Dr. Dietmar Klank. Quantachrome particle world // Odelzhausen. 2009
123. Хартов С.А. Разработка стационарных плазменных двигателей с контролируемым взаимодействием плазмы со стенками разрядной камеры: дис. ... докт. техн. наук: 05.07.05: защищена 5.11.2010: утв. 20.05.2011. М., 2010. 349 с. Библиогр.: С. 330–349.
124. Разработка лабораторного образца электрического ракетного двигателя, использующего в качестве рабочего тела атмосферную среду, для низкоорбитальных космических аппаратов по теме: доработка эскизной документации на ЭРД АТМС и экспериментальные исследования лабораторных образцов УЗАГ и ЭРД. Отчет о прикладных научных исследованиях. // ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы». Приоритетное направление «Транспортные и космические системы». 2016. 154 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Алгоритм процесса работы контура управления мощностью печи СНВЭ

