


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»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Рабинский Лев Наумович,

Официальные оппоненты: **Булычев Николай Алексеевич,**
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им.П.Н. Лебедева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник;

Ризаханов Ражудин Насрединович,
кандидат физико-математических наук, Государственный научный центр Российской Федерации — федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», начальник Центра по применению нанотехнологий в энергетике и электроснабжении космических систем
Ведущая организация: ОАО «Национальный институт авиационных технологий» (НИАТ)

Защита состоится " 18 " декабря 2017 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.08, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», по адресу: 125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» <https://mai.ru/upload/iblock/01e/diserV45.pdf>

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.125.08,
д.т.н., профессор



Зуев Юрий Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. 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. 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 указанных свойств позволяет ожидать широкого применения 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 данной работы является разработка керамических материалов, стойких к ионно-плазменной эрозии, и технологических процессов быстрого получения функциональных прототипов керамических деталей (разрядных камер) электроракетных двигателей.

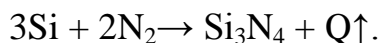
Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы были поставлены и решены следующие научно-технические задачи:

1. Провести теоретические и экспериментальные исследования распыляемости образцов из керамических материалов на основе нитрида кремния в условиях ионно-плазменной эрозии и изучить их электрофизические свойства;
2. Разработать 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. Разработать оборудование для получения изделий сложной геометрической формы из керамических материалов в соответствии с предлагаемыми технологическими процессами;
 4. Разработать технологический процесс реакционного спекания отформованных заготовок. Провести параметрический анализ влияния режимов процесса на механические свойства получаемых изделий;
 5. Провести комплексные исследования структуры, фазового состава, механических, электрофизических и эксплуатационных свойств керамических материалов, изготовленных по разработанным технологиям.

Научная новизна.

1. Научно обоснован подход по 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 наплавленного 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-Si₃N₄. Показано, что фазы BN гексагональной модификации и α-Si₃N₄ тригональной модификации устойчивы к распылению ионами Ar⁺, Xe⁺, фаза β-Si₃N₄ гексагональной модификации подвержена интенсивному распылению. Общая деградация структуры материалов системы BN-Si₃N₄ происходит в результате распыления матрицы на основе β-Si₃N₄ и последующего выкрашивания одиночных частиц BN и α-Si₃N₄, 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 30 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.).

Практическая значимость и внедрение результатов 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-Si₃N₄ 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, Al₂O₃, 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 заготовок оставляет 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 заготовок 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.

На защиту выносятся следующие основные положения, определяющие научную и практическую значимость полученных в диссертации результатов:

1. Подход по изготовлению разрядных камер электроракетных двигателей 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 наплавленного слоя (FDM) или методом впрыска связующего (BinderJetting)) или классическим методом горячего литья;
2. Закономерности процесса ионно-плазменного распыления керамических материалов на основе $\text{BN-Si}_3\text{N}_4$, согласно которым фазы BN гексагональной модификации и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ тригональной модификации устойчивы к распылению ионами Ar^+ , Xe^+ , а фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ гексагональной модификации подвержена интенсивному распылению. Общая деградация структуры материалов системы $\text{BN-Si}_3\text{N}_4$ происходит в результате распыления матрицы на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и последующего выкрашивания одиночных частиц BN и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, утративших связь с основной массой керамики;
3. 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 Ar^+ , Xe^+ . 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);
4. 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 индентора перед каждым нанесением связующего;
5. Температурно-временной и газовой режимы реакционного спекания в среде азота отформованных заготовок, а также закономерности влияния параметров процесса на механические свойства получаемых изделий;

6. Результаты комплексного исследования структуры, фазового состава, механических, электрофизических и эксплуатационных свойств керамических материалов, изготовленных по разработанным технологиям.

Вклад автора в проведенное исследование. 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 указанных материалов 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 толщиной 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 толщиной 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 толщиной 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.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций обеспечивается применением современных методов и стандартных методик исследования в предметной области, сертифицированной измерительной аппаратурой, необходимым и достаточным количеством экспериментального материала, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также практическим использованием и патентоспособностью разработанных керамических материалов и технологических процессов их получения.

Апробация результатов. Основные результаты, изложенные в диссертации, 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, 2011, 2016 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 – 2012г.
- Международный научный семинар «Динамическое деформирование и контактное взаимодействие тонкостенных конструкций при воздействии полей различной физической природы // Москва – 2016г.;
- 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).

Публикации. Результаты диссертации в полном объеме изложены в 18 научных трудах, из них 1 – в журнале, входящем в международные реферативные базы данных и системы цитирования, 7 – в реферируемых журналах из перечня ВАК, 11 – в материалах международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа содержит 151 страниц, 80 рисунков, 19 таблиц и список цитируемой литературы, состоящий из 120 наименований.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, изложена научная и практическая значимость, а также определена структура диссертации. Описана проблема выбора керамического материала для диэлектрических деталей электроракетных двигателей, обусловленная необходимостью поиска керамики, сочетающей в себе одновременно высокие диэлектрические и механические свойства с повышенной стойкостью к эрозии под действием ионной бомбардировки. Показана решающая роль состава керамик в обеспечении требуемого ресурса и необходимость разработки новых керамических материалов с повышенной устойчивостью к ионно-плазменным воздействиям.

Первая глава диссертации содержит обзор современного состояния исследований в области строения керамик, стойких к распылению ускоренными потоками ионов. Выдвинута гипотеза о том, что свойства материалов в условиях воздействия ионизированных частиц невозможно рассматривать, используя только законы термодинамики, в связи с чем катодное распыление следует рассматривать с использованием моделей квазихимических реакций. Применительно к системам, содержащим кремний, кислород, азот, бор этот подход формализован введением представления о заряженных комплексах. Для оценки устойчивости керамических материалов к воздействию плазмы обосновано применение способа приближенного

анализа электронного строения материи: метод молекулярных орбиталей (ММО), в котором отправным элементом служит электрон или коллектив электронов. В соответствии с ММО выявлены следующие закономерности:

- 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 $p, d, f, sp^3, d^6, f^7, s^2, s^2p^6, d^{10}, f^{13}$;

- Распыляемость веществ зависит от соотношения масс атомов распыляемого вещества и ионов, бомбардирующих поверхность. Распыляемость меньше при большом соотношении масс. Данная закономерность связана с характером взаимодействия ионов и распыляемого материала. Используя этот экспериментальный факт и метод ММО, предполагается, что характер разрушения поверхности неметалла после взаимодействия с падающим ионом 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.

На основании изложенного утверждается, 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 600К для выбранных выше в качестве примеров веществ приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Данные рейтингового расчета распыляемости соединений и материалов

Материал	Рейтинговая оценка	Материал	Рейтинговая оценка
BeO	1	TiO	7,5
BN _h	1,05	Al ₂ O ₃	8,1
BN _c	1,1	TiO ₂	8,7
AlN	2,1	Si ₃ N ₄	17
MgO	2,5	B ₂ O ₃	17,3
TiN	4,1	Cu	18
SiO ₂	5,1	Ag	39

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, NO⁺, BN⁺, SiO, SiO₂⁺, AlO⁺ и др. целесообразно рассматривать вместе с анализом состояния границы раздела твердое тело-вакуум в

условиях воздействия ионизированных частиц. Анализ рейтинговых оценок стойкости материалов к ионному распылению из таблицы 1 показывает, что одним из самых перспективных материалов, устойчивых к катодному распылению, можно считать нитрид бора. Однако этот материал обладает существенными недостатками: керамики на основе BN обладают низкими прочностью и твердостью. Кроме того, из-за технологических трудностей получения изделий из чистого нитрида бора (например, пиролитического) технически трудноосуществимо. В практическом плане гораздо более широкое распространение получили изделия с добавками различных компонентов для улучшения спекаемости и повышения механических свойств керамического изделия, содержащего нитрид бора. Несмотря на то, что в таблице рейтингов распыляемости химических веществ (таблица 1) нитрид кремния относится к группе материалов с относительно невысокой устойчивостью, на основании системного подхода и литературных источников предположено, что свойства керамических материалов, синтезированных на основе нитрида бора с использованием в качестве связки 20...40 масс. % Si_3N_4 окажутся не хуже, чем у боросила горячего прессования БГП с содержанием 10...30 вес. % SiO_2 .

В рамках поиска оптимальной технологии для получения композиционной керамики на основе нитрида кремния, стойкой к ионной эрозии, разработаны критерии выбора технологии для получения этого материала:

1. Технологичность, заключающаяся в сокращении средств и времени на конструкторскую подготовку производства, технологическую подготовку производства, процессы изготовления, в том числе контроль, 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. Прочность на изгиб не ниже 40 МПа;
4. Стойкость к ионной эрозии;
5. Точность размеров не ниже 0,5 мм 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 1473 К;
8. Возможность масштабирования технологии, т.е. возможность перехода от изготовления малогабаритных изделий к выпуску крупногабаритных изделий без радикального изменения технологии.

В результате сравнительного анализа на соответствие вышеприведенным критериям существующих методик получения изделий на основе нитрида кремния для выполнения данной работы предложена одностадийная (то есть совмещающая в себе процессы как образования нитрида кремния в среде азота, так и спекания отформованных из кремния заготовок) технология. В качестве наиболее простого в реализации метода синтеза выбрана и отработана технология получения реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК). Технология включает метод реакционного спекания в сочетании с различными методами формовки изделий из порошка кремния, обеспечивающими необходимую точность размеров. Сравнительный анализ исследований механических и электрофизических свойств

образцов, полученных при помощи различных методов формовки, позволил выбрать три метода формовки, удовлетворяющие выполнению п.п. 1, 3, 5, 6, 8: горячее литье керамики, трехмерное моделирование методом послойного наплавления и трехмерное моделирование методом впрыска связующего.

Вторая глава содержит описание методики проведения экспериментов по получению натуральных образцов разрабатываемых керамик на основе нитрида кремния и результаты изучения их физических свойств, характеризующих их как материалы для применения в ЭРД. Так как для нитрида бора процессы диффузионного переноса, пластической деформации, ответственные за твердофазное спекание, отсутствуют до температуры диссоциации, то для получения материалов с BN использовалось реакционное спекание керамической связки (Si_3N_4), в котором массоперенос активизировался химической реакцией кремния с участием газовой фазы – азота (N_2). 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 максимальным давлением прессования 200 МПа. В качестве технологической связки в прессуемый порошок добавляли 1,5% водный раствор полиакриловой кислоты (до 1,5 вес. % от массы порошка). Отпрессованные образцы представляли собой цилиндры диаметром 16 ± 0.1 мм, высотой 18 ± 3 мм и массой 5 ± 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 особо чистого азота (избыточное давление 0,05 МПа) и подвергались нагреву до температуры 1673 К за 12 часов, с последующей 10 часовой выдержкой при этой температуре. В качестве шихты для полученных образцов использовали три разных состава:

1. Смесь мелко дисперсных порошков бора и нитрида бора;
2. Смесь мелко дисперсных порошков бора и кремния;
3. Смесь мелко дисперсных порошков α -нитрида бора и кремния.

Экспериментальные образцы, полученные из шихты бор + нитрид бора, а также бор + кремний были признаны непригодными для дальнейших испытаний по причине их набухания и растрескивания после реакционного спекания. Образцы, полученные в результате реакционного спекания, из шихты α -нитрид бора + мелкодисперсный порошок кремния Кр00 (ГОСТ 2169-69), с различным соотношением компонентов, позволили провести серию экспериментов по измерению физических и эксплуатационных свойств этой керамики, в том числе ее стойкости к распылению ионами.

Сравнение распыляемости керамик, содержащих BN, при воздействии ионов Ar^+ и Xe^+ проводились на высоковакуумном экспериментальном стенде кафедры 204 МАИ при остаточном давлении $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ Па. В процессе экспериментов давление повышалось до значений $(8-12) \cdot 10^{-3}$ Па за счет натекания рабочего тела. Для ограничения миграции паров масла в рабочую зону, связанной с работой диффузионного насоса, в вакуумную систему была включена криоловушка,

захолаживаемая жидким азотом до температуры $T=150$ К, что позволило снизить давление паров масла в камере примерно на 1,5 порядка.

Коэффициент распыления определялся весовым методом, а именно $Y = \Delta m / (I_i \cdot \tau)$ [мг/Кл], где Δm – потеря массы мишени за время облучения τ , I_i – средний за время τ ионный ток на мишень. Потеря массы измерялась с помощью аналитических весов с точностью 0,1 мг. Ионный ток измерялся зондом, имеющим те же геометрические характеристики, что и исследуемая мишень, и периодически вводимым в поток.

Схема эксперимента представлена на рисунке 1. Поток ионов, ускоренный до энергии E_0 источником 1, проходил через диафрагму 2, вырезающую центральную, наиболее плотную часть потока, и поступал на исследуемую мишень 3,

установленную на опорно-поворотном устройстве 4. На этом же устройстве размещен зонд 5, предназначенный для измерения ионного тока. Устройство позволяло размещать и устанавливать в потоке до шести объектов (мишеней и зондов) при различных углах относительно продольной оси потока.

В качестве источника ионов применялся ускоритель с замкнутым дрейфом электронов с диаметром канала 35 мм, позволяющий получать устойчивые потоки ионов в диапазоне энергий от 100 до 400 эВ при плотностях ионного тока на поверхности мишени до 30 мА/см².

В качестве объектов сравнения с синтезированной керамикой на основе нитрида кремния выступали образцы керамических композитов типа БПП (BN+SiO₂) и СБН (Сиалон+BN) – керамические материалы, разработанные и изготавливаемые в России, обладающие высокой устойчивостью к ионному облучению.

Ионы, покидающие ускорительный канал, были распределены по энергиям, при этом помимо однозарядных ионов присутствовали двух- и трехзарядные. Для определения средней энергии ионов исследовался зарядовый и энергетический состав потока. Компьютерная обработка полученных при различных разрядных напряжениях спектров позволила рассчитать средние энергии ионов (таблица 2).

Таблица 2. Средняя энергия ионов при различных разрядных напряжениях

Рабочий газ	Средняя энергия ионов \bar{E} , эВ, при разрядном напряжении U_p			
	$U_p = 160$ В	$U_p = 200$ В	$U_p = 300$ В	$U_d = 350$ В
Ar	123,4 (0,77 $\bar{e}U_p$)	143,3 (0,72 $\bar{e}U_p$)	211,7 (0,71 $\bar{e}U_p$)	281,4 (0,70 $\bar{e}U_p$)
Kr	146,8 (0,92 $\bar{e}U_p$)	194,0 (0,97 $\bar{e}U_p$)	280,9 (0,94 $\bar{e}U_p$)	385,2 (0,96 $\bar{e}U_p$)
Xe	146,6 (0,92 $\bar{e}U_p$)	196,7 (0,98 $\bar{e}U_p$)	296,3 (0,99 $\bar{e}U_p$)	397,3 (0,99 $\bar{e}U_p$)

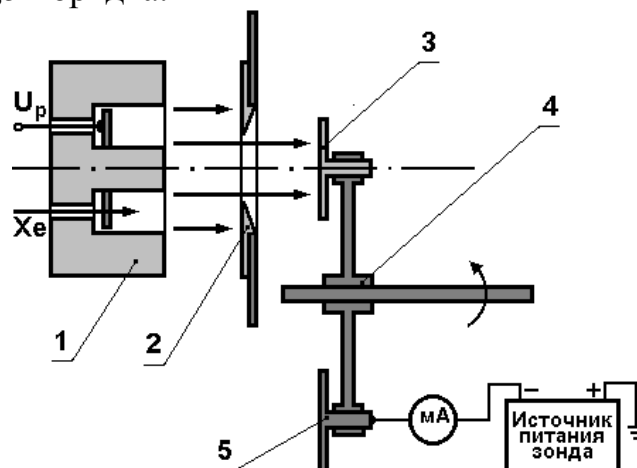


Рисунок 1 – Схема эксперимента по исследованию распыления

Из приведённых на рисунке 2 данных, являющихся результатом серии экспериментов, видно, что зависимости коэффициента распыления исследованных композитов от концентрации в них нитрида бора (C_{BN}) 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. Отмечено достаточно сильное различие значений коэффициентов распыления для композитов – BN+SiO₂ (БГП) и BN+Si₃N₄ – при средних значениях концентрации нитрида бора. Значения Y для чистых легко распыляемых компонент отличаются друг от друга несильно: 0,088 мг/Кл – для SiO₂ и 0,082 мг/Кл – для Si₃N₄. На начальном участке изменения концентрации нитрида бора значения Y для обоих композитов 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 $Y(C_{BN})$ композиты отличаются друг от друга значительно: при

$C_{BN} = 0,4 \dots 0,5$ – значения коэффициентов распыления для композита с оксидом кремния в среднем в 2 раза выше, чем значения для композита с нитридом кремния.

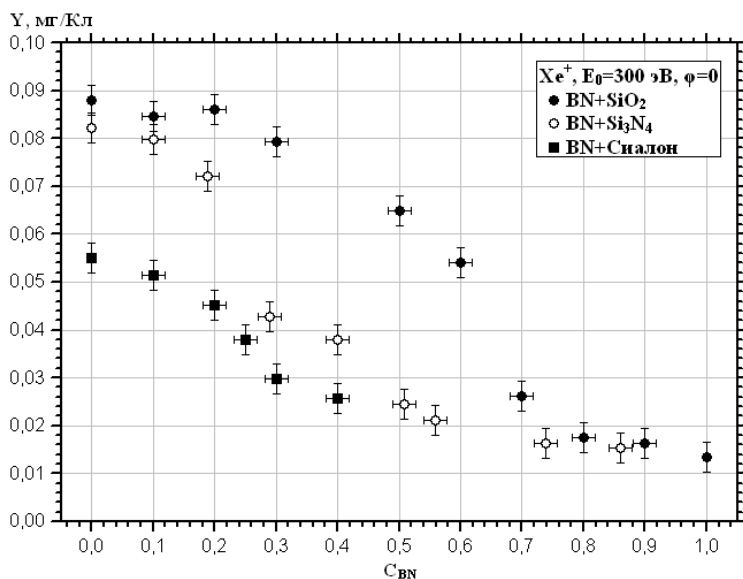


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов распыления исследованных керамических композитов от концентрации нитрида бора

Установлено, что при средних концентрациях нитрида бора композит с нитридом кремния более предпочтителен для использования в СПД, нежели другие керамики, содержащие BN. С точки зрения устойчивости к ионному распылению керамика BN+Si₃N₄ выглядит по сравнению с BN+SiO₂ более привлекательно во всём диапазоне изменения C_{BN}, и, особенно, в средней его части.

Одним из наиболее вероятных объяснений столь резкого различия в коэффициентах распыления между 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.

Структурно-фазовые исследования полученных керамических материалов системы BN-Si₃N₄ проводили с привлечением методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии образцов. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ALR X'TRA фирмы Thermo-Fisher Scientific (Швейцария) с медным анодом (CuK α). Режим съемки 25 мА, 40 кВ (1,0 кВа). 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). В ходе эксперимента исследовали рентгенограммы керамик с поверхности после распыления и тех же образцов после ручной сошлифовки верхнего слоя на глубину 90-100 мкм (что с учетом незначительного уноса материала в процессе распыления, эквивалентно состоянию поверхности до распыления ионами). Данные количественного РФА отражены в таблице 3. Из полученных данных видно, что в процессе распыления поверхности, последняя обогащается нитридом бора, а содержание альфа-, бэта- модификаций Si₃N₄ и оксинитрида кремния (Si₂N₂O) относительно нитрида бора уменьшается.

Таблица 3. Данные количественного РФА керамических образцов

№ п/п	Образец	Фазовый состав, вес. %							
		BN		α -Si ₃ N ₄		β -Si ₃ N ₄		Si ₂ N ₂ 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

Компоненты матрицы также ведут себя по-разному. В частности, наибольшему распылению подвергается β -Si₃N₄, а α -Si₃N₄ и Si₂N₂O проявляют большую устойчивость. Параметры элементарных ячеек распыленных фаз также закономерно больше, чем у фаз, не подвергавшихся распылению. Обнаруженные факты, возможно, подтверждают высказанное ранее предположение, что в кристаллах накапливаются дефекты, связанные с взаимообменом 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.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов.

Исследования выполняли на сканирующих электронных микроскопах Tescan Mira3 и Karl-Zeiss EVO 40. Для обеспечения электропроводности на поверхность керамики наносили слой бесструктурного (аморфного) углерода путем напыления в вакууме пленки толщиной 100...150 нм. Микроструктура СЭМ образца 50 вес. % BN + 50 вес.% Si₃N₄ до и после распыления представлена на рис. 3 и 4. Показаны разные участки одного и того же образца, прошедшего обработку в ионно-плазменной установке и не подвергавшиеся распылению.

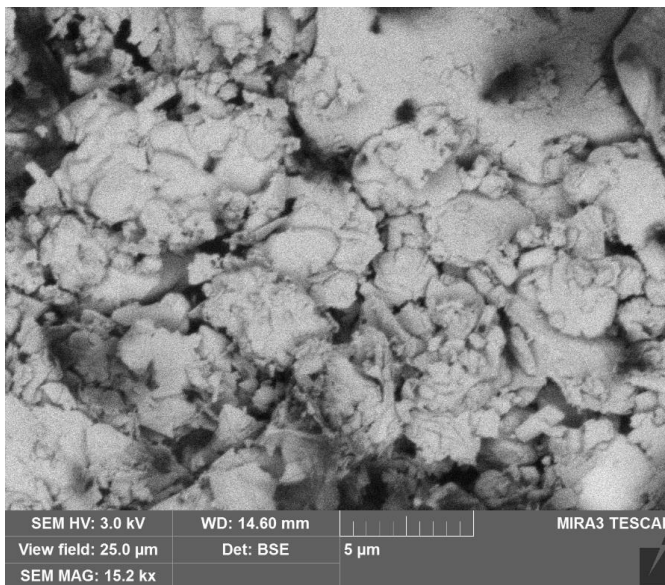


Рисунок 3 – Микроструктура СЭМ керамики 50вес.% BN+50вес.%Si₃N₄ до распыления

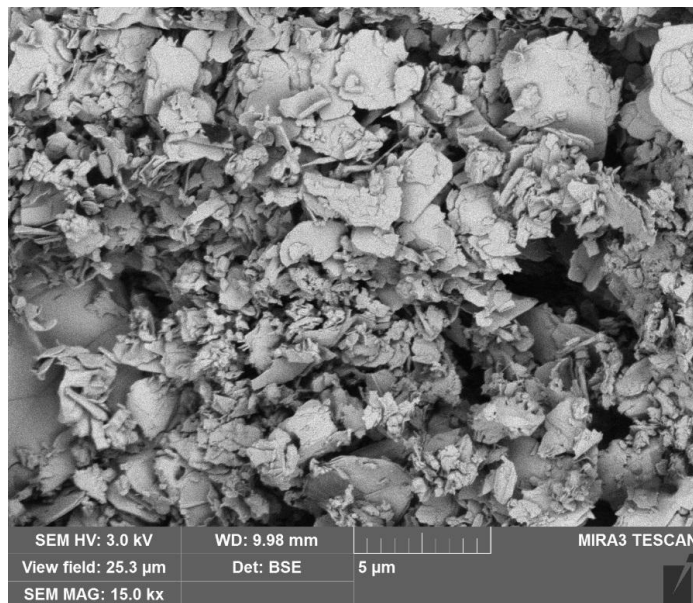


Рисунок 4 – Микроструктура СЭМ керамики 50вес. % BN+50вес. % Si₃N₄ после воздействия плазменным потоком. Экспозиционная доза около 150 Кл/см²

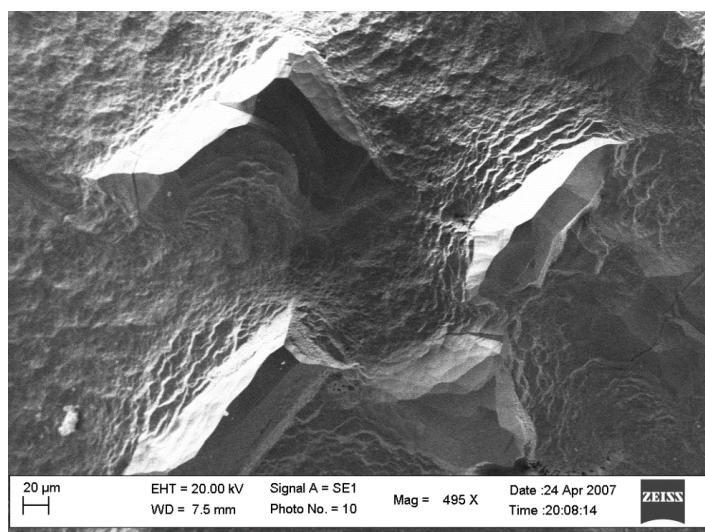


Рисунок 5 – Микроструктура поверхности керамики 50 вес. % Al₂O₃ + 50 вес. % Si₃N₄ после воздействия потока ускоренных ионов. Экспозиционная доза порядка 120 Кл/см²

Микроструктура СЭМ образца 50 вес. % Al₂O₃ + 50 вес.% Si₃N₄ после распыления представлена на рис. 5. Результаты СЭМ подтвердили механизм разрушения композиционных керамических материалов на основе нитрида кремния: разрушение происходит в результате выкрашивания слабораспыляемых частиц

нитрида бора и корунда из легкораспыляемой матрицы нитрида кремния после ее распыления, а также показали возможность использования ионного распыления в качестве метода «травления» керамических материалов, выявляющего особенности их строения.

Электрофизические измерения керамических материалов системы BN – Si₃N₄. Исследование электрического сопротивления экспериментальных образцов керамик различных составов показало влияние спекающих добавок (прежде всего MgO и Y₂O₃) и примесей на их проводимость по причине рассеивающего действия на подвижные носители зарядов. Измеренные значения удельного объемного сопротивления образцов композиционной керамики, не содержащих активных добавок, в 2,4 раза ниже, чем у керамики, содержащей оксиды магния и иттрия. В дальнейшем, при изготовлении опытных образцов с высокими диэлектрическими свойствами предпочтение отдавалось образцам без спекающих добавок.

Изучение влияния времени после подачи постоянного испытательного напряжения на электрическое сопротивление керамики производилось с помощью поляризационного метода. При попытке измерений чисел переноса в настоящих исследованиях был обнаружен дополнительный 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. 6.

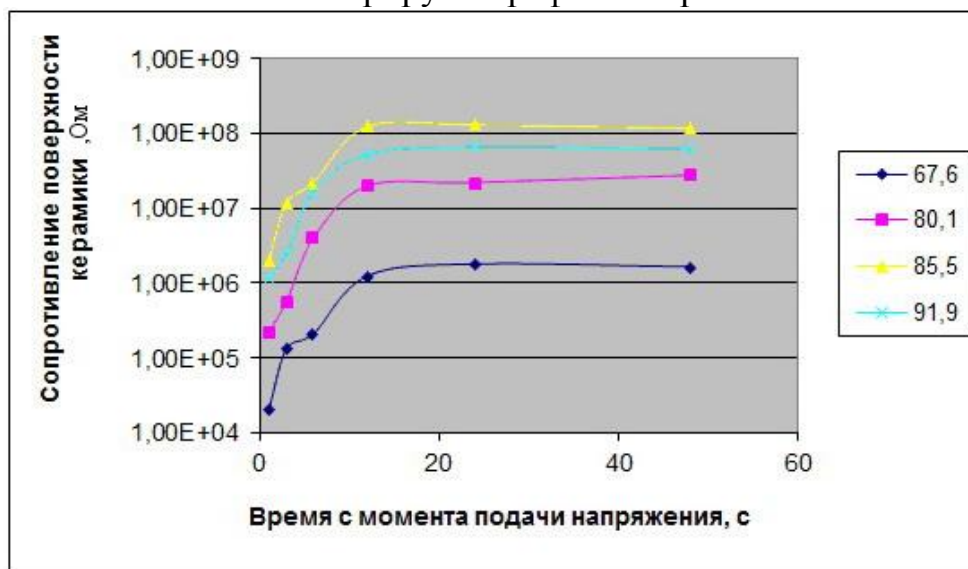


Рисунок 6 – Изменение ρ_s после подключения постоянного измерительного напряжения 2 В. Образцы керамических материалов с различным содержанием BN (мол.%) до распыления в потоке плазмы

Уменьшение со временем ионного тока в цепи предположительно можно объяснить поляризацией электродов. Подвижные ионы вблизи электродов, по мере протекания постоянного тока, скапливаются и мешают движению одноименных носителей тока. Этот механизм возможен при значительном вкладе в электропроводность ионных примесей.

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.

Влияние ионно-плазменного распыления композиционной керамики на сопротивление поверхности. Для изучения влияния ионно-плазменного распыления на сопротивление поверхности ρ_s исследовали образцы после получения значительной экспозиционной дозы. Так как подвергать распылению образцы с нанесенными электродами по техническим соображениям невозможно, то сравнение распыленных образцов производили с образцами – свидетелями из той же партии керамики. Полученные результаты отражены на рис.7 и в табл.4.

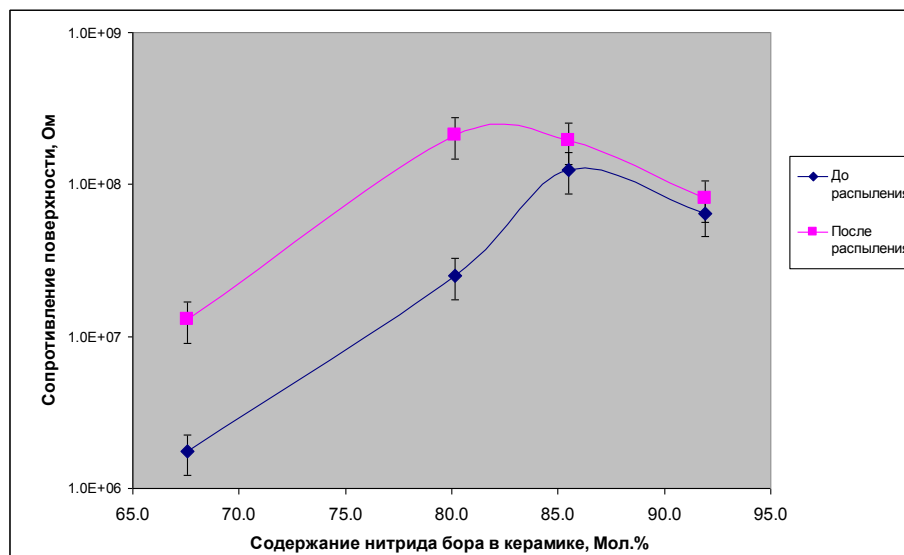


Рисунок 7 – Зависимость сопротивления поверхности от состава до и после распыления образцов

Таблица 4. Удельное сопротивление поверхности образцов ρ_s (Ом) до и после распыления

BN после РСНК, моль%	ρ_s до распыления, Ом	ρ_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

Из представленных результатов видно, что после распыления удельное сопротивление поверхности значительно возрастает, а максимум на кривой смещается в сторону увеличения содержания 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, обладающей лучшими диэлектрическими свойствами. В результате изучения физических свойств разрабатываемых материалов установлена возможность применения керамики системы BN – Si₃N₄ в качестве материала для диэлектрических деталей ЭРД.

Третья глава посвящена описанию разработки и изготовления технологического оборудования, а также отладке технологических режимов для получения деталей ЭРД.

На первом этапе была разработана экспериментальная технологическая линия производства изделий из керамики на основе нитрида кремния методом формовки заготовок горячим литьем керамики с последующим синтезом изделий в среде азота по технологии реакционно-связанного нитрида кремния. В результате проведенных работ достигнута возможность получения керамических изделий на основе нитрида кремния с возможностью введения в структуру дисперсной армирующей фазы в виде частиц корунда, карбида кремния, нитрида бора и других компонентов. Технология изготовления изделий этим способом заключается в следующем (см. рис. 8).

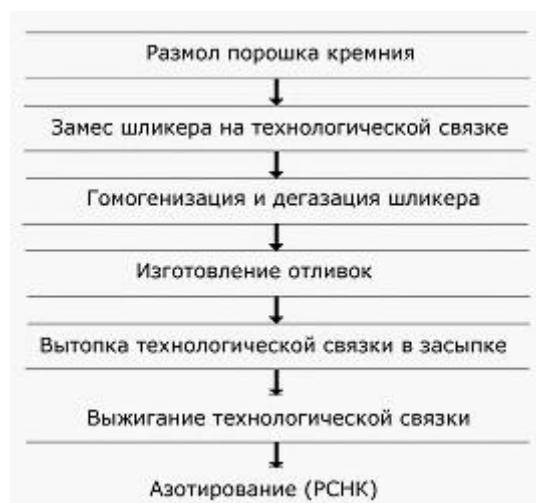


Рисунок 8 – Блок-схема этапов получения изделий методом горячего литья керамики

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 смеси парафинов. Замес шликера, его гомогенизация и формовка из него изделий осуществляется на установке шликерного литья ФКЛ-100. Шликер, нагретый до 343-363 К, заливается в металлическую пресс-форму (индивидуально изготавливаемую под каждое изделие) под давлением 0,4-0,6 МПа, обеспечиваемым воздушным компрессором. После заливки шликер застывает в полости 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 заготовки подвергают термической обработке, которая состоит из двух главных этапов: вытопки (в порошке-адсорбенте при нагреве до 453 К) и выжигания технологической связки (на воздухе при нагреве до 743 К). Освобожденная от парафинов заготовка подвергается РСНК. Минимальная пористость полученных изделий (после спекания) составила 17 %, а средняя изгибная прочность – $\sigma_{в\ изг.} = 180$ МПа.

Формовка горячим литьем позволила получить изделия ЭРД сложной формы с точностью размеров до 0,01 мм без дополнительной механической обработки, однако метод требует проектирования и изготовления индивидуальных металлических пресс-форм, что влечет за собой высокую длительность процесса производства изделия составляющую не менее 21 суток. Анализ существующих

методов трехмерного моделирования показал возможность замены метода горячего литья методами наплавленного слоя (FDM) и/или впрыска связующего (Binder Jetting), в каждом из которых пресс-форма не используется, что позволяет снизить потери средств и времени на ее изготовление.

На втором этапе была разработана технология трехмерного моделирования заготовок методом наплавленного слоя и изготовлена установка для ее отработки. Технология FDM подразумевает создание трехмерных объектов за счет нанесения последовательных слоев материала, повторяющих контуры цифровой модели. В отличие от серийно изготавливаемых установок FDM для моделирования деталей из пластмассы в разрабатываемой технологии материалом для печати выступает модельный состав, аналогичный по составу шликеру из горячего литья керамики. В качестве дозатора модельного состава (см. рис. 9) используется бачок, внутренняя полость которого (поз.1) термостатируется при помощи электронагревателя (поз.6) в глицериновой бане.

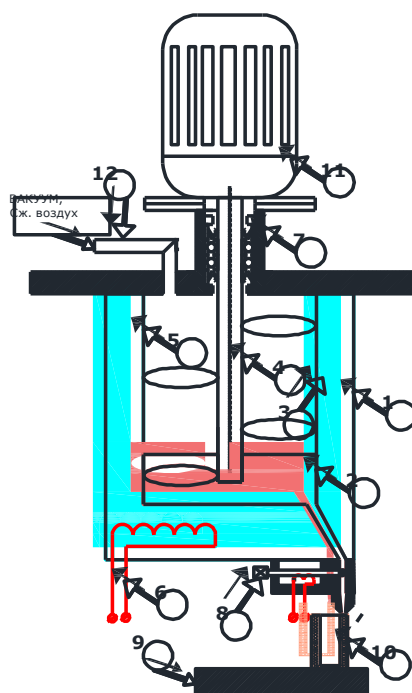
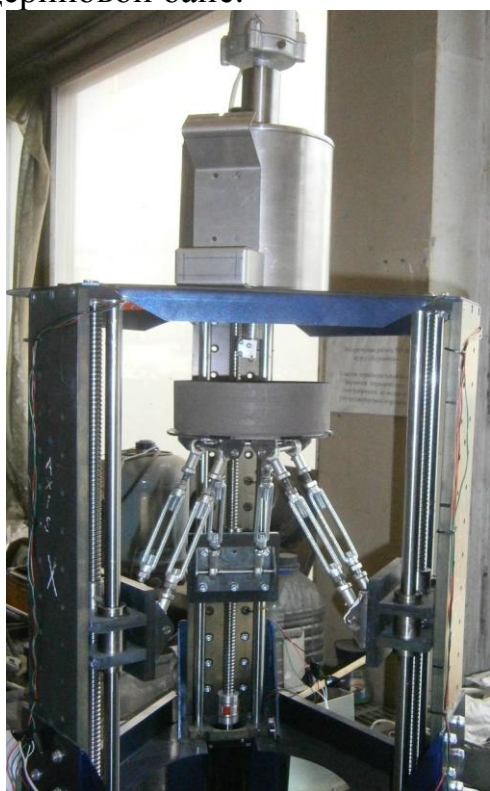


Рисунок 9 – Установка трехмерного моделирования керамических изделий на основе нитрида кремния методом послойного наплавления (слева) и принципиальная схема ее бачка для модельного состава (справа)

Модельный состав, расплавленный при температуре 343...363 К, содержит парафиновую дисперсию порошка кремния Кр00 (при необходимости, смесь порошка кремния с порошком неорганического 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. При подготовке к процессу моделирования полость бачка вместе с находящимся в нем модельным составом вакуумируется через штуцер поз. 12. Во время моделирования через штуцер в полости бачка над расплавленным модельным составом обеспечивают избыточное давление до 0,15 МПа, что и

приводит к его истечению через обогреваемую фильеру поз. 8 к месту наплавления очередного слоя изделия поз. 10, прикрепленного к столику поз. 9. Перемещение столика в цилиндрической системе координат обеспечивается по траектории, задаваемой системой автоматизированного управления дельта-роботом, реализованной на платформе «Arduina», при помощи электрических сервомоторов.

Для отработки технологии FDM были проведены следующие исследования:

- Разработка требований к исходному порошку кремния для формовки заготовок;
- Определение состава технологической термопластичной связки;
- Изучение влияния засыпки на температуру и скорости удаления технологической связки из заготовок. Разработка методов контроля абсорбционных свойств засыпки;
- Разработка температурно-временного режима удаления технологической связки.

В ходе разработки требований к исходному порошку было исследовано влияние условий измельчения поликристаллического кремния в разных типах мельниц на гранулометрические параметры получаемого порошка путем замера среднего диаметра частиц на ультразвуковом анализаторе размеров частиц Dispersion Technology DT1201. Также были исследованы электростатические характеристики частиц порошка, характеризующие степень механической активации, возникающей в результате размола, путем замера дзета-потенциала их водных дисперсий. Результаты исследований позволили сформировать требования к покупному порошку, рекомендации по выбору размольного оборудования (выбрана вибромельница СВМ-2) и режимы измельчения исходного порошка (рекомендуется не менее 18 часов размола в присутствии 0,2 вес. % олеофильного поверхностно-активного вещества, например, олеиновой кислоты).

Определение состава технологической термопластичной связки выполнялось методом оптимизации различных парафиновых композиций по двум критериям: минимальная литейная усадка формуемых изделий и минимально необходимое количество связки для обеспечения динамической вязкости не выше 0,1 Па·с. Состав найденной композиции представляет собой смесь парафина пищевого П-2 (87,5 вес. %) со стеарином технической чистоты (10 вес. %) и олеиновой кислотой технической чистоты (2,5 вес. %).

Изучение влияния засыпки на температуру и скорость удаления технологической связки из заготовок, а также разработка температурно-временного режима удаления технологической связки производились (после предварительно произведенных измерений критических температур связки методом дифференциальной сканирующей калориметрии) на натуральных образцах, отформованных по технологии горячего литья керамики и FDM. Исследования проводились путем фиксации убыли массы и контроля геометрических размеров образцов, помещенных в различные засыпки после термообработки в печи СНОЛ 240/11. В результате проведенных исследований показано:

- Термообработку заготовок необходимо проводить по двухэтапной схеме (во время первого этапа подготовки помещаются в стальные коробки с засыпкой и подвергаются медленному нагреву до 453 К и 24-часовой выдержке при этой

температуре, во время второго этапа заготовки очищаются от засыпки и подвергаются медленному нагреву до 773 К на воздухе с последующей 16 часовой выдержкой при этой температуре);

- В качестве засыпки рекомендуется использовать порошок шамотной глины, термообработанный при температуре 1073 К;

- Несмотря на разные молярные массы бензина и парафина — основного компонента термопластичной связки, наблюдается очевидная корреляция между адсорбцией бензина и смачивающими свойствами парафина по отношению ко всем из проверенных в ходе эксперимента порошкам засыпки. Таким образом, предложен ускоренный метод контроля адсорбционных свойств засыпки. Метод заключается в измерении привеса засыпки, находящейся в атмосфере насыщенных паров бензина в течении 24 часов.

Минимальная пористость полученных этим методом формовки изделий (после спекания) составила 17%, а средняя изгибная прочность $\sigma_{в.изг.} = 170$ МПа.

На третьем этапе была разработана технология для трехмерного моделирования заготовок методом впрыска связующего (Binder Jetting). Процедура впрыска связующего основана на послойном нанесении порошка кремния с последующей пропиткой каждого слоя связующим в области поперечного сечения создаваемого изделия. Для реализации данного процесса была разработана специальная установка (см. рис. 10), состоящая из:

- Автоматически-перемещаемых платформы поз.1 в бункере подачи поз.6 и платформы поз. 2 в бункере роста изделия поз.7;
- Автоматически-перемещаемой ракелю для разравнивания порошка поз.3;

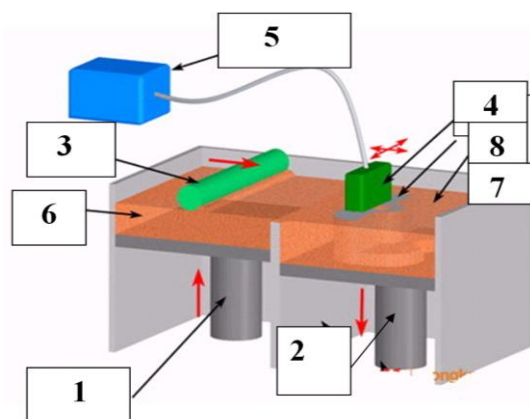


Рисунок 10 – Внешний вид установки для трехмерного моделирования методом впрыска связующего (слева) и принцип работы установки (справа)

- Печатающего блока на базе термоструйного картриджа HP C6602A поз.4 со встроенной матрицей дюз, обеспечивающей нанесение связующей жидкости, подаваемой из системы непрерывной подачи чернил поз.5 на порошок, что обеспечивает формирование нового слоя изделия поз.8.

Все элементы установки управляются контроллером Megatronix V1.3.

Важной особенностью формовки изделий при помощи этого метода, отличающего его от горячего литья керамики и метода FDM, является отсутствие термопластичного связующего. Применение в качестве технологической связки терморезактивных смол позволяет совместить процесс выжигания связки с процессом нагрева при реакционном спекании. Данная особенность метода впрыска связующего позволяет не только уменьшить количество технологических переходов, снизив, таким образом, количество трудозатрат, брака и потерь электроэнергии более чем в два раза, но и позволяет формовать изделия диаметром 600 мм и выше. Для отработки технологии Binder Jetting были проведены следующие исследования:

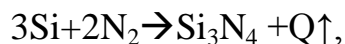
1. Отработка составов двухкомпонентного связующего;
2. Отработка составов исходного порошка;
3. Отработка методов уплотнения порошка перед нанесением связующего.

Отработка составов двухкомпонентного связующего проходила в два этапа. На первом этапе варьировалось весовое содержание диановой эпоксидной смолы ЭД-20 (в диапазоне от 10 до 20 вес.%), введенной в состав исходного порошка кремния, при постоянной массе используемого отвердителя. В качестве критерия выбора оптимального состава исходного порошка использовалась прочность получаемых образцов на изгиб. На втором этапе производился подбор водно-спиртовых композиций, позволяющих обеспечить эффективный впрыск отвердителя термоструйным картриджем. В этом случае в качестве основного критерия выбора использовался ресурс непрерывной работы картриджа. В результате данных исследований удалось установить, что оптимальное весовое содержание в исходном порошке эпоксидной смолы ЭД-20 составляет 12 вес.%, а состав второго компонента представляет собой 10% раствор отвердителя — тетраэтиленпентамина в водно-спиртовом растворе (вода + этанол в весовой пропорции 3:1).

Отработка методов уплотнения порошка перед нанесением связующего потребовалась по причине низкого значения насыпной плотности исходного порошка. Одностороннее уплотнение порошка с созданием давления 7...8 МПа в его поверхностном слое при помощи винтового пресса позволило повысить изгибную прочность спеченных образцов с 50 ± 5 МПа (после спекания образцов, полученных без уплотнения) до 180 ± 20 МПа. Минимальная пористость таких образцов за счет дополнительного компактирования перед нанесением связующего составила 17%, что более чем в 2 раза ниже, чем в случае с неуплотняемым исходным порошком. Сложность организации высоких давлений при уплотнении порошка потребовала разработки процесса интенсификации процесса компактирования с помощью продольных ультразвуковых колебаний. Применение ультразвукового пьезоизлучателя мощностью 200...300 Вт (при площади зоны формовки 144 см^2) позволяет снизить необходимое давление при уплотнении порошка до 0,2...2,5 МПа при сохранении изгибной прочности спеченных образцов на уровне 150...190 МПа.

На четвертом этапе была разработана технология реакционного спекания отформованных из кремния заготовок. Этот метод получения керамики заключается в азотировании заготовок в газообразном азоте, при этом кремний превращается в

нитрид кремния в результате химической реакции взаимодействия с азотом по экзотермической реакции



начинающейся после нагрева до 1443 К. Практически безусадочный синтез отформованного полуфабриката обусловлен тем, что 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 ее объема. Процесс проводится в переоборудованной для этой задачи вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16-3 (рис.11).

Для отработки технологии реакционного спекания были проведены следующие исследования:

1. Проведено математическое моделирование температурного и газового режимов при реакционном спекании с использованием физико-математической модели, основанной на законах сохранения массы, импульса и энергии двухфазной смеси, записанных в дифференциальной форме. Применение данной физико-математической модели и вычислительных алгоритмов для моделирования синтеза изделий по технологии реакционного спекания позволило выделить опорные параметры этого процесса, в частности критические значения принудительного снижения температуры, необходимого для останковки цепного характера реакции взаимодействия кремния с азотом в диапазоне температур 1443 – 1523 К, что позволило снизить количество дорогостоящих натуральных экспериментов, проводимых в печи СНВЭ-1.3.1/16 по отладке температурного и газового режимов;

2. Выполнены экспериментальные работы по отладке температурного и газового режимов реакционного спекания в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16, которые обеспечили получение изделий с объемным выходом продукта реакции (Si_3N_4) не менее 0,55 при давлении азота не превышающим 0,15 МПа и температуре до 1723 К. Таким образом, в главе 3, изложены результаты отработки приемов и технологических режимов получения заготовок деталей ЭРД по технологиям горячего литья керамики, трехмерного моделирования методами наплавляемого слоя и впрыска связующего, а также метод синтеза керамических изделий путем реакционного спекания заготовок. Все три метода формовки изделий позволяют обеспечить машиностроительную точность размеров (0,01 мм при горячем литье керамики и 0,2 мм при трехмерном моделировании) без дополнительной механической обработки деталей.

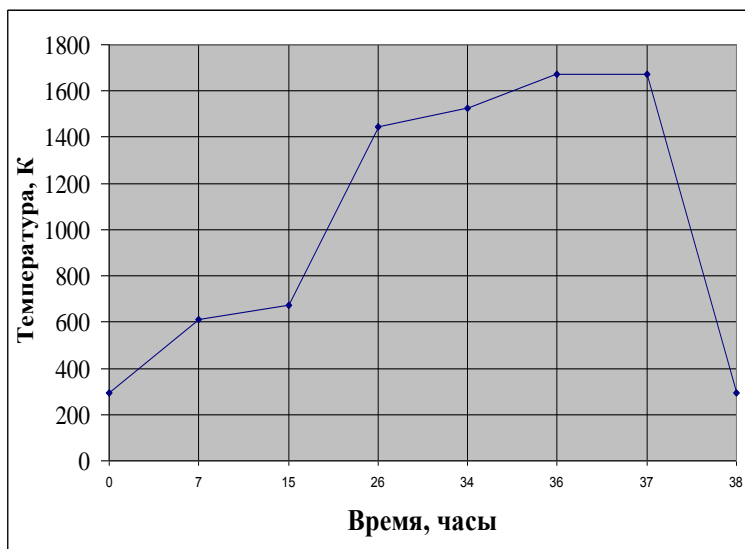


Рисунок 11 – Вакуумная печь СНВЭ-1.3.1/16-3 (слева), и установленный оптимальный температурный режим реакционного спекания (справа)

Четвертая глава посвящена проверке эксплуатационных свойств разработанных материалов. Для проверки были проведены исследования функционирования разработанной керамики в различных типах ЭРД. Работы проводились совместно со специалистами кафедр 204, 208, 901, 903 МАИ и НИИПМЭ МАИ.

В первую очередь было проверено функционирование керамики в модели стационарного плазменного двигателя (СПД) мощностью 300 – 500 Вт. Ее особенностью являлось то, что ускорительный канал 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 традиционной керамики марки БГП-10 и керамики на основе нитрида кремния в диапазоне расходов 1...1,6 мг/с и разрядных напряжениях U_p 160...320 В показали, что при использовании новой керамики имеет место повышение уровня интегральных характеристик: снижение тока разряда на 3-5 % при одновременном повышении тягового к. п. д. на 7-10 %. Для оценки стойкости к ионному распылению новой керамики проводились длительные испытания двигателя с кольцами из новой керамики в выходной части разрядной камеры. «Износ» керамики в выходном сечении двигателя составил в среднем 0,1 мм. Для сравнения при испытании данного двигателя с керамическими кольцами из БГП-10 в аналогичных условиях работы «износ» изолятора составил 0,15...0,22 мм. По результатам данных испытаний можно констатировать, что применение новой керамики способно потенциально повысить ресурс СПД по разрушению керамики не менее, чем в 1,2-1,5 раза.

Вторым типом ЭРД, на котором проводилось апробирование новой керамики, являлся высокочастотный ионный двигатель (ВЧИД). Были проведены сравнительные исследования работы двигателя при замене материала стенок газоразрядной камеры (ГРК), в которой происходит ионизация ксенона. Исследовались камеры цилиндрической формы диаметром 100 мм. Испытания

проводились как с традиционными для ВЧИД материалами: кварцевое стекло и окись алюминия (керамика марки ВК-100-2), так и новыми, полученными в рамках данной работы по технологии горячего литья керамики с последующим РСНК – керамического композита, содержащего равные доли корунда и нитрида кремния – 50 % Si_3N_4 + 50 % Al_2O_3 . В ходе испытаний никаких существенных отклонений в параметрах двигателя выявлено не было. С учетом погрешности измерений можно утверждать, что применение новых материалов не ухудшает работу ВЧИД.

В рамках ОКР по заказу ОКБ «Факел» была изготовлена сферическая ГРК из композиционной керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$ диаметром 160мм. Данная камера в составе лабораторной модели ВЧИД успешно выдержала не только огневые испытания, но и тесты 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 керамики на основе нитрида кремния позволяют использовать ее для изготовления деталей различных типов ЭРД для космических летательных аппаратов. 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

1. Получено семейство композиционных керамических материалов с матрицей из нитрида кремния и дисперсными неорганическими наполнителями. Установлена возможность применения керамик системы BN - Si_3N_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$ (с содержанием дисперсной фазы наполнителя до 90 вес. %) в качестве материала для изготовления деталей электроракетных двигателей.

2. Проведены исследования устойчивости полученных керамических материалов к ионно-плазменному распылению. Показано, что разработанные материалы не уступают по стойкости традиционно используемым керамическим композитам типа БГП ($\text{BN} + \text{SiO}_2$) и СБН (Сиалон+BN), применяемым при изготовлении современных ЭРД.

3. Выполнены исследования физических и электрофизических свойств керамических материалов системы BN - Si_3N_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, показавшие, высокие диэлектрические свойства полученных материалов. Измеренная электрическая прочность для керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$ выше 11 кВ/мм, диэлектрическая проницаемость не ниже 8.0, тангенс диэлектрических потерь не выше 10^{-4} . Эти параметры не хуже, чем у алундовой керамики марки ВК92.

4. Спроектировано, изготовлено и апробировано оборудование для получения заготовок по технологиям горячего литья керамики, трехмерного моделирования методами наплавленного слоя и впрыска связующего. Отработаны приемы и режимы технологических процессов.

5. 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.

6. Осуществлена проверка эксплуатационных свойств разработанных материалов и технологии их получения, для чего изготовлены керамические детали (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 публикаций по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных изданиях:

1. 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.
2. Poliakov P.O., Soliayev Y.O., **Sitnikov S.A.**, et al. Numerical modeling of residual thermal stresses in Si_3N_4 based high-porous fibrous ceramics // International Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. V. 111. No 2. p. 319-330.
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. Разработка технологии получения композиционных керамических материалов на основе нитрида кремния // Вестник Московского авиационного института. 2010. Т. 17. №2. С. 20.
5. Помогайло А.Д., (...) **Ситников С. А.**, Фетисов Г. П. Гафнийсодержащие нанокompозиты: получение и свойства // Технология металлов. 2010. №10. С. 19 – 25.
6. Юрищева А.А., Фетисов Г.П., **Ситников С.А.**, и др. Характеристика композиционных материалов на основе соединений железа, полученных механохимическим диспергированием // Технология металлов. 2011. №9. С. 41 – 45.
7. 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.

8. 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>.

9. 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.

Другие публикации:

10. 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.).

11. Тазетдинов Р.Г., Прокофьев М.В., **Ситников С.А.** Эрозионно-стойкая керамика для разрядной камеры стационарно-плазменного двигателя (СПД) // 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.118 (124 с.).

12. Прокофьев М.В., **Ситников С.А.**, Тазетдинов Р.Г. Выбор засыпки для предварительного обжига керамики // Материалы VIII Международного симпозиума "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред", (Ярополец, 11 – 15 февраля 2002). М: 2002. С.126 (212 с.).

13. Прокофьев М.В., **Ситников С.А.**, Тазетдинов Р.Г. Исследование влияния технологии изготовления на эрозионную стойкость керамической разрядной камеры СПД // Материалы VIII Международного симпозиума "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред", (Ярополец, 11 – 15 февраля 2002). М: 2002. С.126 (212 с.).

14. 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.).

15. Полимерные композиционные материалы функционизированные наночастицами / Фетисов Г.П., Кузьмичев Ф.Г., (...) **С.А. Ситников** // 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. 61 – 62 (190с.).

16. 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

17. **Sitnikov S.A.** High-temperature oxidative resistance of silicon nitride ceramic units // Program and abstracts of Physics and chemistry of advanced materials

summer school 2011 «Electronic and optical properties of nanoscale materials» (San Sebastian (Spain) 4-7 July 2011), San Sebastian: 2011. P. 71. (91 P.)

18. 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.)

19. Рабинский Л.Н., **Ситников С.А.**, Соляев Ю.О. Сравнительная оценка существующих методик расчета остаточного напряженно-деформированного состояния и прогноза эффективных характеристик композиционной 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.107 – 108 (226 с.).

20. 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 нитридокремниевой 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.).