

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»**

---

На правах рукописи

Бубнёнков Богдан Борисович

Разработка технологии селективного лазерного спекания тонкостенных и сложнопрофильных изделий из карбида кремния

2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель к.ф.-м.н. Иванов Иван Алексеевич

Москва - 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Свойства SiC – структура, механические и теплофизические свойства, виды материалов, стандартные целевые применения, перспективные применения	13
1.1.1 Структура и свойства	13
1.1.2 Применение и условия эксплуатации материала	17
1.1.3 Перспективные области применения, ограниченные технологиями производства	19
1.2 Стандартные технологии получения SiC и формования изделий из него. Модификация состава и композиционные материалы на основе SiC	21
1.2.1 Получение исходного материала	21
1.2.2 Формование и основные виды материалов на основе SiC	26
1.2.3 Модификация состава и свойств SiC материалов	35
1.2.4 Материалы на основе SiC	41
1.3 Сравнительный анализ особенностей существующих методов АТ для SiC. Сравнение свойств получаемых изделий со стандартными технологиями формования	43
1.3.1. SLA/DLP/LCD	44
1.3.2 BJ	52
1.3.3 DIW	56
1.3.4 SLS	61
1.4 Анализ применимости СЛС метода для SiC	67
1.5 Выводы по литературному обзору	73
ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	77
2.1 Исходные материалы	77
2.1.1 Характеристика исходных материалов	77
2.1.2 Определение технологических свойств исходного порошкового материала	77
2.2 Установка СЛС, описание параметров модулей и методики работы	80
2.2 Методика проведения постобработки	82
2.3 Методика определения плотности и пористости СЛС-заготовок и готовых изделий	84
2.3.1 Выбор ГОСТ для определения плотности образцов	84
2.3.2 Методика определения плотности	85

2.3.3 Методика проведения томографии	86
2.4 Микроструктурные исследования – РЭМ, ПЭМ и ЭДС анализ	87
2.5 Методика рентгенофазового анализа	88
2.6 Методика теплофизических испытаний, тип и описание методик и результатов	88
2.6.1 Температурный коэффициент линейного расширения	88
2.6.2 Стойкость к окислению	89
2.6.3 Теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность	89
2.7 Методика механических испытаний, тип и описание методик и результатов	91
2.7.1 Испытания на прочность при сжатии и трехточечном изгибе	91
<b>ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ, АПРОБАЦИЯ РАСЧЁТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СЛС SiC. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ</b>	
3.1 Расчет теплового воздействия для спекания и параметров СЛС	92
Выводы по разделу 3.1	101
3.2 Аprobация параметров СЛС, выбор исходного материала, оптимизация режимов	103
3.2.1 Входной контроль и оценка пригодности	103
3.2.2 Аprobация формуемости слоя доступными порошками	109
Выводы по разделу 3.2	110
3.3 Аprobация расчетных значений технологических параметров СЛС	111
3.4 Исследование механизма спекания СЛС	116
3.4.1 Исследование микроструктуры спеченного лазером порошкового слоя SiC	116
3.4.2 Исследование поверхностного слоя исходной частицы SiC после лазерного воздействия	119
Выводы по разделам 3.3-3.4	130
3.5 Определение и оптимизация ключевых технологических параметров СЛС, влияющих на процесс спекания порошка SiC и на плотность получаемых образцов	131
Выводы по разделу 3.5	146
<b>ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОСТОБРАБОТКИ СЛС - ЗАГОТОВОК SiC И ОПЕРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КОНЕЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ</b>	
4.1 Постобработка СЛС-заготовок методами пропитки, пиролиза и силицирования	148
4.1.1 Технологические особенности проведения постобработки СЛС-заготовок из SiC	150
4.1.2 Пироуглеродное уплотнение и силицирование	151

4.1.3 Микроструктурные исследования	155
Выводы по разделу 4.1	159
4.2 Определение теплофизических и физико-механических свойств СЛС изделий из SiC после постобработки	160
4.2.1 Определение теплофизических свойств	160
4.2.2 Определение физико-механических свойств	165
4.2.3 Томография	166
Выводы по разделу 4.2	170
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	172
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	173
ПРИЛОЖЕНИЕ А	190
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	191
ПРИЛОЖЕНИЕ В	192
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	197

## ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния обладает уникальным сочетанием характеристик, таких как: высокая твердость, высокая теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, жаростойкость, коррозионная и радиационная стойкость, низкий удельный вес. Помимо нагревателей и абразивов, материалы на основе SiC применяются в высокотеплонагруженных узлах аэрокосмической отрасли, в парах трения, как изолирующие уплотнения для агрессивных сред, в узлах с большими перепадами температур, для обеспечения низкого теплового расширения в тяжелом энергетическом машиностроении, а также в качестве материала с высокими оптическими способностями в лазерной технике. Однако изготовление изделий стандартными «вычитающими» субтрактивными технологиями из заготовок не реализуется из-за высокой твердости, низкой трещиностойкости и высокой дороговизны и большой доли брака, что значительно снижает конкурентоспособность таких деталей и ограничивает их применение [1].

Детали из карбидной керамики на основе SiC, как правило, производят стандартными методами: спекания без давления в течение 48+ часов, методами прессования (ГП, ИПС, ГИП) за счет твердофазного/жидкофазного/реакционного спекания и силицированием углеродных пористых заготовок за счет реакционного спекания. Изделия, полученные методами прессования, обладают наилучшими свойствами, обычно имеют относительную плотность выше 95% и прочность выше 300 МПа. Однако сложнопрофильные и тонкостенные SiC детали зачастую невозможно изготовить с использованием стандартных технологий, что во многом ограничивает инженерное применение карбида кремния. Для производства SiC-керамики сложной формы известны попытки применения различных технологий, таких как ленточное литье, гелевое литье, шликерное литье. Эти методы характеризуются большой длительностью процесса, высокими затратами и низкой точностью, что ограничивает их применение. Кроме того, чрезвычайно непростой задачей является изготовление деталей с изогнутыми тонкостенными поверхностями и деталей с сочетанием различных толщин сечений от тонких (1-3 мм), до размеров более 10 мм (что приводит к дефектообразованию при удалении связующего компонента из-за возникновения внутренних напряжений и трещин при газообразовании, что также влияет на размерную точность). Также существенным ограничением при производстве является минимальная допустимая толщина стенок изделия и формирование разветвленных каналов [1].

Использование аддитивных технологий может стать решением данной задачи. Известно, что АТ обеспечивают больше возможностей при изготовлении с точки зрения сложности детали. Среди методов АТ для изготовления керамических изделий выделяют SLA, BJ, DIW [1].

SLA – выборочное послойное отверждение смеси фотополимера и порошка основного материала при помощи источника света, затем пиролиз и силицирование; BJ – выборочное послойное склеивание порошкового материала – нанесение клея на порошковый слой, затем пиролиз и силицирование; DIW – экструзия материала (керамическая паста = порошок + связующее) с помощью печатающей головки слой за слоем, затем пиролиз и силицирование. Постобработка, как правило, включает стадии удаления связующего полимерного компонента и уплотнение материала путем обработки давлением или заполнения пор более легкоплавким компонентом, например, кремнием [1, 2].

Метод SLS (рус. СЛС), по сравнению с другими методами 3D печати и применительно к производству керамических конструкционных материалов, потенциально имеет ряд преимуществ:

1. Отсутствие необходимости подготовки исходного материала, смешивая с полимером, т.е. использование в качестве исходного компонента чистого порошка без добавок.
2. Меньший коэффициент усадки относительно CAD-модели, что позволит получать сложнопрофильные изделия с высокой точностью, в том числе тонкостенные.
3. Пониженное содержание полимерного связующего, что при последующей постобработке – пиролизе, даёт меньшее количество напряжений по сечению заготовки в ходе разложения полимера [2].

Преимущества SLS позволят расширить номенклатуру синтезируемых жаростойких, жаропрочных, коррозионностойких и радиационностойких изделий на основе карбида кремния в части увеличения сложности их геометрии и топологической оптимизации, а также позволят существенно сократить объем механической обработки, что критически важно для изделий с внутренней геометрией и полостями, где механическое воздействие затруднено или невозможно [2].

Согласно диаграмме состояния, карбид кремния является стехиометрическим соединением и не существует в жидкой фазе. При температуре «плавления» 2730 °C SiC мгновенно сублимируется, или, иными словами, инконгруэнтно плавится - распадается на кремний и углерод с активным газовыделением. По этой причине для формирования

изделий используют стандартные технологии спекания порошков при  $T=0,8T_{пл}$ , где преобладает механизм твердофазного спекания, а также реализуется механизм испарения-конденсации, но в заметно меньшей степени [3]. Таким образом, ранее полагалось, что краткосрочное лазерное воздействие в установках селективного лазерного плавления и спекания (СЛП/СЛС) не позволит реализовать спекание частиц карбида кремния и формирование изделия из-за физической природы данного химического соединения, исключающей плавление и требующей длительного нагрева для реализации твердофазной взаимной диффузии частиц SiC с возможностью использования спекающих добавок для интенсификации данного процесса.

В данной работе был исследован механизм краткосрочного воздействия ЛИ на порошковый SiC материал, что позволило изучить зависимости влияния ЛИ на формирование микроструктуры и обеспечить такие температурно-временные условия, при которых будет происходить спекание частиц порошка и возможным станет получение изделий. Также проведено исследование методов постобработки получаемых изделий для уплотнения структуры получаемых методом СЛС заготовок.

**Актуальность** диссертационной работы подтверждается реализацией ряда проектов, посвященных разработке технологии получения тонкостенных изделий сложной формы из карбида кремния в рамках комплексной научной программы Госкорпорации «Росатом»:

1) В рамках выполнения проекта РГТН «Разработка технологии изготовления крупногабаритных керамических изделий методом селективного лазерного спекания с применением кластерной лазерно-оптической системы сканирования» в 2022 г. - отчёт о НИР, Договор № 227/4900-Д/220693.3810000 от 26.10.2022. Название: «Изготовление лабораторных образцов керамического композиционного материала на основе реакционно-спеченного карбида кремния (печать образцов)»;

2) В рамках выполнения проекта РГТН «Разработка технологии изготовления крупногабаритных керамических изделий методом селективного лазерного спекания с применением кластерной лазерно-оптической системы сканирования» в 2023-2024 гг. - отчёт о НИР. Договор № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024. Название: «Разработка и изготовление оборудования для селективного лазерного спекания с применением кластерной лазерно-оптической системы сканирования» Этап 2 (заключительный).

**Целью работы** являлась разработка технологии получения тонкостенных и сложнопрофильных изделий из порошка карбида кремния методом СЛС, включающей в себя операции их постобработки в виде пропитки, пиролиза и силицирования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Выбор исходных порошковых материалов для проведения эксперимента СЛС. Исследование технологических свойств выбранных материалов.
2. Расчет технологических параметров СЛС для изготовления лабораторных образцов из выбранного порошка. Составление матрицы начальных технологических параметров.
3. Проведение серий экспериментов по воздействию ЛИ на порошковый слой с разной плотностью энергии для оценки влияния и выявления закономерностей при формировании микроструктуры. Исследование механизма спекания SiC под воздействием ЛИ.
4. Определение и оптимизация ключевых технологических параметров СЛС, влияющих на процесс спекания порошка SiC и на плотность получаемых образцов. Изготовление образцов и определение плотности, фазового состава, исследование микроструктуры.
5. Определение и оптимизация ключевых технологических параметров методов постобработки полученных СЛС-заготовок, влияющих на плотность, фазовый состав, и теплофизические свойства изделий.
6. Разработка рекомендаций по созданию специализированной на SiC промышленной СЛС-установки для производства сложнопрофильных и тонкостенных изделий. Изготовление целевых изделий.

### **Научная новизна**

1) Установлен механизм спекания изделий из карбида кремния в среде аргона при Yb-лазерном воздействии ( $\lambda = 1070$  нм), заключающийся в увеличении межчастичных контактов за счет диссоциации SiC в поверхностном слое частиц, образования кремниевого расплава и последующей кристаллизации на их поверхности двухслойной структуры, толщина которой линейно зависит от плотности энергии лазерного излучения в интервале  $E=60-150$  Дж/мм<sup>3</sup>. Поверхностный слой толщиной до 1 мкм состоит из кристаллической матрицы кремния, армированной нанозернами SiC (40 - 60 нм), а подслой (3-5 мкм) состоит из аморфного и кристаллического кремния с частицами графитизированного углерода (0,3 - 0,8 мкм).

2) Обнаружена экстремальная зависимость относительной плотности СЛС-заготовок ( $\rho$ ) от плотности энергии лазерного излучения, заключающаяся в достижении максимального значения  $\rho=87\%$  при  $E=90 \pm 10$  Дж/мм<sup>3</sup> и позволяющая управлять плотностью в интервале  $\rho=40-87\%$ . При  $E \geq 130$  Дж/мм<sup>3</sup> вследствие интенсивной диссоциации SiC образуются расслойные трещины, а ниже 60 Дж/мм<sup>3</sup> - не происходит спекания порошка.

3) Показано, что при формировании окончательной структуры изделий на этапе силицирования СЛС-заготовок, прошедших цикл пироуглеродного насыщения, в качестве источника углерода, наряду с пироуглеродом, выступают частицы графитизированного углерода размером 0,3 - 0,8 мкм, образующиеся в результате диссоциации карбида кремния при СЛС. Это позволило при относительной плотности изделия 99,8% увеличить объемную долю SiC до 35 %.

### **Практическая значимость**

1) Найдены оптимальные режимы селективного лазерного спекания (СЛС) при получении изделий на основе карбида кремния, в том числе крупногабаритных - до 950 мм. Разработаны и зарегистрированы технологические инструкции: №006.002.11-0012-2022 «Селективное лазерное спекание карбидокремниевых материалов» и №013.010.11-0008-2024 «Изготовление макета целевого изделия с применением ОО установки СЛС».

2) Разработана технология получения крупногабаритных изделий сложной формы из карбида кремния, основанная на сочетании СЛС с трехстадийной постобработкой, включающей пропитку СЛС-заготовки высокоуглеродсодержащим полимером, пиролиз полимера (карбонизация) и силицирование карбонизированной заготовки. Уведомление о создании РИД №112 от 25.10.2024, приказ о признании РИД секретом производства (ноу-хау) № 234/342-П от 25.12.2024 г. на производство макета тонкостенного крупногабаритного (950 мм) изделия оптического назначения.

3) На основе разработанных рекомендаций изготовлена специализированная установка «MeltMaster3D-1000» с 8-лазерной лазерно-оптической системой сканирования и размерами рабочей зоны 1000 x 1000 x 300 мм, предназначенная для изготовления крупногабаритных изделий из карбида кремния, которая была внедрена в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» Госкорпорация «Росатом», получен акт о внедрении.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических и машинных методов обработки данных, а также сопоставлением полученных результатов со стандартными методами изготовления изделий.

### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Молодежная научно-практическая конференция "Материалы и технологии в атомной энергетике" ВНИИНМ 2022, 23-24 июня 2022 г., Москва, Россия; Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные материалы атомной энергетике» 2023, 11-15 сентября 2023 г., Екатеринбург, Россия; 21-я Международная школа-конференция им. Б.А. Калина «Новые материалы (НМ-2023): Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», 17-19 октября 2023 г., Москва, Россия; X Международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство», 18-19 апреля 2024 г., Рыбинск, Россия; XV конференция молодых специалистов «Перспективы развития металлургических отраслей», 10-11 июля 2024 г., Москва, Россия; X Всероссийская конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2025), 26-29 марта 2025 г., Ижевск, Россия; Стратегическая сессия «Аддитивные технологии: задачи и перспективы» АГТУ «Высшая школа нефти», 3-4 июня 2025 года, Республика Татарстан, г. Альметьевск; Научно-техническая конференция «Материалы для энергетического машиностроения: актуальные проблемы разработки и внедрения», АО «НПО «ЦНИИТМАШ», 15-16 октября 2025 года, г. Москва.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Физические закономерности процессов и механизм спекания порошка карбида кремния в процессе лазерного воздействия при формировании изделий в процессе СЛС.
2. Закономерности влияния технологических параметров СЛС на структуру, фазовый состав и плотность СЛС-заготовок из карбида кремния.
3. Технологические особенности лазерного синтеза заготовок изделий методом СЛС из порошка карбида кремния без спекающих добавок.
4. Результаты исследований влияния методов постобработки СЛС-заготовок на плотность, фазовый состав, структуру, теплофизические и механические свойства изделий.

## **Публикации**

По материалам диссертации имеется 8 публикаций, в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 5 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций и 1 «Ноу-хау».

### **Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:**

1. **Бубнёнков Б.Б.**, Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Юдин А.В., Такташов А.Е., Старков А.М., Шарапов И.С., Алексеева Е.М. Исследование влияния технологических параметров на свойства образцов из SiC, получаемых методом селективного лазерного спекания. Часть 1 // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 18 (3) (2024) 71–84. DOI 10.17073/1997-308X-2024-3-71-84

2. **Бубнёнков Б.Б.**, Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Шарапов И.С., Веселков С.Н. Повышение плотности пористых СЛС-заготовок из карбида кремния пропиткой, пиролизом и силицированием // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 19 (5) (2025) 80–93. DOI 10.17073/1997-308X-2025-5-80-93.

«Ноу-хау»: Юдин А.В., **Бубнёнков Б.Б.**, Свистунов Е.И., Жармухамбетов А.С. Ноу-хау: Технология изготовления макета целевого изделия с применением ОО установки СЛС. Зарегистрировано в реестре АО «НПО «ЦНИИТМАШ»: уведомление о создании РИД №112 от 25.10.2024, приказ о признании РИД секретом производства (ноу-хау) № 234/342-П от 25.12.2024 г.

### **Публикации в материалах научно-технических конференций:**

1. **Бубнёнков Б.Б.**, Иванов И.А., Юдин А.В., Жармухамбетов А.С., Свистунов Е.И. «Селективное лазерное спекание карбидокремниевого материала и его свойства» // Материалы и технологии в атомной энергетике: Программа конференции и тезисы докладов, Москва, 23–24 июня 2021 года. – Москва: ВНИИНМ, 2021. – 95 с. – с. 17. – EDN DAOMFJ.

2. **Бубнёнков Б.Б.**, Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Юдин А.В., Такташов А.Е. «Перспективы использования в атомной отрасли изделий из карбида кремния получаемых методами АТ» // Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные материалы атомной энергетике», 11-15 сентября 2023 г., Екатеринбург: тезисы докладов. – Екатеринбург, 2023. – М.: «Перо», 2023. – 99 с.

3. **Бубнёнков Б.Б.** «Технология 3D-печати объёмных образцов сложной формы из карбида кремния методом СЛС» // **НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: Перспективные материалы и технологии получения материалов и методы их исследования: Сборник тезисов докладов 21-й Международной школы-конференции имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов.** – Москва, 17 – 19 октября 2023 г. М.: НИЯУ МИФИ, 2023. – 200 с. – с.37 – 38.

4. **Бубнёнков Б.Б.** «Аддитивные методы производства изделий из керамических композиционных материалов на основе карбида кремния» // **Сборник тезисов XV конференции молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий»** – Москва, 10-11 июля 2024 г. М: издательство МИИ, 2024. – 182 с.;

5. **Бубнёнков Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Нарзуллоев У.У.** Исследование механизма спекания порошка карбида кремния под воздействием лазерного излучения. X Всероссийская конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2025). 2025. С. 156-158.

#### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка использованной литературы из 161 наименования и 4 приложений. Диссертация содержит 198 страниц, 23 таблицы и 76 рисунков.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Свойства SiC – структура, механические и теплофизические свойства, виды материалов, стандартные целевые применения, перспективные применения

Чистый карбид кремния (SiC) представляет собой прозрачные кристаллы практически не отличимые от алмаза, имеет незначительно более низкую твердость, электро- и теплопроводность, чем алмаз, что используется для индентификации данного материала. Цвет может отличаться в зависимости от наличия примесей (зеленый, черный, желтый). В природе данный материал встречается крайне редко, его минерал имеет название муассанит, названный по имени обнаружившего его в 1893 году Фердинанда Фредерика Анри Муассона. Чаще всего встречается в обломках метеоритов и в редких месторождениях корунда и кимберлита, а по результатам исследований обнаружен в межзвездном пространстве на других космических телах и, в том числе, на лунной поверхности [3, 4].

#### 1.1.1 Структура и свойства

Карбид кремния является бинарным ковалентным (на 90%, и на 10% ионным) соединением кремния и углерода, что обуславливает прочность данной связи. Элементарная ячейка соединения имеет тетрагональную сингонию с кремнием на углах и углеродом в центре объема тетраэдра и схожа с алмазом по величине ее углов ( $109^\circ$ ), а прочность связи у SiC ниже лишь на 15%. Исходя из фазовой диаграммы кремний-углерод (рис. 1) можно сделать вывод, что в равновесном состоянии SiC является стехиометрическим соединением (50 ат.% Si, 50 ат.% C / 70,05 масс.% Si, 29,95 масс.% C), не имеющим других равновесных фазовых модификаций. Это связано с особенностями ковалентной связи, поскольку термодинамическая стабильность соединения может быть обеспечена лишь при соотношении атомов 1:1, поскольку каждый атом имеет валентность IV, что делает невыгодным существование других нестехиометрических соединений в случае преобладания одного или другого компонента из-за значительных потенциальных затрат энергии на формирование дефектной атомно-кристаллической решетки с большой свободной энергией, искажая баланс связей и нарушая электронейтральность соединения. Однако несмотря на это, в экспериментах при повышенной температуре и давлении были получены метастабильные фазы  $\text{SiC}_x$  с вакансиями или межузельными атомами, но такие фазы быстро распадаются при нормальных условиях [5-15]. В случае наличия примесных

атомов азота или бора, примеси могут компенсировать заряды, но стехиометрия SiC остается близкой к соотношению 1:1 [16].

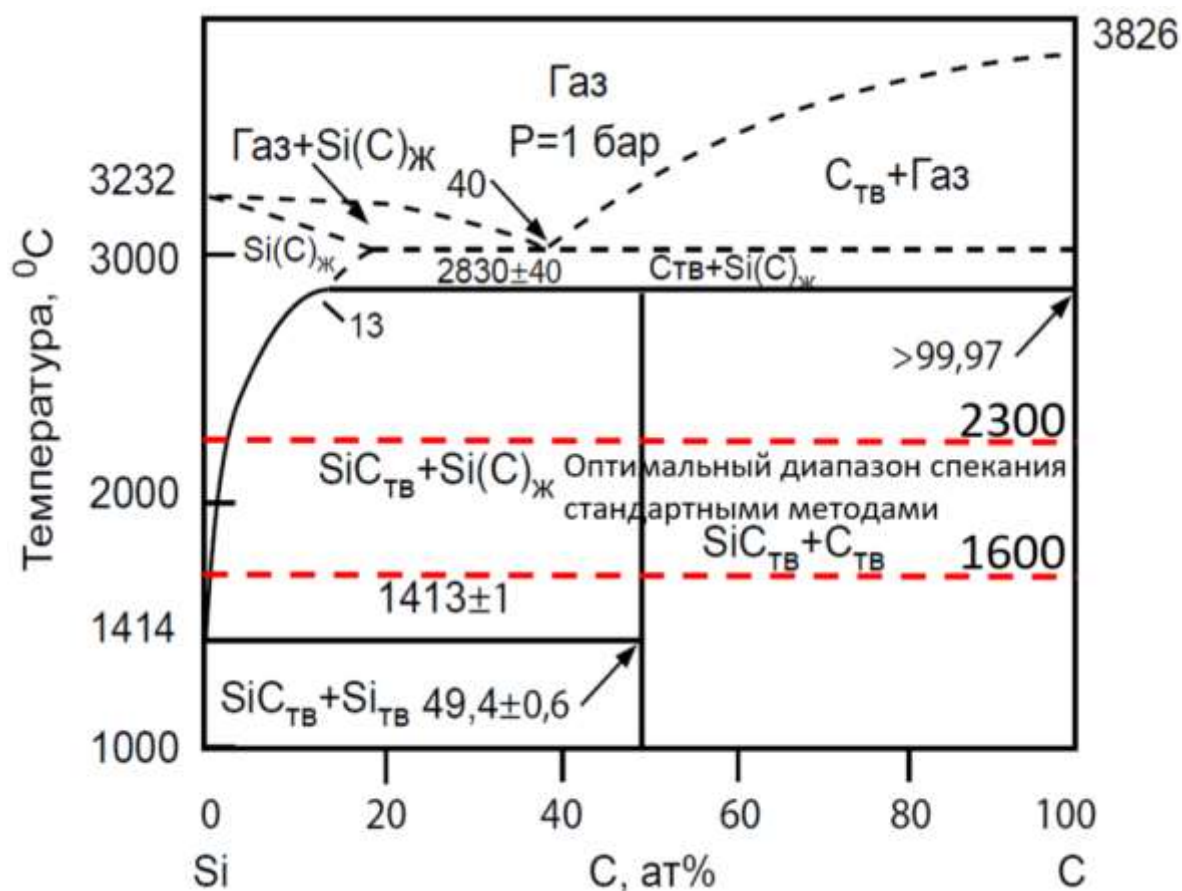


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы кремний-углерод [17]

Но, несмотря на то, что SiC является стехиометрическим соединением, он может иметь множество аллотропных модификаций. Кристаллическая решетка, в зависимости от расположения атомов в ней может иметь конфигурацию: 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 10H, 14H, 21H, 9R, 15R, 19R, 24R и другие. Самыми распространенными из них являются 3C, 4H, 6H, 15R. При этом существует две основные фазовые модификации:  $\alpha$ -SiC, существующая выше 2000 °C и  $\beta$ -SiC, существующая ниже 2000 °C. Так, гексагональные (nH) и ромбоэдрическая (nR) модификации относятся к  $\alpha$ -SiC, а кубические (nC) к  $\beta$ -SiC. Изменение температуры, давления, химического состава (примесей) в значительной степени влияет на механизм формирования кристаллической решетки и на то, какой политип в итоге сформируется. В свою очередь, структура политипов может существенно отличаться и, как следствие, свойства также будут иметь отличия: плотность, химическая стойкость, прочностные, электрофизические и оптические

характеристики (табл. 1). Все политипы устойчивы к окислению на воздухе до 1200-1600 °С (образуется пассивирующий слой SiO<sub>2</sub>). 4Н-SiC демонстрирует наилучшую стойкость в расплавах солей (например, NaCl/KCl). [16,18]

Таблица 1 – Свойства монокристаллов карбида кремния различных модификаций [16-21]

Политип	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Химическая стойкость	Прочность (МУ), ГПа	Теплопроводность, Вт/м*К	Электропроводность, См/см	Отражательная способность
3С-SiC	3,21	К кислотам до 800 °С	20-25	360-490	п-тип: $\sigma=10^{-2}$ - $10^2$	25-35
4Н-SiC	3,22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> вплоть до 1000 °С	25-30	490 330	п-тип: $\sigma=10^{-3}$ - $10^3$	30-40
6Н-SiC	3,21	Идентично 4Н	22-28	420 290	р-тип: $\sigma=10^{-4}$ - $10^{-1}$	20-30
15R-SiC	3,22	Уступает 4Н/6Н	18-23	380 260	п-тип: $\sigma=10^{-2}$ - $10^1$	15-25

Значения прочности в таблице 1 указаны для монокристаллов, однако нанопористые формы SiC могут иметь модуль упругости вплоть до 50 ГПа. Анизотропия прочности наиболее выражена у 6Н-SiC (различие до 15% вдоль и поперёк с-оси) [19].

Теплопроводность максимальна для 4Н-SiC из-за меньшего рассеяния фононов на границах политипов. В поликристаллическом SiC теплопроводность снижается на 30–50% относительно монокристалла и падает с ростом Т: от 490 (300 К) до 180 Вт/(м\*К) (1000 К) [20].

Отражательная способность зависит от чистоты обработки поверхности, а наибольшие значения обычно достигаются после полировки. 4Н-SiC используется для ИК - оптики благодаря сбалансированной оптимальной кристаллической структуре. Электропроводность сильно зависит от легирования (например, N-легирование 4Н-SiC даёт  $\sigma \sim 10^2$  См/см). Собственная проводимость (без легирования):  $10^{-10} - 10^{-12}$  См/см [21].

Однако свойства поликристаллического карбида кремния в значительной степени отличаются от монокристаллов и имеют следующие усредненные значения, представленные в таблице 2, в зависимости от метода формирования изделия.

Теоретическая плотность чистого  $\beta$ -SiC составляет 3,210 г/см<sup>3</sup>, чистого  $\alpha$ -SiC составляет 3,208 г/см<sup>3</sup>, благодаря чему материал относится к классу наиболее «легких»

керамик с ковалентной связью. Экспериментальные же данные показали значения плотности SiC в диапазоне от 3,166 до 3,249 г/см<sup>3</sup> [22].

Из приведенной **таблицы 2** стоит отметить, что наряду с другими материалами SiC имеет низкую плотность при высоких прочностных характеристиках – то есть высокую удельную прочность. По сравнению с наиболее часто используемыми материалами: алюминием марки 6061 и нержавеющей сталью 316 L, как и всякая другая керамика, SiC более хрупкий материал, но может работать при недоступных температурах для металлических материалов.

**Таблица 2 – Свойства поликристаллического карбида кремния в сравнении с другими материалами [22-24]**

Свойство	SiC	Al 6061	316 L	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	B <sub>4</sub> C	ZrO <sub>2</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,1-3,21	2,7	8,0	3,95	3,2	2,52	5,6-6,0
Теплопроводность, Вт/(м.к)	120-200	150-210	16,3	30	20-30	30-40	2-3
Температура плавления/сублимации, °С	2300-2830	550-650	1400	2072	1900	2450	2715
Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> К	3,6- 5,12	23,1	15-18	8,0	3,2	4,5	10-11
Твердость, ГПа	20,9-28,9	1,8-2,0	1,5-2,0	15-20	14-17	30-40	10-12
Прочность на изгиб, МПа	300-600	240	500-750	300-400	600-1000	300-400	800-1200
Модуль упругости, ГПа	384-446	65-70	193	380	300	450	200
Удельное электрическое сопротивление, Ом*м	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup>	3,7*10 <sup>-8</sup>	7,4*10 <sup>-7</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>10</sup>	0,1-1	10 <sup>12</sup>
Электропроводность, См/см	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	3,7*10 <sup>7</sup>	1,35*10 <sup>6</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-12</sup>
Отражательная способность	45	70-90	50-70	10-30	15-25	20-40	20-35

При сравнении прочности SiC с наиболее распространенными керамиками из общего ряда выделяется ZrO<sub>2</sub>, который демонстрирует высокую прочность благодаря механизму трансформационного упрочнения (переход под нагрузкой тетрагональной фазы в моноклинную). Однако было проведено множество исследований, в результате

которых доказана возможность повышения трещиностойкости и ударной вязкости SiC с помощью армирования карбид кремниевой матрицы различными волокнами.

В то же время, высокая температура плавления, низкий коэффициент термического расширения и высокая теплопроводность обуславливают размерную и фазовую стабильность SiC материала при высоких температурах делая его отличным кандидатным материалом для теплообменных элементов, в отличие от  $ZrO_2$ , который имеет практически нулевую теплопроводность и отлично подходит для теплоизоляции.

При 1200 °C в атмосферных условиях на поверхности начинает формироваться защитная оксидная пленка  $SiO_2$ , благодаря которой материал может использоваться до 1600 °C при атмосферных условиях.

Электрофизические и оптические характеристики SiC находятся на высоком уровне, уступая AL6061 и 316L, однако это нивелируется возможностью использования при повышенных температурах, что невозможно для данных металлических материалов.

С другой стороны, SiC считается одним из важнейших материалов, поглощающих микроволновое излучение, т.к. имеет хороший коэффициент диэлектрических потерь. Под воздействием сверхвысокой частоты (далее - СВЧ) SiC может поглощать электромагнитную энергию и легко нагревается. При комнатной температуре он имеет коэффициент диэлектрических потерь 1,71 при частоте 2,45 ГГц, при этом коэффициент диэлектрических потерь при той же частоте увеличивается до 27,99 при температуре 700 °C. Данная способность СВЧ поглощения, связана с полупроводимостью этого керамического материала [22].

### **1.1.2 Применение и условия эксплуатации материала**

Хотя карбид кремния обладает уникальным сочетанием свойств, среди которых высокая термостойкость, химическая инертность, износостойкость и механическая прочность, но несмотря на это, для каждого типа изделий существуют свои оптимальные условия эксплуатации. Наиболее часто материалы на основе карбида кремния применяются для изготовления следующих изделий:

1. Нагревательные элементы, благодаря высокой электропроводности материала. Обычно используются при нагреве до 1400 °C в окислительной атмосфере и вакууме из-за риска сублимации, до 1600 °C в инертной или восстановительной атмосфере.

2. Сопла, горелки, колосники, камеры сгорания возможно использовать до 1500 °С, устойчивы к продуктам сгорания, шлакам, абразивным частицам, стойки к термоударам и эрозии.

3. Теплозащитные элементы и футтеровка, огнеупорная термическая оснастка. Материал устойчив к термоциклированию – к многократным нагревам и охлаждениям, химическая и термическая стойкость. Возможен краткосрочный нагрев до 1800 °С.

4. Подшипники скольжения для применения в тяжелых условиях без ударных нагрузок при сухом трении или со смазками. Требуется точная подгонка пар трения во избежание заклинивания из-за недостаточного зазора или растрескивания из-за ударной нагрузки (люфта с биением). Температура эксплуатации может достигать до 800-1000 °С.

5. Распылительные износостойкие форсунки используются благодаря эрозионной абразивной износостойкости и низкому коэффициенту трения материала для распыления различных сред под высоким давлением.

6. Торцевые уплотнения. Также требуют точной подгонки во избежание перекосов и вибраций, эксплуатируются до 1200 °С в агрессивных жидкостях, например, в кислотах и щелочах.

7. Фильтры для расплавов используются, как правило, в металлургии для устранения крупных нежелательных примесей из разливаемого металла. Используются при температурах до 1600 °С и имеют различную величину пористости, в зависимости от назначения. Нельзя использовать с расплавами щелочных металлов Na и K из-за реакций взаимодействия с ними.

8. Детали насосов для перекачки расплавов солей предназначены для использования при температурах до 1200 °С. Ограничением являются соли на основе фторидов и плавиковая кислота.

9. Теплообменные элементы могут использоваться при температурах до 1200 °С в средах газ/газ или газ/жидкость благодаря высокой теплопроводности порядка 120 Вт/(м\*К) и более. Нежелательны перепады температур более 300 °С/мин

10. Лопатки и крыльчатки турбин также могут изготавливаться благодаря низкой удельной массе и высокой удельной прочности, но с обязательным армированием волокнами карбида кремния или с помощью других армирующих волокон для повышения динамической прочности материала при знакопеременных нагрузках.

11. Оптические зеркальные элементы изготавливаются из данного материала, поскольку он обладает низким коэффициентом термического расширения при нагреве, низкой теплоемкостью и высокой теплопроводностью, обладает отличными характеристиками отражательной способности и коэффициента преломления, что критически важно для использования в лазерных системах. Устойчивость к упругим деформациям материала делает его отличным кандидатом для изготовления крупногабаритных оптических элементов для которых отсутствие упругой деформации под собственной массой также является важным с точки зрения минимизации искажений сигнала.

12. Электротехнические элементы используются по причине хороших полупроводниковых свойств при температурах до 600 °С. Используется в ВЧ-устройствах и силовой электронике.

13. Покрyтия: износостойкие и теплозащитные, как правило, наносятся методами CVD/PVD на металлические или керамические конструкционные материалы для повышения эксплуатационных свойств их поверхности.

14. Бронезащитные элементы и элементы снарядов/ракет. SiC используют благодаря его высокой твердости и низкой удельной плотности, однако для данных назначений обычно применяется в связке с армированием углеродными или другими волокнами, а также с модификацией композиции другими соединениями, повышающими прочность и плотность, например, таким как В<sub>4</sub>С.

### **1.1.3 Перспективные области применения, ограниченные технологиями производства**

Более широкое применение карбида кремния в высокотехнологичных отраслях ограничено возможностями производства изделий по существующим технологиям в части сложной геометрии по толщине сечений и габаритам. Ниже приведены ключевые перспективные направления применения материала, барьером для которых являются существующие технологии производства изделий.

1. Оптика и фотоника - крупногабаритные оптические зеркальные элементы сложной геометрии и оптические купола из них, а также ИК-прозрачные обтекатели и защита от лазерного воздействия. Такие изделия сейчас, как правило, изготавливаются по частям горячим прессованием в больших матрицах (поскольку размеры матриц ограничены технологическими возможностями прессов) с последующей пайкой [25]

нескольких частей. Составной характер таких изделий представляет определенную трудность в части позиционирования частей изделия друг относительно друга при пайке, а также в части обеспечения однородности свойств изделия. Решением проблем с пайкой может стать технология изготовления единого монолитного изделия без необходимости пайки его отдельных частей.

2. Авиация и гиперзвуковые системы – сложнофасонные лопатки турбин, сопловые аппараты, камеры сгорания для двигателей (замена никелевых сплавов, работа при  $T$  до  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), теплозащитные панели с сотовой структурой (носовые обтекатели и кромки крыльев) гиперзвуковых летательных аппаратов. Сложность изготовления крупногабаритных изделий сложной формы, работа при динамических нагрузках (ударные и знакопеременные нагрузки), а также при значительном температурном градиенте – термоциклическая стойкость. NASA тестирует 3D-печатные SiC сопла для ракетных двигателей.

3. Ядерная энергетика – оболочки ТВЭЛов для реакторов IV поколения (в данный момент проходят апробацию), защитные элементы термоядерных реакторов, диагностического оборудования, топливные кассеты, градиентные структуры (переход от плотного материала к пористому и наоборот). Ограничением является создание изделий с высокой герметичностью, а также долгосрочная радиационная стойкость – материал склонен к образованию пустот, набуханию при  $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и аморфизации под воздействием нейтронного облучения более  $10\text{ Сна}$ . General Atomics разрабатывает 3D-печатные SiC-кассеты для реакторов VHTR.

4. Электроника и силовая электроника – высоковольтные транзисторы для электромобилей, солнечных инверторов и ветрогенераторов, промышленных преобразователей, микроэлектроника для работы при температуре выше  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в авиации и космосе, электроника для нефтегазового оборудования (скважинные датчики). Ограничением является необходимость выращивания бездефектных монокристаллов большого размера. Другим вариантом применения является изготовление пористых SiC радиаторов сложной формы, корпусов высокотехнологичных микросхем.

5. Медицина – имплантаты в виде суставов со сроком эксплуатации более 30 лет, спинальные имплантаты, зубные имплантаты (коронки и мосты) и имплантаты с антибактериальными свойствами, датчики для работы в агрессивных биологических средах. Ограничением является сложность создания пористых биоморфных структур (30-70 %), имитирующих структуру кости для остеоинтеграции, а также, в связи с этим,

отсутствие стандартов для биосовместимых имплантатов из SiC, однако сам материал имеет высокие показатели биосовместимости. В Японии ведутся испытания зубных имплантатов, а в Европе сертифицированы SiC-бедренные элементы суставов. Также недостатком материала является более высокий модуль упругости, чем у кости.

6. Водородная энергетика – селективные мембраны для высокотемпературного разделения водорода, детали электролизеров (биполярные пластины и диафрагмы для высокотемпературного электролиза) - альтернатива дорогой платине. Барьером для применения является низкая трещиностойкость материала, сложность создания герметичных элементов (отсутствие пористости), коррозия в некоторых кислых средах, растрескивание при значительных перепадах температур. В качестве решения для данного применения может стать дополнительное газостатическое уплотнение, использование защитных покрытий и формирование градиентных армированных композитов.

7. Крупногабаритные бронезащитные элементы для бронетехники со сложной сотовой структурой (для снижения массы) и градиентной структурой (твердый слой SiC снаружи, вязкая подложка внутри). Такое применение SiC также является перспективным и тестируется при изготовлении аддитивными методами (BAE Systems) [26-35].

## **1.2 Стандартные технологии получения SiC и формования изделий из него. Модификация состава и композиционные материалы на основе SiC**

### **1.2.1 Получение исходного материала**

#### Метод Ачесона

Данная технология с момента открытия в 1891 году является основным способом производства, хотя и претерпела некоторое количество улучшений, но принципиально не изменилась. В основе данного метода лежит карботермическое взаимодействие диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в виде кремнезема или кварцевого песка с углеродистым коксом в проходной термической печи при температурах порядка 2000-2500 °C и может быть описано преимущественно твердофазной реакцией (1). В процессе реакции происходит восстановление кремния углеродом из оксида кремния (либо из шунгита или рисовой шелухи в качестве источника кремния, в современных модификациях метода) с образованием карбида кремния и угарного газа, соответственно.



Параллельно происходит процесс синтеза  $\beta$ -SiC через газообразный промежуточный продукт SiO. Более детально процесс восстановления можно описать с помощью реакций (2-5).



Основным продуктом метода являются крупные спеки карбида кремния, которые затем с помощью дробилок и мельниц перерабатываются в порошок различного фракционного состава, который затем может использоваться для формования изделий различными методами.

К недостаткам данного метода стоит отнести:

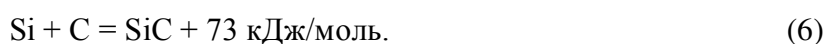
1. Длительность процесса от 2 до 7 суток;
2. Неравномерность формирования  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC – около нагревателя образуется  $\beta$ -SiC, а на периферии  $\alpha$ -SiC;
3. Высокое энергопотребление;
4. Примеси углерода и SiO<sub>2</sub> в готовом продукте [36-38].

#### СВС-синтез

Высушенные чистые порошки исходных реагентов кремния и углерода в соответствующем соотношении перемешивают в течение нескольких часов (5–12 часов), для достижения максимально высокой однородности. Далее, полученную смесь формируют с помощью пресса и загружают в камеру СВС-реактора, который затем герметизируют и вакуумируют с помощью вакуумного насоса. После этого объем камеры заполняют инертным газом (Ar), для того, чтобы предотвратить окисление в процессе СВС-синтеза [39].

Инициирование процесса послойного синтеза с формированием волны «горения» проводят с помощью подвода кратковременного теплового импульса (обычно электроискровой разряд), в таком случае тепловыделение локализовано в слое фронта «горения», и передается последовательно от слоя к слою. Также возможно использование равномерного объемного нагрева для инициирования объемной реакции «горения».

В случае СВС-синтеза SiC реакцию (6) можно записать следующим образом:



Реакция (6) имеет относительно низкую энтальпию образования продукта (для сравнения для системы Ti-C  $\Delta H_{273} = -230$  кДж/моль) и, следовательно, имеет относительно низкую адиабатическую температуру горения ( $T_{\text{ад}} = 1873$  К, по сравнению с системой Ti-C, где  $T_{\text{ад}} = 3290$  К). Таким образом, инициировать СВС процесс в этой системе крайне затруднительно. Тем не менее, существуют подходы для повышения реакционной способности Si-C системы. Они могут быть разделены на пять основных групп:

- СВС с предварительным подогревом реакционной смеси;
- химическая активация, использование химических добавок;
- СВС в системах Si-C-воздух/азот;
- механическая активация исходной смеси.

Очевидный способ увеличения температуры горения – это использование предварительного подогрева реакционной смеси до некоторой начальной температуры  $T_0$ . При увеличении  $T_0$  выше 900 К, этот способ позволяет увеличить  $T_{\text{ад}}$  до  $\sim 2300$  К, приводит к стабилизации волны горения с образованием  $\beta$ -SiC порошка с размером зерна  $\sim 3$  мкм. В дальнейшем этот общий подход, т.е. увеличение температуры горения путем использования предварительного подогрева реакционной среды, был использован многими другими исследователями, для разработки эффективных технологий получения порошка SiC [40].

#### Золь-гель метод

Это химический подход, используемый для получения SiC через формирование коллоидного раствора (золя) с дальнейшим переходом в гель и последующей термообработкой. Этот метод позволяет синтезировать наноструктурированный SiC с высокой чистотой и контролируемой морфологией.

Процесс включает в себя:

1. Приготовление золя в виде смешивания прекурсоров кремния (тетраэтоксилан, силикаты, нанокремнезем) и углеродсодержащих соединений (фенольные смолы, фурфуроловый спирт, углеродные нанотрубки) в растворителе (вода, этанол). Также возможно использование поликарбосиланов, совмещающих источники кремния и углерода;

2. Гелеобразование – гидролиз приводит к образованию силанольных групп (SiOH) с получением силоксановых связей (SiOSi) при поликонденсации прекурсоров. В результате формируется трехмерная сетка геля, состоящая из субмикронных пор и полимерных цепей Si и C;

3. На этапе сушки проводится удаление растворителя для получения ксерогеля (воздушная сушка) или аэрогеля (сверхкритическая сушка), этот процесс сопровождается значительной усадкой и уплотнением;

4. В ходе термообработки происходит пиролиз геля в инертной атмосфере азота или аргона (сначала при 500-800 °С, затем при 1200-1600 °С), в ходе которого происходит карботермическое восстановление (7) аналогично (2).



Основное преимущество использования данного подхода — это возможность производства особо чистого SiC с наиболее равномерной и однородной микроструктурой, недостижимой при использовании обычных методов производства. Процесс золь-гель является эффективным способом синтеза нанопорошков (10-100 нм) при меньших температурах, чем в методе Ачесона. Также метод возможно перенести на производство пленок, волокон, а также объемных изделий.

Тем не менее для промышленного применения этот метод достаточно дорогой, так как требует дорогостоящих прекурсоров, особенно по сравнению с классическим методом Ачесона. Материалы, полученные методом золь-гель имеют довольно низкую плотность по сравнению с другими методами получения SiC. Действительно, образцы, полученные по технологии золь-гель очень пористые по своей природе за счет выделения газов во время карбонизации и карботермического восстановления гелевых прекурсоров и, таким образом, проявляют более низкую плотность (1,86 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с теоретическим значением для SiC (3,21 г/см<sup>3</sup>). К недостаткам также стоит

отнести длительность всего процесса и, в том числе, сушки (около 48 часов) в частности, а также трудность масштабирования производства при сохранении свойств получаемого материала [41-42].

#### Газотранспортные методы (Лели / CVD / PVD / лазерное осаждение)

Применяются для получения монокристаллов и нанесения покрытий в полупроводниковой электронике, аэрокосмической промышленности, в энергетике, в инструментальной промышленности.

#### Метод Лели

Данная технология предназначена для производства монокристаллов SiC, которые, как правило используются в электронике. Сущность метода состоит в сублимации порошка SiC с последующей конденсацией паров на подложке – то есть при термическом воздействии твердая фаза, минуя жидкое состояние, переходит в газообразное. Процесс проводится в вакуумной печи при температуре порядка 2300-2500 °C при давлении менее 10<sup>-5</sup> мбар и проводится в 3 основных этапа:

1. Сублимация – нагрев исходного материала (порошка SiC) до перехода в газовую фазу;
2. Транспорт паров – диффузия паров к охлаждаемой подложке-затравке;
3. Кристаллизация – послойное осаждение SiC на подложке с формированием монокристалла.

Основным преимуществом метода является высокая чистота получаемого материала (до 10<sup>-6</sup>-10<sup>-7</sup> масс. долей), что критично для полупроводниковых применений.

К недостаткам стоит отнести низкую скорость производства (роста) 0,2-0,5 мм/час, а также высокую стоимость оборудования [43].

#### CVD

В основе лежит реакция (8) разложения и осаждения газообразных прекурсоров (например, SiH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) SiC на подложке, нагретой до 1200-1800 °C.



К преимуществам стоит также отнести высокую чистоту материала до 99,9999 %, а к недостаткам низкую производительность метода. Как правило, используется для нанесения тонких покрытий от 10 нм до 100 мкм для электротехнических и защитных применений. [44-45]

## PVD

Является разновидностью метода Лели для более эффективного выращивания монокристаллов со скоростью выращивания до 1 мм/час в вакууме и имеет несколько модификаций: магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение, ионно-плазменное напыление. Управление скоростью роста может осуществляться с помощью градиента температуры [46-47].

### Лазерное осаждение

Базируется на использовании высокоэнергетического лазерного импульса (1 - 10 Дж/см<sup>2</sup>) для испарения (сублимации) материала мишени SiC и последующего осаждения паров на подложку (700-950 °C) в вакуумной камере или в аргоне). Лазерное излучение фокусируется на поверхность мишени, создавая плазменный шлейф, который переносит частицы на подложку. Контроль состава и структуры получаемого материала осуществляется путем управления параметрами лазера (длина волны, энергия и частота импульса) и параметрами среды в камере (температура подложки и давление). Стоит отметить, что при температуре подложки 700-750 °C помимо стехиометрического SiC образуются нанокластеры кристаллического Si, а при 950 °C только SiC.

Метод также отличается высокой чистотой, которая, в свою очередь, зависит от чистоты исходной мишени и используется для оптоэлектроники, микроэлектроники и элементов радиационной защиты. Технология требует значительно меньшую температуру (750-950 °C) нагрева подложки, чем другие методы переноса паров (1200-1800 °C).

Метод также предназначен для нанесения покрытий, относительно низкопроизводителен и дорог по причине использования вакуумной камеры, подогрева подложки и использования лазера, что по затратам ресурсов сопоставимо с другими газотранспортными методами [5-15, 48-49].

### **1.2.2 Формование и основные виды материалов на основе SiC**

Изготовление изделий из порошка карбида кремния реализуется различными методами, но в основе лежит предварительное или окончательное придание формы с помощью давления и воздействие температуры для спекания порошковых частиц между собой.

Плотность, близкая к теоретической, может быть достигнута при высоких температурах спекания, но часто при значительном росте зерна. Это, в свою очередь, отрицательно сказывается на механических свойствах. При более низких температурах

спекания поры, присутствующие на границах зерен, ограничивают рост зерен. Соответственно, одновременное обеспечение высокой плотности и малого размера зерна является основной задачей при производстве изделий из SiC керамики, особенно, когда необходимы высокие рабочие температуры. Таким образом, ключевыми параметрами спекания при оптимизации являются температура, давление и время их воздействия.

#### Спекание без давления

Спекание без давления является самым простым и широко используемым традиционным методом порошковой металлургии, который позволяет изготавливать керамические изделия. Данный метод предполагает предварительное холодное прессование (50-200 МПа) нужной формы изделия из чистого субмикронного порошка SiC (0,2-1 мкм) или в композиции со спекающими добавками (B, C, до 3 масс. %), необходимыми для снижения температуры спекания, интенсификации диффузии и процессов спекания.

Следующим этапом является спекание полученной заготовки в инертной среде или вакууме при температуре порядка 2000-2200 °С в течение 10-24 часов. Процесс спекания происходит за счет твердофазной диффузии атомов при высокой температуре с формированием прочных связей в виде шеек спекания между порошковыми частицами.

На начальном этапе спекания при температуре до 1800 °С происходит формирование контактных шеек между частицами за счет диффузии – миграции атомов между границами зерен, далее при температуре 1800-2000 °С происходит взаимное скольжение, слияние и рост зерен, затем при температуре более 2000 °С происходит дополнительное уплотнение за счет механизма испарения-конденсации дополнительно снижая пористость. Формируя в порах частицы SiC.

Спекающие добавки снижают энергию активации поверхностной диффузии, подавляют окисление, испарение и рост зерен SiC, устраняют оксидные слои на поверхности частиц. Бор, растворяясь в решетке SiC, формирует твердый раствор B-SiC и снижает температуру спекания до 200 °С. Углерод же реагирует с поверхностным SiO<sub>2</sub> (9), предотвращая окисление и улучшая спекаемость за счет формирования дополнительных субмикронных частиц SiC, осаждаясь в порах.



Преимуществом метода является низкая сложность техпроцесса, отсутствие дорогого оборудования в виде горячих прессов, а также гибкость по габаритам получаемых изделий, поскольку это зависит от размеров камеры печи, в которой проводится спекание. К недостаткам стоит отнести необходимость подготовки исходной смеси, низкую плотность получаемых изделий (85-95 %), неоднородность структуры (зерна 10-55 мкм), ограниченная чистота и пониженные свойства из-за возможных загрязнений от спекающих добавок.

Снижение температуры спекания до 1900 °С возможно за счет использования порошков менее 100 нм, а использование  $Y_2O_3$  позволяет снизить температуру вплоть до 1800 °С, что позволит снизить затраты на нагрев при производстве [50].

#### Горячее прессование (ГП)

Помимо высоких температур спекания и спекающих добавок, использование внешнего давления значительно улучшает уплотнение и ускоряет процесс спекания. Это основной метод производства изделий из Si, удовлетворяющий основным требованиям, предъявляемым к ним в части плотности, механических и теплофизических характеристик, благодаря высокому выходу годного, несмотря на высокую стоимость производства из-за затрат на длительные выдержки при высокой температуре и давлении.

Горячее прессование (рис. 2) обычно проводится в атмосфере аргона или в вакууме для предотвращения окисления и включает одновременное приложение одноосного давления в течение 30-120 минут (обычно 20–50 МПа) и температуры (1800-2200 °С) к порошковым смесям для получения плотных образцов.

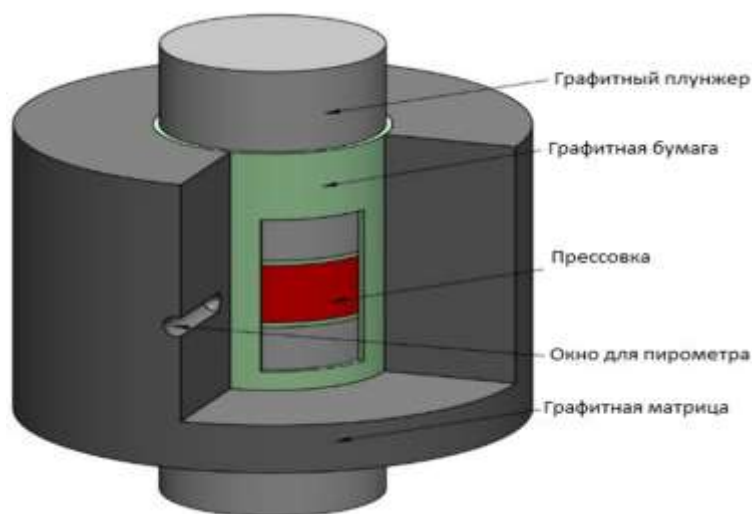


Рисунок 2 – Схема метода горячего прессования

Механизм спекания при ГП аналогичен спеканию без давления. Однако дополнительным фактором, интенсифицирующим процесс спекания в случае ГП является давление, оказывая благоприятное влияние на взаимную диффузию и устранение пористости. Размер исходного порошка, как правило, до 5 мкм.

Спекающие добавки также могут применяться в данном методе. В качестве примера может послужить результат синтеза материала на основе SiC, содержащего 15 мас. % добавки AlN – Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Re = Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>). Горячее прессование осуществляли при давлении 30 МПа в атмосфере азота при температуре 1850 °С. Полученные образцы имеют следующие показатели: HV = 21 – 25 ГПа, K<sub>1C</sub> = 3,0 – 5,0 МПа\*м<sup>1/2</sup>, σ<sub>изг</sub> = 350 – 500 МПа.

Возможно спекание карбида кремния методом горячего прессования и без модификаторов. Обнаружено, что выдержка в течение 30 мин при температуре 1800 °С и давлении 2 ГПа приводит к образованию прочных связей между зернами SiC. Относительная плотность синтезированного материала составила более 99 % от теоретической, HV = 27 – 33 ГПа, K<sub>1C</sub> = 3,5 – 3,9 МПа\*м<sup>1/2</sup> [51-52].

### ИПС

Искровое плазменное спекание (ИПС) обычно используется для изготовления более ответственных SiC изделий, чем при использовании ГП. Метод использует порошок 0,1 - 5 мкм и отличается высокой скоростью спекания при совместном воздействии давления (30-100 МПа) и нагрева (1500-2000 °С, что на 200-400 °С ниже, чем у ГП) электрическим током (до 10Ка), и осуществляется в вакууме или инертной атмосфере. В целом, ИПС можно рассматривать как модификацию горячего пресса, принципиальным отличием которого является пропускание импульсного тока через оснастку и прессовку порошка (рис. 3). Образец нагревается путем прямого нагрева, импульсный ток проходит через пресс-форму и материал, создавая плазму в межчастичных зазорах, нагревая материал и способствуя уплотнению, в отличие от горячего пресса, при котором используется косвенный нагрев от окружающих нагревателей. Плазма оказывает разрушающее воздействие на поверхностные оксиды порошка, очищая его так же по реакции (10), а кроме этого, совместно с электрическим током стимулирует диффузию атомов через границы зерен, интенсифицируя процесс спекания. В процессе ИПС сочетание низкого напряжения, высокоинтенсивного импульсного постоянного тока и одноосного давления дает возможность достижения

высоких скоростей нагрева (до  $\sim 1000$  °C / мин) и малого времени выдержки для получения образцов высокой плотности до 99,5 %. Стоит отметить, что высокие скорости нагрева и непродолжительная выдержка, в случае необходимости использования субмикронных порошков (например, менее 200 нм) позволяют сохранить нанозернистую дисперсность структуры, предотвращая рост зерен.

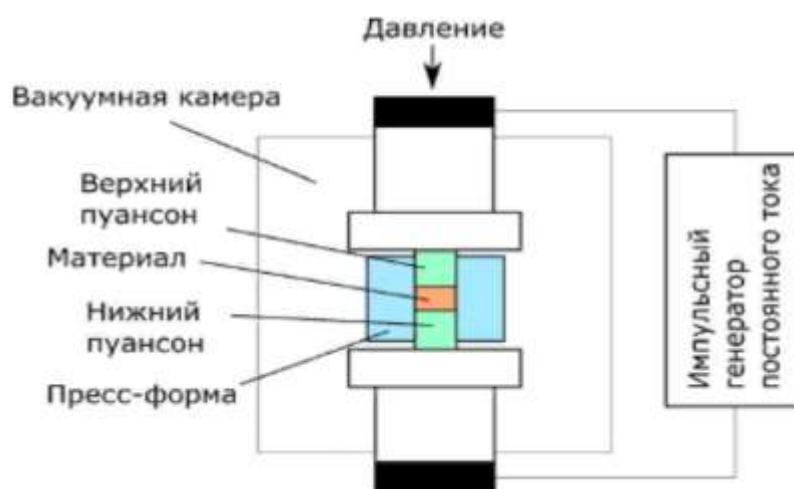


Рисунок 3 - Схема процесса искрового плазменного спекания

В случае искрового плазменного спекания керамики SiC, влияние параметров обработки (время спекания, температура спекания) и размера частиц порошка (нано- или микронного размера) на уплотнение описано в [53]. Можно отметить, что скорость уплотнения чрезвычайно высока для частиц размером  $\leq 25$  нм, значения плотности близкие к теоретическому для SiC достигается даже при очень низких температурах спекания (ниже 1700 °C) и значительно меньшем времени спекания, составляющем от 5 до 30 минут. Спеченный в плазме искрового разряда карбид кремния обычно обладает плотной равновесной мелкозернистой микроструктурой и также хорошим сочетанием свойств.

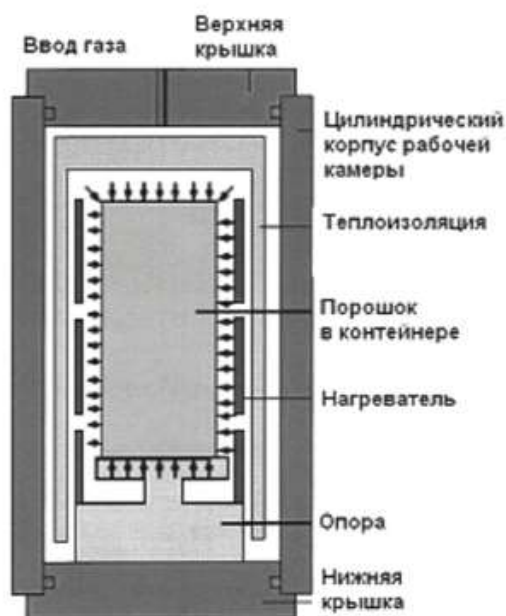
Дополнительно, для интенсификации процесса возможно добавление углеродных нанотрубок или графена, которые будут способствовать улучшению электропроводности порошковой смеси [53-55].

#### Горячее изостатическое прессование (ГИП)

Технологический процесс получения изделий из SiC по этому методу происходит под высоким газовым давлением (100-200 МПа) при повышенных температурах (1700-

2000 °С) в течение 1-4 часов и также как ИПС используется для изготовления наиболее ответственных изделий.

ГИП осуществляется в газостатах, которые представляют собой сосуд высокого давления с системами подачи газа и нагрева. На **рисунке 4** показана схема рабочей камеры газостата. Порошок SiC предварительно прессуется в нужную форму заготовки, как чистый, так и со спекающими добавками. Заготовка помещается в герметичную тонкостенную оболочку - капсулу (обычно изготавливают из хорошо сваривающейся низкоуглеродистой листовой стали или стекла) близкую по форме к прессованным изделиям для защиты от реакций с газом и вакуумируется для удаления воздуха во избежание окисления заготовки при нагреве. После загрузки обрабатываемого изделия в рабочую камеру газостата камера закрывается и из нее откачивается воздух. Затем включается нагрев и подается аргон. Высокое давление в камере газостата создается компрессором и обеспечивает равномерное уплотнение материала во всех направлениях. После достижения расчетных значений температура и давление поддерживаются на постоянном уровне в течение всего времени выдержки. После выдержки изделие охлаждается (1-3 °С/мин) со снижением давления.



**Рисунок 4 – Схема камеры газостата [56]**

После газостатирования оболочка капсулы обычно удаляется химической или механической обработкой. Полученная компактная прессовка может подвергаться

дополнительным операциям, например, термической обработке, финишной механообработке (шлифовка/полировка).

Также возможно использование порошков малой дисперсности и спекающих добавок для снижения температуры процесса до 1600 °С.

Преимуществом метода является высокая плотность получаемых изделий 99,5-100 % от теоретической, равномерная прочность во всех направлениях, отсутствие дефектов, маленький размер зерна из-за малого времени выдержки при высокой температуре, высокая чистота получаемого материала.

Недостатками является сложность подготовки к прессованию – инкапсуляция, а также финишное отделение оболочки капсулы от изделия и общая дороговизна технологии из-за дорогостоящего оборудования [56-57].

### Шликерное литье

Суть метода заключается в формировании изделий сложной формы путем заливки (в том числе под давлением) суспензии на основе SiC в предварительно подготовленную форму (например, из гипса). Для изготовления суспензии используется порошок 1-50 мкм, вода с добавлением дефлокулянтов и пластификаторы, которые смешиваются до стабильной равномерной суспензии с вязкостью 1000-3000 МПа\*с. Готовая суспензия (шликер) заливается в форму и постепенно вода из нее удаляется через поры формы. После достижения механической прочности изделие извлекается из формы и отправляется на сушку в течение 24-48 часов, затем следует операция спекания при температуре 2000-2200 °С в инертной атмосфере для формирования окончательной прочности.

Основным преимуществом метода является возможность формирования сложных тонких форм в виде ребер, тонких стенок. К недостаткам относится ограничение по толщине, около 10 мм, которое связано с необходимостью извлечения связующих компонентов при сушке, что в случае больших толщин приводит к растрескиванию, а в случае малых к короблению и искажению геометрии. Другими существенными недостатками являются необходимость подготовки формы под изделие, возможность трещин и поводов, то есть ограниченная точность изготовленных изделий, а также значительная длительность процесса производства из-за необходимости длительной сушки для удаления связующего и спекания для формирования прочности изделия [57-61].

### Ленточное литье

Представляет технологию формирования тонких керамических лент (0,1-1 мм) из суспензии SiC и применяется для создания подложек, мембран, гибких элементов, требующих высокой точности. Как правило, суспензия готовится в шаровой мельнице до однородности массы и вязкости 500-2000 МПа\*с. Она состоит из наполнителя в виде порошка SiC (0,5-5 мкм), воды или органического растворителя (этанол, изопропанол), связующего (поливиниловый спирт, акриловые смолы), деаглокулянтов для снижения вязкости (тетраметиламмоний гидроксид). В процессе изготовления изделия суспензия подается на движущуюся полированную ленту (стекло, сталь) или полимерную подложку со скоростью до 10 м/мин. Высота слоя регулируется ракельным ножом или целевой головкой. После формирования изделия производится его сушка, которая начинается с удаления растворителя при 50-80 °С до остаточной влажности менее 1%. После сушки следует этап вырубki нужной формы пластин и спекание при температуре 1800-2100 °С в среде аргона. Финальная плотность изделий до 96 %.

Преимуществом метода является высокая скорость формирования изделий. Существенным недостатком является толщина получаемых изделий и их простая геометрическая конфигурация (плоские лентоподобные изделия до 1 мм толщиной), а также необходимость термических циклов для удаления связующего и приобретения прочности [62].

Ниже приведена сравнительная **таблица 3**, в которой отражены основные параметры наиболее распространенных рассмотренных методов производства SiC изделий и получаемые свойства таких изделий.

Исходя из данных **таблицы 3** можно сделать вывод, о том, что наилучшими характеристиками с точки зрения плотности и других свойств, а также по доступности получения различной геометрии, технология ГИП является наиболее предпочтительной, однако имеет существенный недостаток – высокую стоимость оборудования и производства. ИПС метод имеет наилучшие характеристики по вариации толщин сечений получаемых изделий среди стандартных методов производства, однако ограничен линейными размерами порядка 300 мм. С другой стороны, более новые методы шликерного литья и ленточного литья предлагают конкурентные значения толщин изделий, но при этом ограничены максимальными толщинами до 1-10 мм, что накладывает ограничение на производство изделий с разноширокими толщинами сечений, а также эти методы значительную длительность техпроцесса, не отличаются

большой свободой получаемой геометрии изделий, большим выходом годного и точностью получаемых изделий.

**Таблица 3 – Сводная таблица основных параметров методов производства SiC изделий и получаемые свойства данных изделий**

Метод	Температура, °С	Длительность, ч	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность на изгиб, МПа	Теплопроводность, Вт/(м*К)	Размеры изделий, мм	Ограничения
Спекание без давления	2000-2200	10-24	2,7-3,05	120-300	70-110	Линейно до 1500 Толщина до 5-10	Высокая пористость и длительность процесса, необходимость введения бора и углерода
ГП	1800-2200	1-4	3,15-3,20	300-400	100-140	Линейно до 500 Толщина до 5-10	Простые формы (квадраты, цилиндры)
ИПС	1600-1900	0,1-0,5	3,18-3,21	500-800	100-150	Линейно до 300 Толщина до 0,1-0,5	Габариты ограничены мощностью источника тока. Простые формы изделий, как в методе ГП
ГИП	1700-2000	2-6	3,20-3,21	500-700	120-150	Линейно до 1500 Толщина до 2-3	Необходимость инкапсуляции
Шликерное литье	2000-2200	0,2-0,5 формирование 24-48 ч сушка	3,05-3,10	135-390	45-160	Толщина 1-10	Усадка при сушке до 15 %, риск деформаций и трещин, низкий выход годного, ограничение по толщине.
Ленточное литье	1800-2100		2,9-3,05	100-200	70-90	Толщина 0,1-1	

### 1.2.3 Модификация состава и свойств SiC материалов

#### Методы получения изделий и повышения плотности с использованием кремния

Поскольку изделия, изготовленные наиболее простым методом спекания без давления, часто имеют недостаточный уровень плотности при соответствующем недостаточном уровне прочности и теплофизических свойств, то с целью повышения комплекса характеристик используются альтернативные методы формирования изделий, а также методы постобработки таких пористых изделий, как после спекания без давления, основанные на пропитке расплавом/парами кремния.

#### Реакционное спекание

Данный метод получения изделий из SiC основан на реакции между углеродом и жидким кремнием, в процессе которой формируется вторичный карбид кремния в виде  $\beta$ -SiC. Для реализации данного метода порошок карбида кремния в качестве основы смешивается со свободным углеродом в виде сажи или графита и со свободным кремнием, после чего заготовка изделия нужной формы формируется с помощью холодного прессования. На следующем этапе заготовка помещается в вакуумную камеру или камеру, наполненную инертным газом, и нагревается до 1500–1650 °С для активации реакции (6) с последующей выдержкой 1-2 часа. Кремний, имеющий температуру плавления 1430 °С, в процессе плавления растекается в порах по объему заготовки изделия под действием капиллярных сил и взаимодействует со свободным углеродом, формируя вторичный карбид кремния ( $\text{SiC}_{\text{II}}$ ) и заполняя поры примыкает к каркасу основы исходного SiC. При этом стоит отметить, что часть кремния и углерода остаются в свободном состоянии, что обычно связано с неоптимальным перемешиванием исходной смеси и с формированием областей с повышенной концентрацией свободных компонентов, а также с выбором неоптимальных по реакционной способности компонентов и неоптимальных режимов нагрева и охлаждения, что может приводить к закупориванию поровых каналов с невозможностью дальнейшего растекания расплава кремния вглубь заготовки к другим порам, приводя к остаточной пористости.

Данный метод экономичен с точки зрения приготовления исходных компонентов, меньших температур нагрева (на 300-500 °С ниже, чем для стандартного спекания без давления), а также благодаря непродолжительной выдержке. Минусом является пористость заготовки, которая может составлять от 5 до 15%, что может нивелироваться подбором оптимальной дисперсности и реакционной способности

компонентов для повышения плотности. Но несмотря на это, метод не позволяет получить однофазный материал без свободных компонентов в структуре, которые существенно понижают свойства материала. Так, остаточное содержание кремния может варьироваться от 5 до 10%, ухудшая механическую прочность и термостойкость (максимальная рабочая температура 1000 °С) [63-66].

#### Силицирование (LSI)

В основе метода лежит процесс пропитки (инфильтрации) пористой заготовки изделия расплавом кремния в инертной среде или вакууме с целью повышения плотности и других характеристик. Метод реализуется для двух различных вариантов пористых заготовок: 1) из карбида кремния (реакционносвязанный - RB-SiC), 2) из графита (силицированный графит – СГ). В первом варианте происходит заполнение пористого каркаса SiC расплавом кремния и формирование вторичного кремниевого каркаса при кристаллизации. Во втором варианте происходит заполнение и взаимодействие пористого графитового каркаса с расплавом кремния с образованием карбида кремния и дополнительного каркаса из него. Как и в случае с реакционным спеканием в конечной структуре изделия наблюдаются свободные остаточные фазы кремния и углерода.

Независимо от вида пористой заготовки, процесс пропитки происходит под действием капиллярных сил, которые определяют скорость, глубину проникновения и структуру конечного материала, соответственно.

На начальном этапе происходит смачивание поверхности пор, что приводит к адгезии между расплавом и стенками пор. Это создает капиллярное давление ( $\rho_k$ ), направленное внутрь заготовки. Согласно уравнению Лапласа (10), капиллярное давление зависит от радиуса пор ( $r$ ), поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и краевого угла смачивания ( $\theta$ ). Чем меньше радиус пор, тем больше давление, заставляющее кремний проникать в объем изделия.

$$\rho_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{r} \quad (10)$$

Уравнение Пуазейля (11) дополнительно включает переменную величины вязкости расплава.

$$Q = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot L}, \quad (11)$$

где  $\Delta P$  – перепад давления между концами трубы (Па),  $R$  – радиус трубы (м),  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости (Па\*с),  $L$  – длина трубы (м).

В вертикальных порах наблюдается такое явление как капиллярный подъем, когда расплав поднимается до тех пор, пока капиллярное давление не уравнивается с гидростатическим давлением столба кремния. Высота подъема ( $h$ ) определяется формулой Жюрена (12).

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{\rho \cdot g \cdot r}, \quad (12)$$

где  $\rho$  – плотность кремния,  $g$  – ускорение свободного падения.

Мелкие поры 0,1-10 мкм способствуют высокому капиллярному давлению и обеспечивают быстрое заполнение, однако это может ограничить глубину проникновения расплава кремния из-за его вязкости. Крупные поры более 50 мкм из-за низкого капиллярного давления могут требовать дополнительной силы (вакуума), способствующей заполнению и проникновению вглубь объема заготовки.

В свою очередь, влияние краевого угла смачивания можно охарактеризовать так: при  $\theta < 90$  капиллярное давление положительно, усиливает инфильтрацию, а при  $\theta > 90$  давление становится отрицательным, препятствуя проникновению, что можно нивелировать введением бора.

Вязкость расплава кремния уменьшается с повышением температуры, что благоприятно сказывается на пропитке объема изделия.

В конечной структуре изделия остается непрореагировавший кремний с углеродом в количестве 5-15 %, оставаясь в порах и снижая термостойкость и механические свойства материала.

Образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния может приводить к перекрытию пор углеродной основы и прекращению поступления расплава кремния в глубину заготовки, поэтому для формирования наиболее прочных изделий с минимальной пористостью и долей свободных компонентов необходимо оптимальное соотношение скоростей пропитки и образования SiC, которое определяется многими факторами: температурой процесса, скоростью нагрева и охлаждения, временем

выдержки, а также скоростью зародышеобразования и роста кристаллов карбида кремния. В свою очередь, зародышеобразование и рост кристаллов зависят от скорости взаимодействия кремния с углеродом и коэффициента диффузии углерода через слой формируемого карбида кремния [67-70].

#### Химическая инфильтрация из газовой фазы (chemical vapor infiltration – CVI)

Технология уплотнения SiC материалов при которой газообразные прекурсоры SiC проникают в пористую структуру заготовки и осаждаются в виде кристаллов SiC. В качестве прекурсора, чаще всего, используют метилтрихлорсилан ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ), который подают в вакуумную камеру при температуре 800-1200 °С, в ходе чего происходит реакция разложения (13).



Многочисленное повторение циклов уплотнения позволяет сформировать практически плотный материал с минимальным количеством примесей, что благоприятно сказывается на свойствах изделий. Однако данный метод, как и другие, не исключает остаточной закрытой пористости в структуре изделия, но имеет наиболее низкую ее долю среди других методов уплотнения пористых изделий.

Недостатком метода считается его дороговизна из-за высокой стоимости оборудования (вакуумная система), длительности процесса (до нескольких недель) и соответствующей необходимости длительного поддержания высокой температуры [71].

#### **Спекающие добавки**

Ковалентный тип химической связи карбида кремния (SiC) обуславливает его плохую спекаемость без использования спекающих добавок. Уплотнение возможно, как путем твердофазного спекания с использованием элементного бора и углерода, что значительно улучшает спекание за счет образования твердых растворов SiC [72], так и путем жидкофазного спекания за счет активации межчастичного скольжения и уплотнения с помощью жидкой фазы.

#### $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN, $\text{Y}_2\text{O}_3$

Одним из способов улучшения спекаемости SiC и высокотемпературных свойств изделий из данного материала является использование добавок, которые могут быть распределены в решетке SiC (образование твердого раствора). Показано, что AlN образует твердый раствор с SiC. AlN растворяется в 4Н и 6Н поли типах, а также в 2Н. AlN и редкоземельно-оксидные добавки являются хорошей комбинацией. Исследовано

влияние добавок AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прочность на изгиб SiC материала, спеченного с AlN и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляет 524 МПа при температуре 1000 °С и 377 МПа при 1400 °С.

С другой стороны, возможна реализация жидкофазного спекания за счет использования добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это позволяет снизить температуру спекания (до 1850 °С) и достигать полного уплотнения. Большинство таких спеченных материалов имеют равноосную мелкозернистую микроструктуру со вторичными фазами, расположенными в тройных стыках зерен SiC.

Также, добавление 1 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> увеличивает относительную плотность образцов, спеченных при 1500°С, с 88,6% до 96,9%. При 1650 °С плотность достигает 97,8%, но длительная выдержка (4 ч) снижает её до 94,1% из-за испарения жидкой фазы [73-77].

#### Влияние добавки свободного С с последующим силицированием

Основной функцией углерода в композиции SiC в качестве спекающей добавки является устранение поверхностных оксидов при 1600-1800 °С для предотвращения образования паразитных силикатных фаз (14). Данный процесс интенсифицирует диффузию между частицами порошка и ускоряет спекание.



Также углерод оказывает стабилизирующий эффект на бета-альфа переход, сохраняя метастабильную бета-фазу с мелкозернистой структурой, что благоприятно сказывается на свойствах [78].

#### Влияние В<sub>4</sub>С

Данная добавка при температурах 1800-2000 °С реагирует с поверхностными оксидами SiO<sub>2</sub> образуя соединения В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СО, что очищает границы зерен и ускоряет диффузию в процессе спекания (15). Так добавка 2-5 масс % снижает температуру спекания до 200 °С. Также на границах зерен возникают промежуточные фазы В<sub>12</sub>SiC<sub>2</sub>, повышающие адгезию и подавляющие рост зерен [79].



#### BeO

Введение в состав BeO в количестве 1–2% мас. активирует процесс спекания SiC, ускоряя диффузию, снижает пористость до 7% и повышает плотность керамики до 90%

от теоретической. Оптимальное содержание BeO — 1,4–1,6% мас., что обеспечивает минимальный параметр решётки «с» SiC и однородную мелкозернистую структуру (размер зерна  $\leq 20$  мкм). Превышение концентрации BeO ( $\geq 5\%$  мас.) приводит к рекристаллизации и неоднородности структуры.

Также BeO повышает теплопроводность SiC изделий до 270 Вт/м\*К и удельное сопротивление до  $10^{13}$  Ом\*см, что делает материал пригодным для высокотемпературных и электротехнических применений. В то же время основным фактором, влияющим на модуль Юнга (253–374 ГПа) является пористость, а не концентрация BeO. Данные упругих характеристик соответствуют единой регрессионной зависимости от пористости. Керамика SiC–BeO демонстрирует сочетание высокой механической прочности, термостойкости, теплопроводности и электроизоляционных свойств, что расширяет её применение в энергетике, электронике и аэрокосмической промышленности [80].

#### **Армирующие добавки**

Данный тип добавок выполняет функцию задержания и/или отклонения микротрещин в матрице при их возникновении, то есть такие добавки перераспределяют напряжения, защищая матрицу от и от преждевременного разрушения.

#### Углеродные волокна

Используются для повышения трещиностойкости, вязкости разрушения и прочности SiC-матрицы. Они обладают высокой температурной стабильностью, низкой плотностью и высоким модулем упругости. Как правило добавляют от 10 до 40 об. %, а сами волокна имеют диаметр 5-10 мкм и длину 0,5-3 мм. Так при добавлении 30% C<sub>f</sub> трещиностойкость увеличивается на 66%, а при добавлении 40% C<sub>f</sub> прочность на изгиб увеличивается до 40%. При этом стойкость к окислению ограничена температурой 1000 °С, при которой начинается окисление по реакции (16), что приводит к необходимости использования защитных покрытий [81].



#### SiC и гибридные C-SiC волокна

Данный тип волокон наряду с упрочнением решает проблему с низкотемпературным окислением (начиная с 1000 °С) вплоть до 1600 °С для бескерновых и до 2500 °С для керновых волокон. Бескерновые SiC<sub>f</sub> волокна представляют собой монолитное волокно SiC толщиной 10-20 мкм, изготавливаемое из

полимерных прекурсоров. Керновые  $\text{SiC}_f$  содержат сердцевину из вольфрама или углерода, их диаметр составляет 100-150 мкм. Оптимальным считается добавление  $\text{SiC}_f$  волокон длиной 2-3 мм в количестве 5-15 об. % [82-85].

#### Нитевидные кристаллы

Другими названиями данного типа волокон являются: «вискеры», «усы». Это монокристаллы карбида кремния с анизотропной формой, длиной 50-1000 мкм и диаметром 0,1-1 мкм, которые также применяются для упрочнения матрицы (5-10 об. %) на микромеханическом уровне за счет эффекта «вытягивания» волокон и также обладают термостойкостью до 1800 °С. Они могут как предварительно вводиться в состав перед формованием, так и формироваться в процессе из газовой фазы по механизму пар-жидкость-кристалл по методу CVD, карботермическим восстановлением при температуре 1500-1700 °С, либо пиролизом полимерных прекурсоров с образованием тонкодисперсного аморфного SiC, который кристаллизуется при последующем отжиге. Основной проблемой использования данного типа волокон является равномерность их распределения в объеме для формирования изотропности свойств изделия [86-87].

#### **1.2.4 Материалы на основе SiC**

Различают несколько основных типов материалов на основе SiC (табл. 4), которые отличаются по принципу формирования:

1) Рекристаллизованный SiC – подразумевает спекание предварительно отформованного изделия из чистого порошка карбида кремния крупной фракции для неответственных применений в течение длительного времени без давления и обычно дает низкую плотность и свойства;

2) Твердофазно-спеченный SiC – использует спекающие добавки, которые активируют спекание (например, карбид бора или углерод) и, как правило, происходит под давлением, но также может осуществляться после предварительного формования;

3) Жидкофазно-спеченный SiC – использует спекающие добавки, которые также активируют процесс спекания и взаимного скольжения частиц, но за счет жидкой фазы, которая формируется при расплавлении данной добавки. Также может осуществляться под давлением и после предварительного формования;

4) Реакционно-спеченный SiC (реакционносвязанный или самосвязанный SiC) – формируется за счет силицирования пористой заготовки карбида кремния, в порах которой при этом, как правило, содержится свободный углерод, который был введен

заранее или после процесса формования заготовки. В результате силицирования в порах формируется вторичный карбид кремния, повышая плотность и свойства изделия. При этом в изделии могут оставаться свободный кремний и углерод, ухудшающие свойства относительно чистого SiC. В случае отсутствия в порах углерода получается Si-SiC композит с более низкими свойствами, но более простой в изготовлении;

5) Силицированный графит – получают при помощи силицирования предварительно отформованной углеродной пористой заготовки, в результате чего в порах происходит формирование карбида кремния при значительном остаточном свободном углероде, ухудшающем свойства;

6) SiC на глиняной или керамической связке – обычно используется для упрощения формования изделий из материала в качестве пасты с последующим отжигом заготовки изделия для удаления влаги и формирования прочности. Однако прочность таких изделий ограничена пористостью и наличием менее прочной связки в составе;

7) Армированный различными волокнами SiC обычно превосходит по прочности такой же материал без армирующих добавок, но может уступать по теплопроводности из-за повышения доли фазы углерода за счет волокон. При способах, использующих силицирование, следует защищать волокна дополнительным графитовым слоем, во избежание их повреждения расплавом кремния и снижения эффекта от их введения.

Исходя из анализа данных таблицы 4, можно сделать вывод, что наилучшие прочностные и теплофизические свойства при формировании изделий удается обеспечить благодаря использованию твердофазного и жидкофазного спекания под давлением. Остальные разновидности содержат значительную пористость или долю других фаз (например, кремний или углерод), которые снижают комплекс свойств материала по сравнению с чистым SiC без модификаторов. Дополнительным фактором, значительно улучшающим свойства в части прочности материала, является введение армирующих волокон, что также одновременно значительно усложняет процесс производства и сказывается на конечной стоимости изделий. Тем не менее, введение любых добавок (спекающих или армирующих) сопряжено с трудностями, связанными с их агломерацией и необходимости равномерного распределения в объеме, что находит отражение в свойствах материалов, делая материал менее изотропным, чем SiC без каких-либо добавок [88-89].

Таблица 4 – Свойства материалов на основе карбида кремния [89].

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Трещиностойкость, МПа*м <sup>1/2</sup>	ТКЛР, К <sup>-1</sup> *10 <sup>-6</sup>	Теплопроводность, Вт/(м*К)
Рекристаллизованный SiC	2,6-3,0	350-400	250-350	4-5	4,5-5,0	80-120
Твердофазно-спеченный SiC	3,10-3,15	400-600	400-450	3-4	4,0-4,5	120-200
Жикофазно-спеченный SiC	3,15-3,18	500-700	380-430	4-5	4,2-4,8	80-150
Реакционно-спеченный SiC (самосвязанный-RBSiC)	2,70-3,05	200-400	300-350	5-6	4,5-5,5	60-100
Силицированный графит (СГ)	2,6	90-110	95	2-3	4,6	100-115
SiC на глиняной связке	2,5-2,9	200-400	150-200	2-3	5,0-7,0	20-50
SiC-SiC <sub>f</sub> / C-SiC	2,5-3,05	До 800	До 350	До 8-9	-	До 110

### 1.3 Сравнительный анализ особенностей существующих методов АТ для SiC. Сравнение свойств получаемых изделий со стандартными технологиями формования

Изготовление SiC изделий сложной формы из заготовок с помощью стандартных «вычитающих» (субтрактивных) технологий не реализуется из-за высокой твердости и низкой трещиностойкости материала. Для обработки требуется использование дорогостоящего алмазного режущего инструмента, часто с дополнительным воздействием ультразвука, во избежание образования трещин в ходе обработки. Однако даже эти меры не позволяют полностью избавиться от брака. Часто до 80% стоимости изготовления SiC изделий может составлять стоимость механической оснастки [90], что значительно снижает конкурентоспособность таких изделий и ограничивает их применение. Как было описано ранее, стандартные технологии основываются на использовании порошка в качестве исходного материала с последующим его

формованием, спеканием и возможностью дополнительного уплотнения паро-/жидкофазными методами [91-104]. Однако все рассмотренные методы существенно ограничены по сложности получаемой геометрии (сложнопрофильные, тонкостенные, изогнутые поверхности, комбинированные толщины сечений, внутренние каналы) [105]. В связи с этим, актуальным является использование современных методов производства изделий, к которым относятся аддитивные технологии (АТ). Известно, что АТ имеют ряд преимуществ: обеспечивают больше возможностей с точки зрения дизайна (сложности) изготовления, ускоряют процесс формирования изделия, сокращают количество множественных производственных операций, снижают стоимость изготовления изделия.

В данном подразделе проведен анализ текущего мирового научно-технологического прогресса в области применения методов аддитивного производства для изготовления изделий из карбида кремния (SiC). Подробно рассмотрены 4 основных метода АТ для изготовления изделий из SiC: SLA (включая DLP и LCD), BJ, DIW, SLS, их различные вариации и модификации. Дана комплексная оценка каждому из методов по совокупности характеристик: трудоемкости, производительности, точности рассматриваемых методов и на основании свойств, получаемых с их помощью изделий.

### **1.3.1. SLA/DLP/LCD**

#### Принцип SLA/DLP/LCD

Несмотря на стремительное развитие в последние десятилетия всего многообразия аддитивных технологий, для изготовления из керамических материалов изделий сложной формы наиболее часто используемой технологией является стереолитография или SLA (stereolithography apparatus), а также ее разновидности, такие как: DLP (digital light processing) и LCD (liquid crystal display), которые также основаны на послойной фотополимеризации по заданному сечению изделия. Их основное отличие в типе источника света для инициации реакции фотополимеризации – ультрафиолетовый лазер, проектор и жидкокристаллический экран с большим разрешением, соответственно. В SLA методе сечение изделия постепенно заштриховывается лазером, а в случае DLP и LCD происходит засвечивание всего сечения одновременно. Также может отличаться способ нанесения слоя. В случае применения суспензии, как исходного материала, используется разравнивающее устройство, а в случае применения чистого полимера без наполнителя будет использоваться ванна с полимером без разравнивающего устройства, в которую

погружается платформа построения для засвечивания сечения изделия, слой за слоем опускаясь или поднимаясь, в зависимости от типа конструкции.

С помощью данной технологии успешно получают изделия из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , биокерамики и композиционных материалов на их основе. Были получены и успешно применены светочувствительные суспензии с высоким содержанием твердого наполнителя, хорошей текучестью, регулируемой толщиной отверждения и низкой усадкой [1].

В ходе процесса светоотверждения фотоинициатор поглощает свет (от лазера или монитора), попадающий в полимерную композицию или суспензию на ее основе, приводя ее в возбужденное состояние. В этот момент молекула фотоинициатора выходит из равновесия. Внутримолекулярные связи расщепляются. Таким образом, образуются реактивные свободные радикалы, которые инициируют реакцию полимеризации мономеров или олигомеров. Реакция отверждения происходит за счет взаимодействия свободных радикалов полимера с кислородом. Однако содержание кислорода снижается от поверхности вглубь ванны полимера, поэтому есть определенное пороговое значение глубины (высоты слоя) для инициирования данной реакции [106-107], а форма отверждаемой области аналогична форме конуса с сужением от поверхности [108-109].

На качество изготовления изделий влияют параметры исходной смеси для отверждения - прекерамического полимера и/или суспензии и технологические параметры процесса.

Основными характеристиками светочувствительной суспензии для контроля являются:

1. Вязкость;
2. Светочувствительность;
3. Скорость осаждения наполнителя (седиментация).

Ключевыми параметрами, которые оказывают влияние на приведенные выше характеристики суспензии, являются:

1. Соотношение фотоинициатора, мономера и твердого наполнителя;
2. Коэффициент преломления смеси;
3. Гранулометрический состав и размер частиц;
4. % наполнения порошком.

Величина частиц в суспензии влияет на качество и точность изделий, поскольку она ограничивает высоту единичного слоя при производстве изделия. Слой должен

обеспечивать заданную шероховатость, скорость изготовления и, при этом, полностью отверждаться в ходе засвечивания световым излучением. Влияние размера частиц на седиментацию можно описать так: с увеличением размера частиц седиментация уменьшается. Гранулометрический состав – соотношение и распределение частиц по размерам, в свою очередь, влияет на вязкость и светочувствительность. В случае использования порошковой бимодальной композиции, оптимальное соотношение размеров крупной и мелкой фракций повышает плотность упаковки частиц и уменьшает долю пустот между ними. За счет более плотной упаковки частиц порошка происходит снижение светочувствительности и увеличение вязкости суспензии.

Слишком большое наполнение суспензии приводит к высокой вязкости и низкой светочувствительности, уменьшая отверждаемый слой. Слишком низкая доля твердого наполнителя, порядка 20-25%, будет приводить к ускоренной седиментации, что сократит время пригодности суспензии. Также, в данном случае, использование большего количества полимера приведет к получению менее плотных изделий, термическим поводкам, усадке и растрескиванию.

К технологическим параметрам относятся: длина волны источника света, мощность излучения, длительность воздействия, высота слоя. При выборе технологических параметров требуется баланс, обеспечивающий инициирование реакции на заданной глубине и исключение полимеризации соседних областей, которые не должны быть отверждены, согласно модели изделия.

На точность изготовления дополнительно влияет рассеивание света в отверждаемой среде. Рассеивание света может инициировать засвечивание и полимеризацию (затвердевание) соседних областей рядом с заданным участком, приводя к отверждению большего участка, чем предполагалось изначально. Такое явление наглядно проявляется, например, в уменьшении размеров отверстий в изделиях. Влияние светорассеяния зависит от интенсивности света и разницы показателей преломления [110] между порошком-наполнителем и смесью полимерных смол. Также важным фактором влияния на качество боковой поверхности и точность размеров является величина элементарной ячейки засвечивания. Так, наилучшим показателем точности изготовления за счет наименьшего размера пикселя обладает LCD [1].

#### Преимущества и недостатки SLA/DLP/LCD

Главные преимущества стереолитографии – это:

1. Высокая точность изготовления;
2. Высокая скорость изготовления изделия (без учета постобработки);

### 3. Относительно низкая себестоимость производства.

На данный момент возможным является изготовление изделий с отверстиями  $0,22 \pm 0,01$  мм и стенками между ними  $0,62 \pm 0,01$  мм. Низкая стоимость процесса изготовления обусловлена тем, что может использоваться практически любая коммерческая модель 3D-принтера (далее установка). Невысокая стоимость процесса связана с тем, что энергопотребление установок, ввиду отсутствия высокоэнергетического источника в виде мощного лазера или электронной пушки, невысокое, а защитная атмосфера не требуется.

В то же время у технологии есть свои особенности, связанные с необходимостью тщательного выбора полимерной композиции, % наполнения суспензии, выбора параметров печати, особенно, применительно к SiC-керамике. В отличие от других использованных в SLA светлого цвета керамик, более темный порошок SiC имеет высокое светопоглощение и плохое светорассеяние, что снижает толщину отверждения и делает невозможным применение ранее изученных полимерных композиций и параметров изготовления. Это требует разработки совершенно новых составов полимерных композиций и способов их приготовления. То есть метод чувствителен к выбору материала для наполнения суспензии.

Известны исследования по стереолитографии мелкогабаритных керамических изделий из SiC [111-113]. В этих работах из-за ограничения толщины отверждения суспензии SiC ( $<70$  мкм) высота слоя обычно устанавливается на уровне  $<50$  мкм. Стереолитография крупногабаритных изделий занимает значительное время ( $>12$  часов), а длительная печать предъявляет чрезвычайно строгие требования к седиментации. Необходимым условием для увеличения толщины отверждения фоточувствительной суспензии SiC является увеличение размера частиц порошка SiC, но это приведет к ухудшению характеристик седиментации.

Однако использование полимера в данном методе приводит к необходимости его последующего удаления, что приводит к наличию дополнительных операций, увеличению длительности производства и к ограничениям по толщине сечений получаемых изделий, поскольку наличие полимера приводит к поводкам при малых толщинах сечений (1-3 мм) и к растрескиванию из-за газовой выделению при толщинах более 10 мм. С другой стороны, изделия после удаления имеют высокую пористость и требуют дополнительной постобработки для повышения плотности на основе паро-/жидкофазных методов, что также увеличивает длительность и стоимость технологического процесса изготовления изделий.

Таким образом, к недостаткам метода стоит отнести:

1. Затратный по времени и цене компонентов процесс приготовления суспензии для процесса печати;
2. Низкую плотность и прочность получаемых заготовок изделий, что приводит к необходимости применять дополнительную обработку – постобработку для повышения свойств до требуемого уровня, как и в других технологиях;
3. Ограниченный срок годности готового материала для печати из-за осаждения – седиментационных характеристик. Это может быть проблемой при длительной печати крупногабаритных изделий свыше 12 ч, что является частым явлением.
4. Необходимость постобработки для удаления полимера и повышения плотности получаемых изделий [1].

#### Варианты использования SLA/DLP/LCD для SiC

Существует 3 подхода для производства SiC изделий методами фотополимеризации:

1. Использование суспензии – смеси полимеров, состоящей из фотополимера и мономера, наполненной порошком SiC;
2. Использование прекерамического полимера, который при спекании образует SiC (например, поликарбосилан) в сочетании с фоточувствительным полимером;
3. Гибрид первых двух методов, в котором помимо фоточувствительного полимера используется поликарбосилан – прекерамический полимер, а также добавляется порошок SiC для формирования суспензии. В данном случае, при постобработке, из поликарбосилана будут формироваться мелкие частицы вторичного SiC, заполняя тем самым пустоты между исходными частицами SiC.

Также существует 3 варианта постобработки аддитивно получаемых заготовок, содержащих отвержденный полимер, для придания им плотности и прочности.

Общими операциями предварительной постобработки для всех вариаций фотополимерных методов являются отверждение полимера (обычно до 100 °С), а затем пиролиз, который проводится при различных параметрах и удаляет или преобразует исходное полимерное связующее в другой компонент, частично заполняющий поры. В

зависимости от полимерной композиции, это может быть SiC или C. Пиролиз проводят при ~800-1200 °C в атмосфере N<sub>2</sub> со скоростью нагрева ~0,5 град/мин, затем выдерживают в течение ~2 ч и естественным образом охлаждают до комнатной температуры. После чего проводят предварительное спекание при ~1800-2000 °C с нагревом ~1-2 °C/ч в среде Ar.

Среди разновидностей основной постобработки можно выделить:

1. Жидкофазное спекание после пиролиза исходного связующего в заготовке. (LPS – liquid phase sintering). Реализуется при использовании в составе суспензии легкоплавких спекающих добавок.

Образец после пиролиза нагревают до ~2000 °C в атмосфере Ar со скоростью нагрева ~2°C/мин, выдерживают в течение ~1-2 ч и естественным образом охлаждают до комнатной температуры.

2. Пропитка полимером, пиролиз и пропитка расплавом кремния заготовки изделия после пиролиза (PIP – precursor impregnation and pyrolysis)+силицирование (LSI – liquid silicon infiltration).

Предварительно спеченное изделие пропитывают прекерамическим (поликарбосилан) или преуглеродным (фенольные смолы) полимером и отверждают при ~60-100 °C в течение ~1 часа. Наконец, изделие подвергают пиролизу при ~800-1200°C в течение ~2 ч в атмосфере N<sub>2</sub>. Процесс PIP повторяют в течение ~1-8 циклов, затем проводят процесс силицирования (LSI), описанный ниже, в п.3 данного списка.

3. Пропитка расплавом кремния после пиролиза заготовки - силицирование. (LSI).

Проводят в графитовой печи сопротивления в атмосфере Ar, либо вакууме при температуре 1500-1900°C путем загрузки заготовки изделия после пиролиза и порошка Si в SiC тигель. Печь нагревают со скоростью 2°C/мин, затем выдерживают в течение 1 часа и естественным образом охлаждают до комнатной температуры [1].

Схема технологической цепочки получения изделий по методу фотополимеризации приведена на рисунке 5.



Рисунок 5 – Схема методов формирования изделий из SiC по принципу SLA и их постобработки [1]

#### Получаемые результаты с помощью фотополимерных методов

Вариант фотополимерного метода с использованием прекерамического полимера без наполнения практически не применяется на практике по причине того, что имеет еще более значительные ограничения по толщине получаемых сечений и жесткие требования к температурному режиму постобработки, поскольку использование чистого полимера без наполнителя часто дает значительную усадку, чрезмерную пористость, приводит к растрескиванию изделий и, соответственно браку при производстве.

При использовании суспензии в качестве исходного компонента для печати, в получаемой заготовке между порошковыми частицами SiC не образуется прочной связи, поскольку они связаны фотополимеризованным полимером. Прочность таких заготовок составляет не более 60 МПа. Относительная плотность готовых SiC изделий по методам LPS, PIP и LSI, составляет ~78, 82 и 96 % соответственно. Более низкий результат жидкофазного спекания LPS может быть связан с недостаточно высокой температурой и длительностью спекания, а также отсутствия в достаточном для полного уплотнения количестве жидкой фазы [114].

Суспензия+LPS. Образцы SiC LPS, представляют собой, в основном,  $\alpha$ -SiC и YAG. Химическая реакция между  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$  происходит при высокой температуре спекания 2000 °C [95], в результате чего образуется жидкий продукт  $Y_3Al_5O_{12}$ , который заполняет пористость по границам контакта частиц порошка, способствуя уплотнению изделия.

Суспензия+PIP+LSI (на основе преуглеродного полимера) + LSI. После пиролиза наблюдается пористая слоистая структура (плотность 58,4%). Дальнейшее уплотнение достигается за счет дополнительных циклов пироуглеродного уплотнения. Также частицы SiC, часто, расположены отдельно друг от друга, поскольку были ранее разделены полимером, а после пиролиза разделены углеродом и порами, поэтому требуется создание прочных связей между частицами (шеек спекания) и устранение пористости - уплотнение изделия для за счет дополнительного спекания. После спекания происходит формирование шеек спекания и уплотнение материала с уменьшением пористости (плотность 85,2%). Для достижения более высоких значений плотности требуется использование силицирования для формирования карбида кремния на месте пор, наполненных углеродом.

Суспензия+PIP (на основе прекерамического полимера). В печатной заготовке наблюдается плотная структура без явной слоистости (плотность до 97,6%). В ходе проведения PIP происходит разложение поликарбосилана с образованием мелких частиц SiC, что подтверждается данными рентгенофазового анализа - основной кристаллической фазой в изделии является фаза 6H-SiC. Образованный за счет разложения мелкодисперсный SiC стал «мостиками» для исходных частиц, а также обеспечил заполнение пор и уплотнение после 8 циклов PIP. Прочность на трехточечный изгиб составляет: 53,2 МПа для SLA заготовки, 7,3 МПа для пиролизированной заготовки, 78,6 МПа для спеченной заготовки и 165,2 МПа для готового изделия после PIP.

Плотность получаемых изделий все еще недостаточна для ответственных изделий, что вызвано ограничением по глубине проникновения полимера в сечение изделия в ходе пропитки, а также постепенным закупориванием каналов открытой пористости, сквозь которые полимер проникает вглубь сечения изделия с каждым циклом процесса все больше и больше. Тем самым, со временем, образуется закрытая пористость, которую невозможно устранить. [112]

Алмазная суспензия+LSI. Одним из самых необычных способов получения SiC при помощи SLA, является светоотверждение алмазной суспензии с последующей пропиткой расплавом кремния. В ходе реакции кремния с алмазной суспензией образуется SiC. Исследователи [115] использовали алмазный порошок 5, 10, 20, 40 мкм при формировании изделий. Наилучшие результаты показала суспензия со смесью частиц 40, 10, 5 мкм, обеспечив плотность 90,9%, теплопроводность 245 Вт/ (м\*К) и ТКЛР  $3,36-3,84 \cdot 10^{-6}$  К от 20 до 200 °С, и  $3,2-4,0 \cdot 10^{-6}$  К в диапазоне 200-600 °С.

Суспензия+LSI. В процессе LSI происходит уплотнение пористой заготовки после пиролиза за счет заполнения пор расплавом Si с формированием вторичного кремниевого каркаса в объеме изделия. В то же время происходит незначительное образование вторичного SiC в виде мелких частиц в результате взаимодействия остатков свободного C от полимера и расплава Si.

Дополнительно стоит отметить, что прочностные свойства изделий, изготовленных методами на основе фотополимеризации могут быть улучшены с помощью армирования волокнами. Так, Чжан и др. [116] приготовили фотополимерные суспензии, содержащие  $C_f$  – углеродные волокна, и изготовили образцы для испытаний по технологии DLP. Образцы, полученные после проведения LSI - плотные, максимальная прочность на изгиб составляет 262,6 Мпа [1].

### **1.3.2 ВJ**

#### Принцип ВJ

Нанесение связующего (ВJ – binder jetting) также является одной из АТ для производства керамических материалов. Метод заключается в послойном нанесении и склеивании порошковых слоев, с помощью разравнивающего устройства, и головки-дозатора со связующим «клеем». После нанесения порошкового слоя, дозатор наносит на него связующий полимер, согласно заданному сечению модели изделия, дозируя жидкое связующее, после чего платформа построения опускается на величину слоя и процесс нанесения порошка и «клея» повторяется [1].

#### Преимущества и недостатки ВJ

Метод ВJ обладает следующими преимуществами:

1. Не использует ни один высокоэнергетический источник, например, лазер, что значительно снижает стоимость установки и процесса производства, а также не требует использование инертной атмосферы в зоне построения, что также значительно удешевляет процесс.

2. Процесс печати проводится при комнатной температуре. Склеивание происходит при атмосферных условиях, а дополнительное отверждение проводится в течение не более 2 часов при температуре до 100-200 °С.

3. Не требуется построения поддерживающих структур для нависающих элементов, поскольку печать проводится в порошковом слое. Порошковая подушка в «колодце» построения может до определенного предела выступать в качестве поддержки для нависающих элементов.

4. Плотность получаемых пористых заготовок, в основном, определяется плотностью укладки слоя, которая может меняться от сферичности используемого порошка в пределах 40-60%.

5. За счет применения современных печатающих головок возможно масштабировать процесс печати и производить крупногабаритные изделия, однако здесь будет ограничение по максимальному сечению, в связи с необходимостью пиролиза связующего.

К недостаткам стоит отнести:

1. Необходимость удаления связующего после печати и проблемы с его удалением в больших сечениях, вызывая растрескивание изделия из-за термических поводов, связанных с градиентом температур и газовыделением.

2. Метод требователен к морфологии и размеру частиц для формирования плотного порошкового слоя для исключения образования «мостов» и агломератов (аналогично SLS).

3. Нарушение сплошности порошкового слоя из-за выброса частиц в месте нанесения клеевого связующего, что приводит к ухудшению плотности распределения порошка в объеме изделия и анизотропии свойств. Потребность в более крупных частицах, во избежание этой проблемы, увеличивает необходимую температуру спекания [117].

4. Проблемой также является пористость получаемых заготовок, которые, как и в других рассматриваемых методах, требуют для уплотнения использование постобработки на основе паро-/жидкофазных методов [1].

#### Варианты использования VJ для SiC

Явное преимущество метода VJ перед методами фотополимеризации и DIW, это меньшее содержание полимера в материале, и, следовательно, менее длительный технологический цикл последующей обработки до готового изделия. Наиболее

эффективная постобработка состоит из следующих стадий и обеспечивает финальную плотность до 99% и выше (рис. 6).

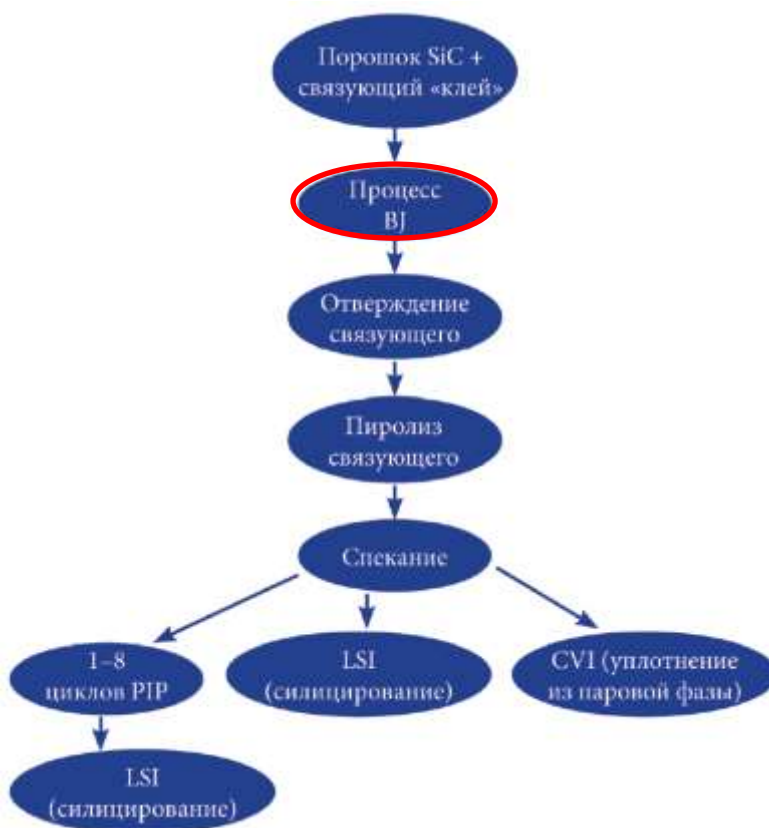


Рисунок 6 - Схема методов формирования изделий из SiC по принципу VJ и их постобработки [1]

1. После формирования изделия использованный для скрепления порошка полимер отверждается при повышенной температуре, а затем изделие извлекается из порошкового слоя.

2. Изделие помещается в печь для удаления полимера (пиролиза) и последующего спекания для придания прочности. Процесс нагрева осуществляется ступенчато с малой скоростью нагрева ( $< 5$  °C/мин) до температуры около 1000 °C и выдержкой около 1 ч.

3. Процесс RIP. Пропитка полимером полученной пористой заготовки после спекания, пиролиз – термическое разложение при 1000 °C (также ступенчатый медленный нагрев и выдержка около 1 часа при 1000 °C) используемого полимера для получения пироуглерода в порах (пиролитический углерод - RuC, образованный

термическим разложением полимера-прекурсора). Процесс PIP повторяется несколько раз, в зависимости от необходимости насыщения пор углеродом и размера самих пор.

4. Пропитка (инфильтрация) расплавом Si в вакууме для уплотнения пористой заготовки с нагревом 5-10 °С/мин и выдержкой около 1 часа при 1450-1500 °С. Поры заполняются расплавом Si, где он взаимодействует с RuC и с исходным порошком SiC, образуя вторичный SiC. Также в структуре готового изделия будет наблюдаться остаточный кремний, доля которого зависит от размера пор и степени взаимодействия с RuC, а также от количества RuC и длительности процесса.

Преимуществом постобработки с жидкофазным силицированием является использование более низких температур и меньших выдержек. Метод уплотнения CVI более длительный, затратный по исходным компонентам и оборудованию, однако тоже способен обеспечить высокое уплотнение пористых заготовок, с той разницей, что метод исключает наличие свободного кремния в структуре [1].

#### Получаемые результаты с помощью VJ

Метод VJ обеспечивает высокий уровень теплопроводности: 72 - 140 Вт/м\*К [118]. Сообщается о получении изделий из SiC методом VJ с прочностью на изгиб 194 – 517 МПа (в зависимости от пористости и применения армирующих добавок) [119], однако уровень свободного кремния составляет порядка 31 об. %.

Образцы композита SiC (с оскользящей формой порошковых частиц) армированного волокном SiC<sub>f</sub>, имеют среднюю плотность 92 %, прочность на изгиб 118 МПа, тогда как образцы, изготовленные из сферических частиц SiC, имеют среднюю прочность на изгиб 62 МПа. Характер разрушения – хрупкий. Более низкие значения прочности при изгибе для образцов, полученных из сферических частиц, являются результатом более высокой объемной доли пор. В то же время микротвердость и вязкость разрушения у этих образцов выше, поскольку сферические частицы имеют меньший размер, что сдерживает рост трещин. Свойства всех образцов ниже, чем у стандартно горячепрессованных изделий (>98 %, прочность на изгиб 300 МПа, а композиты SiC, армированные волокнами имеют прочность на изгиб около 370 МПа). Однако вязкость разрушения VJ композита, изготовленного из сферического порошка, примерно в два раза выше [120, 121].

VJ в сочетании с CVI. Изделия уплотняются методом CVI в атмосфере аргона при давлении 0,3 атм. при T=1000 °С, метилтрихлорсилан (МТС) переносится в реакционную камеру с помощью H<sub>2</sub>, проникает в пористую заготовку изделия и подвергаясь термическому воздействию, разлагается с образованием кристаллического

SiC высокой чистоты и газообразного HCl:  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiC}_{(\text{тв})} + 3\text{HCl}_{(\text{г})}$ . В результате получается изделие с плотностью 92% без значительных усадок и поволоков. Благодаря данной комбинации технологических процессов можно получать топливные ячейки, нейтронные поглотители и замедлители, датчики для установки в критически важные места для контроля состояния деталей и узлов. Их использование в качестве датчиков позволяет осуществлять мониторинг в высокотемпературных средах, в областях с высоким воздействием нейтронного облучения и подверженных комплексному воздействию температуры и радиации, которое вызывает деформацию изделия, а также контролировать обычную деформацию под напряжением. [122]

При помощи метода также получены макеты таких изделий как высокотемпературный противоточный теплообменник с разветвленной системой внутренних каналов [123], оптические зеркала, крыльчатки турбин [124], лопатки турбины ГТД [125].

### **1.3.3 DIW**

#### Принцип DIW

DIW (direct ink writing) - это метод «прямой печати материалом» - послойная экструзия пасты-суспензии материала (альтернативное название: роботизированное литье – robocasting). Принцип аналогичен FDM (fused deposition modeling): применяется послойное выдавливание материала с «закрашиванием» заданного профиля изделия в заданном слое, согласно модели, из экструдированной головки, однако без применения нагрева, как в FDM. Некоторые из исследований DIW проводились на серийных FDM установках, но с другой конструкцией экструдера и с баком под суспензию.

Исходный материал в виде пасты оказывает наиболее значимое влияние на качество получаемых изделий. Паста должна обладать определенными свойствами вязкости, пластичности, реологии. Свойства пасты должны обеспечивать плавную экструзию через сопло во время печати, обеспечивать быстрое затвердевание при выходе из сопла для сохранения формы и предотвращения деформации после печати. Особенно, это важно для конструкций без поддерживающих структур со значительными нависающими поверхностями.

Обобщая работы исследователей, можно отметить, что реологические характеристики суспензии регулируются долей наполнения пасты и размером частиц для обеспечения необходимых свойств пасты, т.е. подходящей вязкости и более

высокого модуля упругости, а также для предотвращения деформации печатных структур и уменьшения усадки при последующей термической обработке.

Чем больше наполнение суспензии, тем плотнее получается изделие на выходе и меньше пористость, однако высокая доля наполнения ухудшает характеристики пасты и затрудняет процесс печати. Возникают проблемы – неравномерность распределения наполнителя приводит к засорению экструдера, также ухудшается текучесть, прочность на отрыв чернил, что может приводить к дефектам при печати и непрочной связи слоев.

На качество печати также влияют технологические параметры: давление, используемое для экструзии, скорость перемещения печатающей головки и размер сопла. Эти параметры влияют на изменение равномерности распределения частиц после экструдирования ее из сопла, на сохранение формы экструдированной «нити» и консистенции суспензии, то есть на изменение свойств суспензии при прохождении через экструдер [2].

#### Преимущества и недостатки DIW

Неочевидным преимуществом метода является высокая скорость изготовления пористой заготовки, однако без учета времени приготовления суспензии. Как отмечалось ранее, высокие реологические и тиксотропные характеристики суспензии необходимы для реализации качественно управляемого процесса производства, что является существенным недостатком метода. При экструзии важно соблюсти текучесть при должном уровне вязкости, наполнение с одновременным изотропным распределением наполнителя и сохранение формы «нити» на выходе из экструдера после окончания воздействия давления в ходе выдавливания.

К явному преимуществу метода можно отнести недорогое оборудование, относительно метода SLS и методов фотополимеризации. По стоимости оборудования метод находится на одном уровне с ВД, так же, как и по коэффициенту использования материала.

Также метод не использует подогрева, реализуется при комнатной температуре и не требует защитной атмосферы, что значительно удешевляет процесс. Основу стоимости метода составляет подготовка материала к печати – формирование пасты с нужными свойствами в узком диапазоне [2].

Основными недостатками являются:

1. Высокая шероховатость поверхности из-за особенностей метода, поскольку при нанесении слоя из экструдера происходит образование «облоя», а при затвердевании происходит формоизменение - усадка.

2. Анизотропия свойств между слоями, поскольку на границе раздела слоев присутствует область с меньшей концентрацией порошковых частиц.
3. Высокая ресурсоемкость при подготовке суспензии, как и в случае с методом фотополимеризации для обеспечения требуемых свойств.
4. Высокая усадка, поскольку используется большое количество полимера, однако меньше, чем в методах фотополимеризации.
5. Поводки, поскольку слои долго отверждаются и удерживаются только за счет связи друг с другом.

#### Варианты использования DIW для SiC

Методы DIW можно условно разделить на 3 подгруппы по применяемому сырью для экструзии: метод вспенивания, метод эмульгирования и метод жертвенного шаблона [126-128]. Льюис и др. [126] экструдировали механически вспененную суспензию  $Al_2O_3$ . После спекания микропоры образуются за счет пузырьков воздуха в суспензии, что приводит к образованию иерархической пористой структуры. Чжай и др. [127] добавляли поверхностно-активные вещества к суспензии  $Al_2O_3$ , содержащей масло, для получения эмульсии для печати. На финальном этапе иерархическую пористую керамику получали путем нагревания напечатанного изделия для удаления масла. Ру и др. [128] в качестве печатного материала использовали суспензию порошка SiC, содержащую частицы крахмала. После удаления крахмала при высокой температуре, они успешно получили иерархическую пористую керамику SiC. Методы вспенивания и эмульсии обеспечивают более равномерное и предсказуемое образование микропор по сечению [129].

Также существует несколько других типов исходного сырья, которые можно применить для данной технологии AT:

1. Суспензия на водной основе, наполненная порошком SiC. Затвердевание такого типа пасты может контролироваться как соотношением компонентов, так и внешним дополнительным воздействием – подогревом или УФ-облучением.
2. Суспензия на полимерной основе, наполненная порошком SiC или порошками частиц прекерамического полимера.
3. Прекерамические полимеры без наполнения с высоким выходом по керамическому материалу.

Обобщенная схема методов формирования изделий из SiC по принципу DIW представлена на рисунке 7.

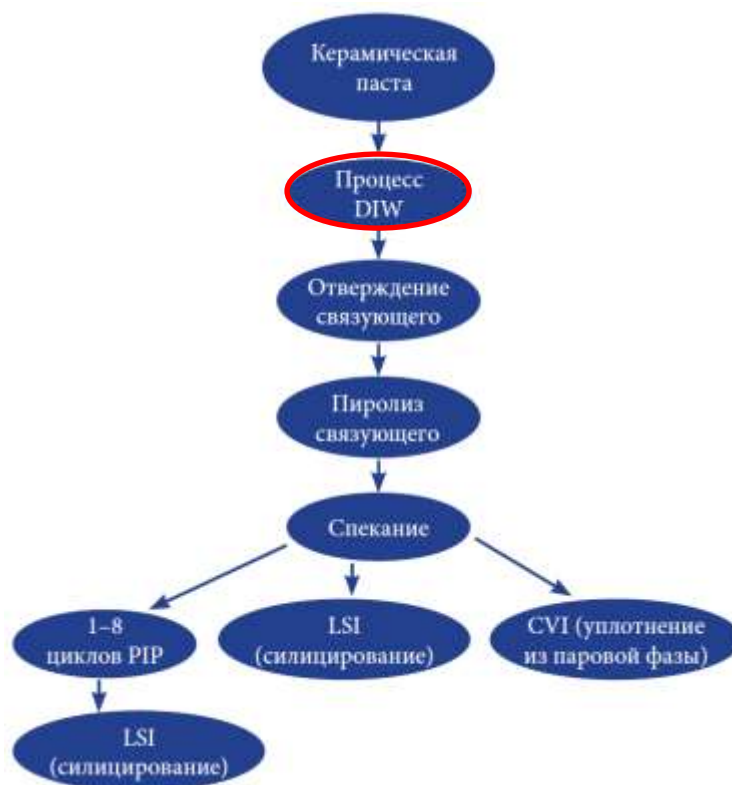


Рисунок 7 - Схема методов формирования изделий из SiC по принципу DIW и их постобработки [2]

#### Получаемые результаты с помощью DIW

Метод DIW использовался для изготовления пористых изделий из SiC с использованием геополимера в качестве связующего с дальнейшим спеканием при высоких температурах посредством их карботермического восстановления. Общая пористость образцов достигает 76,4 об.% после спекания при 1800 °C с широким распределением пор по размерам между 39 нм и 13,951 мкм. Структура с такой большой пористостью формировалась намеренно для последующего изготовления катализатора. [130]

Валь и др. [131] подготовили суспензию SiC/C с использованием свободного углерода и применили комбинацию методов DIW+LSI для получения плотной структуры образцов. Образцы имели и прочность на изгиб 224 МПа.

Поскольку водородная энергетика является потенциальной заменой углеродных источников, то активно развиваются технологии синтеза водорода, где решающую роль играют катализаторы со сложной внутренней иерархической пористой структурой. Однако традиционными методами изготовления пористой керамики трудно достичь сложной иерархической пористой структуры. Основной проблемой является

равномерность распределения пор в объеме, поскольку неравномерность приводит к перепаду давления, появлению зон застоя потока. DIW является одним из рабочих вариантов по получению таких структур. Исследователями [132] изготовлен рабочий стендовый образец водородного катализатора. Пористая структура имела максимальную пористость 85,54 % при среднем диаметре пор на поверхности 38,9 мкм. Поры не разрушались и не забивались после нанесения каталитического слоя.

Исследователями [133] изготовлен композит с керамической матрицей SiC, упрочненный трехмерными нанотрубками из оксида графена и углерода, с использованием DIW и LSI. Прочность на изгиб составила 337,4 МПа, а вязкость разрушения  $4,58 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Углеродные нанотрубки прикреплены к краям и поверхности оксида графена, создавая прочную запутанную сеть вокруг зерен матрицы. Эта сетка улучшает микроструктуру керамики, закрепляя зерна SiC и укрепляя границы зерен, препятствуя росту зерен и межзеренному разрушению. Меньший размер зерен, в свою очередь, означает большее количество границ, больше барьеров и энергии, необходимой для распространения трещины.

В работе [134] исследовалось влияние содержания волокон SiC<sub>w</sub> на прочность. С увеличением содержания SiC<sub>w</sub> прочность на изгиб и вязкость разрушения композиционной керамики сначала возрастают, а затем снижаются. Причина может заключаться в том, что при слишком высоком содержании SiC<sub>w</sub> в композиционной керамике образуется чрезмерное количество «мостиков» с пустотами между волокнами и агломерация волокон приводит к увеличению пористости. Также агломерация волокон повышает содержание свободной Si-фазы в композиционной керамике. Это приводит к подверженности транскристаллитному разрушению, которое снижает механические свойства композиционной керамики. Транскристаллическое разрушение происходит преимущественно по свободному кремнию, который обладает более высокой хрупкостью. При использовании армирования волокнами трещина отклоняется от первоначального направления распространения вдоль границы раздела между волокном и матрицей, что увеличивает путь распространения трещины и поверхность разрушения, потребляя больше энергии распространения трещины и улучшая вязкость разрушения композитной керамики.

Ларсон и др. [135] создали армированный SiC композит для применения в микроволновой оптике с минимальным размером элемента 200 мкм на основе смеси коллоидов SiC и боро-поликарбосилоксановых прекерамических полимеров. Пьерин и др. [136] изготовили пористый каркас графен-SiOC с минимальным размером элементов

120 мкм с помощью сырья в виде смеси оксида графена, частиц силиконовой смолы и изопропилового спирта. Обнаружено, что при содержании графена 1 мас.% композит демонстрирует оптимальные характеристики, достигая максимальной прочности на изгиб 436 МПа и вязкости разрушения  $5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Технология DIW успела себя показать при отработке возможности изготовления корпусов датчиков, электродов, накопителей энергии, и при производстве сложных разветвленных пористых структур [2].

### 1.3.4 SLS

#### Принцип SLS

Принцип метода SLS (selective laser sintering), или селективного лазерного спекания (СЛС) заключается в послойном спекании порошковой композиции за счет энергии лазерного излучения. Лазерный луч «заштриховывает» (сканирует) поперечное сечение изделия, согласно модели изделия, за счет отклонения луча при помощи системы зеркал – сканатора. В случае с металлическими порошками процесс, как правило, вынужденно проходит в закрытой камере с инертной атмосферой во избежание окисления порошка при высокотемпературном воздействии лазера. Ключевыми технологическими свойствами порошка для СЛС являются текучесть и насыпная плотность, которые, в свою очередь, зависят от морфологии и граулометрического состава. Чем более сферический порошок и чем оптимальнее размерный состав, тем лучше его технологические характеристики и тем выше плотность и качество спекаемого порошкового слоя и также качество получаемых изделий. Для многих СЛС-установок крайне важным является текучесть, поскольку от этого параметра зависит возможность подачи порошка в рабочую зону, который, как правило подается при открытии клапана подачи за счет собственной массы и текучести [2].

Внедрение керамических материалов в лазерном аддитивном производстве ведется широким фронтом, преимущественно с использованием технологии СЛС, которая является наиболее распространенной благодаря лучшей коммерческой доступности оборудования, имеет наиболее простую систему параметров управления процессом с меньшим количеством технологических узлов и требований к порошковому материалу, а также это наиболее изученная технология с большим опытом эксплуатации на примере металлических материалов. Другим аспектом выбора технологии СЛС для керамик является физическая природа строения этих материалов, практически исключая плавление, которое предполагается в технологиях селективного

лазерного плавления (СЛП) и прямого лазерного выращивания (ПЛВ). Формирование изделий из керамик реализуется за счет процессов спекания порошка, которые происходят благодаря нагреву до температур  $\sim 0,8 T_{пл.}$ , что также может обеспечиваться при использовании технологии СЛС. Конструктивно установка СЛС это та же установка СЛП, но с меньшей энергией воздействия лазера. Процесс возможно называть СЛП в том случае, когда будет происходить формирование ванны расплава за счет плавления порошка (либо одного из компонентов порошковой композиции) в процессе лазерного воздействия [2].

Использование для керамик прямого лазерного выращивания (ПЛВ), потенциально, также возможно, однако такие исследования не проводились. Дополнительно стоит отметить, что метод ПЛВ предъявляет наиболее жесткие требования к морфологии порошкового материала: требуется форма частиц максимально близкая к сферической, а гранулометрический состав также регламентирован и не может быть менее 80-100 мкм, что может влиять как на качество спекания, так и на конечную плотность изделий. В связи с этим, технология СЛС наиболее применима для керамик среди лазерных методов АТ, поскольку менее требовательна к морфологии используемых порошковых материалов и способна использовать порошки с более широким диапазоном размерности – от 5 до 100 мкм.

#### Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

В работе [137] авторы озадачились проблемой природной оскользящей формы частиц данного порошка и сделали из него гранулят для повышения его сферичности, после чего провели опыт спекания гранулята на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с плотностью энергии в диапазоне от 1,7 Дж/мм<sup>2</sup> до 5,3 Дж/мм<sup>2</sup>. В результате чего были получены пластины 10\*10 мм. По результатам проведенного микроструктурного, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа было установлено, что спекание частиц исходного гранулята происходило за счет формирования по границам частиц и на их поверхности оксида кремния (SiO<sub>2</sub>), который являлся легкоплавкой фазой, связывающей частицы. В работе не отмечено, какую атмосферу использовали авторы в камере СЛС, но можно предположить, что данный диоксид кремния образовался при взаимодействии атмосферным кислородом, то есть в камере не было защитной атмосферы в виде азота или аргона и нитрид кремния окислился при высокотемпературном воздействии до диоксида кремния. Далее образцы термообрабатывали в атмосфере азота для придания прочности, что приводило к превращению оксида кремния в оксинитрид кремния (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O). Выявлено, что увеличение плотности энергии ЛИ приводит к увеличению доли

оксинирида кремния с 16 до 39 %, что, в свою очередь, приводит к снижению теплопроводности материала с 2,8 до 1,7 Вт/(м\*К).

В другом исследовании [138] было успешно изготовлено изделие из композиционной смеси на основе нитрида кремния с полимерной связкой с помощью селективного лазерного спекания в сочетании с холодным изостатическим прессованием (ХИП). Прочность керамической заготовки, полученной с помощью процесса СЛС, оказалось очень низкой (около 12 МПа). Повышение прочности проводили с помощью двухкратного повторения процесса ХИП в сочетании со спеканием при 1750 °С. Результаты показывают, что прочность на изгиб керамики СЛС  $\text{Si}_3\text{N}_4$  может быть значительно улучшена путем добавления спекающих добавок. Так,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  способствует преобразованию  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и продольному росту  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  во время процесса спекания, что значительно улучшает прочность керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на изгиб. Наилучшие характеристики достигаются за счет использования ХИП и спекающих добавок. Пористость, насыпная плотность и прочность на изгиб составляют 18,7%, 3,11 г/см<sup>3</sup> и 685 МПа соответственно. Метод ХИП способствует устранению пор после удаления связующего, а спекающие добавки способствуют росту стержнеобразных  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , которые, соединяясь друг с другом, способствуют дополнительному повышению прочности керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Стоит отметить, что образование оксинитридной фазы ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) также наблюдалось в данном исследовании, несмотря на то, что процесс проводился в атмосфере азота.

В других работах [139, 140] также рассматривается формирование различных изделий и образцов нитрида кремния методом СЛС, как с помощью полимерных и других спекающих добавок, так и без них. Однако ключевой чертой является необходимость уплотнения изготовленной пористой заготовки для получения эксплуатационных свойств. Так, существенная пористость, близкая к насыпной, может быть снижена за счет использования процессов ГИП и ХИП в сочетании со спеканием, а также за счет силицирования. Стоит отметить, что силицирование будет значительно повышать долю свободного кремния в изделии и снижать изначальные свойства нитрида кремния. В ходе пропитки поры изделия заполняются кремнием, повышая прочность, но при этом процессе свободный кремний ни с чем не взаимодействует с образованием нитрида кремния, поскольку в порах нет азотосодержащего прекурсора, а его введение кроме малоэффективного газа не представляется возможным. Таким образом, формирование сложных по геометрии изделий из нитрида кремния методом СЛС с высокой плотностью и высоким содержанием  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является актуальной задачей.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В работе [141] исследовалась одностадийная технология прямого лазерного спекания керамической пасты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, без последующей термообработки или дополнительной уплотняющей постобработки. Паста формировалась смешиванием порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марка A152SG, 99,8% чистоты, средний размер частиц 1,2 мкм) с деионизированной водой и полиакрилатом аммония. Использовался CO<sub>2</sub>-лазер, процесс проводился при комнатной температуре в атмосферных условиях без защитной атмосферы. Уплотнение происходит за счёт капиллярных сил: расплавленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проникает в поры подложки и затем каждого последующего слоя, чему способствует низкая вязкость материала в зоне плавления. Плотность полученных образцов составила до 92%, что значительно выше насыпной за счет формирования ванны расплава. Наблюдаемые в работе микротрещины, аналогичны дефектам, описанным при лазерной обработке ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждает общность проблем термических напряжений в керамике при СЛС.

В другой работе [142] для спекания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовалась добавка SiO<sub>2</sub> в количестве 1%. Жидкая фаза, образующаяся при эвтектической температуре, способствовала быстрому уплотнению за счет капиллярных сил и перераспределения частиц в слое. Однако состав жидкой фазы меняется в процессе спекания из-за растворения Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к кристаллизации силикатов и алюминатов иттрия (Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>). Эти фазы изолируют частицы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предотвращая их рост и повышая свойства материала.

Ключевой особенностью СЛС оксидных керамик является возможность реализации без защитной атмосферы. Под воздействием лазерного излучения (ЛИ) оксидная керамика оплавляется вплоть до полного плавления, формируя классическую ванну расплава, как в методе СЛП. При этом максимально достижимая плотность по данному методу для данного класса керамик приближается к 95-99% при выборе оптимальных параметров и исходных материалов.

Стоит отметить, что для процесса СЛС керамических материалов ключевым фактором, оказывающим влияние на процесс, будет являться тип используемого лазера для каждого конкретного материала, поскольку каждый из керамических материалов обладает определенным коэффициентом поглощения в определенном диапазоне длин волн (табл. 5). Так основными типами лазеров в установках СЛС и СЛП являются CO<sub>2</sub> и Yag лазеры с длинами волн 10,6 мкм и 1,06 мкм, соответственно.

Таблица 5 – Коэффициенты поглощения керамическими материалами излучения CO<sub>2</sub> и Yag лазеров [143].

Материал	CO <sub>2</sub> лазер	Yag лазер
	Коэффициент поглощения	Коэффициент поглощения
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,93	0,20
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,75	0,45
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,15
SiO <sub>2</sub>	0,96	0,04
SiC	0,66	0,78

Дополнительными факторами, способствующими процессу СЛС керамик, являются:

1. Внедрение подогрева платформы построения для минимизации термических напряжений отслоений и трещин при формировании первых слоев;
2. Введение полимерных или оксидных спекающих добавок (SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> );
3. Последующий отжиг после проведения СЛС для трансформации метастабильных фаз, которые могут формироваться при высокоскоростной кристаллизации;
4. Предварительный нагрев области спекания/сплавления вторым лазером с большим фокусным пятном для минимизации термических напряжений вокруг области воздействия основным лазером;
5. Использование оптимальных параметров гранулометрического состава для минимизации остаточной пористости.

#### Преимущества и недостатки SLS

К преимуществам метода стоит отнести:

1. Простота подготовки исходного материала. Обычно это использование чистого порошка, либо механическое смешивание в мельницах и смесителях с другими компонентами композиции (спекающими добавками или армирующими волокнами).
2. Возможность не использовать полимерное связующее. Это упрощает процесс постобработки и снижает ограничения на толщины получаемых сечений.
3. Точность получаемых изделий. Метод позволяет получать изделия без использования полимера в исходном сырье, что обеспечивает отсутствие связанных с

наличием полимера усадок, поволодок, трещин. Получаемая пористая СЛС-заготовка не подвержена последующему размерному изменению на этапах постобработки, если в исходном сырье не используется полимер. Размерная точность обеспечивается за счет используемого размера пятна лазера и порошка, и может быть повышена при снижении этих значений до определенного предела.

4. Возможность варьировать технологические параметры процесса и используемого сырья (использование разных порошков) при изготовлении одного изделия позволяет получать контролируемую пористость и градиент структуры, то есть необходимые свойства. [144]

Недостатками метода являются:

1. Плотность изделия зависит от наличия ванны расплава. В случае ее отсутствия увеличение плотности относительно насыпной будет незначительным, что потребует уплотняющей постобработки.

2. Высокая стоимость установки из-за наличия лазера и герметичной камеры.

3. Повышенная стоимость процесса по причине использования защитного газа в виде аргона или гелия, а также расход энергии для работы лазера.

4. Требования к сферичности порошка. Для успешного СЛС формирования керамики, порошки должны отвечать конкретным требованиям. Поскольку по природе частицы керамики имеют шероховатую неравноосную поверхность и геометрию, которые снижают текучесть, то для повышения плотности СЛС изделий необходимо повысить сферичность порошка, например, за счет формирования сферических гранулятов из более мелких частиц порошка. В то же время в ходе формирования возможно вводить дополнительные спекающие добавки для улучшения спекания. Метод получения гранулята основан на механическом приготовлении суспензии из керамики и небольшого количества связующей добавки [144]. Однако требование к сферичности справедливо лишь наполовину, поскольку морфология, конечно, влияет на насыпную плотность, но с технологической точки зрения не является обязательным требованием, поскольку зависит от способа подачи порошка в конкретной установке (подача за счет текучести порошка или принудительная подача). Стоит отметить, что многие из установок лишены этого недостатка и потенциально могут использоваться для формирования заготовок (переливная система – принудительная подача порошка) из порошков с несферической морфологией.

5. Узкий диапазон технологических параметров, при которых реализуется бездефектный режим получения изделия. Материал чувствителен к трещинам, которые

могут возникать при резком нагреве и охлаждении из-за быстрого высокотемпературного воздействия лазера, который образует большой локальный температурный градиент.

6. Проблемы с адгезией первых слоев из-за разницы коэффициентов термического расширения (ТКЛР). Необходим специальный режим спекания, либо использование плиты построения из спекаемого материала.

Методы DIW, BJ, SLA/DLP/LCD в разной степени имеют такие проблемы, как низкая точность, трудоемкий процесс удаления связующих (до нескольких дней), высокая стоимость сырья, длительность его подготовки, значительная анизотропия свойств в направлении выращивания. Качество поверхности и механические свойства изделий, полученных методами фотополимеризации, одни из самых высоких, но основным ограничением является максимальная толщина получаемого сечения, поскольку при больших толщинах невозможно удалить полимер, а, следовательно, и провести постобработку, обеспечив прочностные свойства. BJ является наиболее простым в подготовке исходных компонентов и наиболее производительным методом, однако также ограничен в получении больших сечений изделий из-за необходимости удалять связующее. Опираясь на вышесказанное, такая совокупность характеристик, как: возможность не использовать в исходном сырье полимер, низкая стоимость сырья и высокая точность получаемых изделий делает метод СЛС более пригодным для изготовления крупногабаритных изделий [62].

#### **1.4 Анализ применимости СЛС метода для SiC**

Исходя из опыта применения метода СЛС для других керамик, можно предположить, что для SiC возможно использовать несколько схем процесса:

- 1) Спекание/сплавление чистого порошка
- 2) Спекание смеси порошка с полимером, последующим его выжиганием и уплотнением полученной заготовки (например, при помощи ГИП/ХИП)
- 3) Спекание смеси порошка с неорганическими более легкоплавкими спекающими добавками (например, С, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Однако стоит учитывать, что изменение состава керамики нежелательно, поскольку будет снижать изначальные свойства материала.

Итак, рассмотрим теорию спекания SiC по описанным выше вариантам более подробно:

- 1) Порошок SiC без дополнительных добавок. На начальном этапе подготовки к процессу следует принять во внимание, что высокотемпературный нагрев

лазерным излучением карбида кремния для лучшей эффективности процесса следует проводить при помощи Yag-лазера, из-за лучшей поглотательной способности материалом длины волн этого типа лазеров, что отразится на снижении энергопотребления процесса по сравнению с CO<sub>2</sub> лазером и позволит снизить нежелательное вторичное отражение в рабочей камере. Также стоит, отметить, что процесс спекания требует нагрева до температур в диапазоне 1600-2300 °С и выше для начала процесса спекания, при этом процесс необходимо проводить в инертной атмосфере (аргон или гелий), по аналогии со стандартными методами спекания для предотвращения окисления по реакции (17). Спекание в среде аргона может потенциально приводить к формированию нитридов и карбонитридов кремния, которые являются нецелевыми фазами при производстве изделий.



Лазерный луч фокусируясь на поверхности порошкового слоя SiC, в зависимости от технологических параметров, будет создавать интенсивный нагрев до температуры спекания и выше. Стоит отметить, что при достижении температуры около 2700-2830 °С SiC инконгруэнтно плавится, то есть начинает разлагаться на кремний и углерод с активным газовыделением [145] (18).



Поскольку процесс СЛС обычно реализуется при высокой скорости перемещения лазерного пятна по поверхности порошкового слоя с соответствующим быстрым нагревом и охлаждением, то в случае перегрева, за процессом испарения будет моментально протекать процесс конденсации с осаждением в области воздействия. В данном случае возможны вариации процесса конденсации: конденсация испаренного Si, который будет связывать исходные частицы порошка SiC, конденсация мелкодисперсных кристаллов SiC. Карбид кремния такой размерности так же потенциально способен выступать эффективной связкой между исходными большими частицами благодаря быстрому спеканию по диффузионному твердофазному механизму. Также возможно образование смешанных структур в зоне воздействия ЛИ - Si и C, как продуктов распада; SiC, в качестве продукта конденсации, причем, как в кристаллической, так и в аморфной форме из-за высокой скорости протекания процесса.

Дополнительно стоит отметить, что при температурах выше 1700°C кубическая фаза  $\beta$ -SiC трансформируется в гексагональную  $\alpha$ -SiC, что также будет наблюдаться в процессе СЛС. При этом, из-за вышеупомянутой высокой скорости изменения температурного градиента в ходе процесса возможно формирование микротрещин, которые могут влиять на свойства.

В качестве мер, способствующих стабилизации процесса СЛС может быть использовано повышение давления в рабочей камере для снижения термодинамического потенциала реакции диссоциации SiC за счет сопротивления выходу паров из зоны нагрева, тем самым повышая энергоэффективность процесса спекания, тепловое распределение в зоне воздействия, и выделение свободных компонентов Si и C. Однако данная мера, по всей видимости, потребует усиленной рабочей камеры, поскольку повышение давления будет необходимо вплоть до 10 атм. Напротив, при пониженном давлении будет наблюдаться усиление эффекта диссоциации из-за локализации теплового воздействия и ограниченного теплопереноса в условиях пониженного давления.

При помощи такого метода воздействия на чистый порошок SiC, потенциально возможно получение изделий с плотностью около 90% по аналогии с изделиями из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  получаемыми методом СЛС за счет создания пористого каркаса, который может быть уплотнен методами ГИП/ХИП или реакционного спекания. Получение большей плотности практически исключается, поскольку будет отсутствовать стандартная жидкая ванна расплава, как в случае с оксидными керамиками. Вероятнее всего, плотность получаемых пористых заготовок будет ограничена изначальной насыпной плотностью порошка, поскольку в отсутствие жидкой фазы будет происходить твердофазная диффузия и механизм испарение-конденсация, которые будут приводить к незначительному уплотнению материала. Дальнейшее повышение плотности будет возможно реализовать путем паро-/жидкофазного уплотнения кремнием или гибридных методов, например, PIP+LSI, что поможет сформировать в порах вторичный карбид кремния или чистый кремний, в зависимости от требований к изделию, как в случае с ранее рассмотренными стандартными и аддитивными методами изготовления изделий из SiC.

Таким образом, для использования чистого порошка в методе СЛС необходимо использование Yag-лазера, атмосферы аргона или гелия, подогрева платформы построения для минимизации градиента температур и обеспечения адгезии на границе

порошковый слой-подложка, использование оптимальной по гранулометрическому составу и насыпной плотности композиции порошка SiC.

Данный метод позволит получать изделия в две основные фазы технологического процесса – формирование СЛС пористого каркаса заготовки и его уплотнение. При этом отсутствуют ограничения по толщине получаемых сечений изделия, поскольку нет необходимости удалять связующий полимер, что не будет приводить к усадкам, поводкам и растрескиваниям, в том числе при газовыделении в процессе выжигания связующего. Также отсутствуют проблемы равномерного распределения и агломерации спекающих добавок в композиции, как в случае с их использованием в других керамиках, ввиду их отсутствия.

2) Композиция SiC с кремнием (Si-SiC) – для создания легкоплавкой фазы, облегчения спекания и лучшей консолидации – улучшения плотности получаемых изделий возможно введение порошка кремния с очевидной необходимостью его равномерного распределения и выявления его оптимальной концентрации. Потенциально достижимая плотность до 99-100% при снижении теплофизических и прочностных свойств относительно чистого карбида кремния.

3) Композиция SiC с углеродом (C-SiC) – для повышения доли углерода в получаемой заготовке изделия и для получения большей доли вторичного SiC после силицирования. То есть, целью является снизить долю свободного кремния и увеличить долю SiC в конечном изделии. Как известно, SiC имеет меньшие значения светопоглощения и теплопроводности по сравнению с углеродом, который, в свою очередь, является источником увеличения светопоглощения и теплопроводности. При добавке углерода в состав композиции, снижается используемая мощность из-за увеличения поглощения энергии, но, в то же время, потенциально увеличивается вертикальная усадка. Также углерод будет выполнять функцию очистки поверхности частиц исходного карбида кремния от SiO<sub>2</sub>, повышая чистоту материала. Результатом получения также может стать пористая заготовка, требующая постобработки в виде силицирования, но уже с возможным отсутствием необходимости дополнительного введения углерода в поры (PIP) из-за его наличия.

4) Композиция SiC со спекающими добавками, которые способствуют взаимному скольжению частиц, спеканию и консолидации порошка. Это могут быть: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, BN в количестве до 10% масс. Однако такие добавки будут

сказываться на теплофизических, прочностных и коррозионных свойствах материала, ухудшая их. Также будут присутствовать проблемы с их равномерным распределением и агломерацией. Стоит отметить, что, хотя спекающие добавки и смогут облегчить спекание порошка SiC для формирования изделий, но они, вряд ли, смогут привести к получению плотности изделий выше 90-95%. Это связано с низкой долей использования этих добавок и с формированием мелкой пористости, которая неизбежно будет возникать в областях, где будет затруднено растекание и реализация капиллярного течения расплава спекающей добавки.

5) Композиция SiC с полимерной смолой в качестве спекающей добавки и одновременно как источник углерода. Обычно, для других керамик используется E12, фенольная смола или бакелитная смола. Однако при использовании полимеров может наблюдаться значительная усадка, особенно, в вертикальном направлении. В случае использования E12, образование свободного углерода может быть недостаточно, что будет также приводить к недостаточному образованию вторичного SiC на стенках капиллярных каналов внутри тела заготовки. Это в дальнейшем приведет к сквозной пропитке расплавом кремния и образованию кремниевого каркаса с соответствующим большим содержанием свободного кремния, что негативно повлияет на свойства материала. Исправить ситуацию может введение дополнительного количества свободного углерода, наряду с полимером, для взаимодействия с расплавом кремния и новообразования вторичного SiC [146].

Использование полимерного связующего, по опыту других керамик, негативно сказывается на потенциальной возможности получения сложных геометрических параметров изделий, на точности и на размерной стабильности в процессе производства, приводя к поводкам и растрескиваниям, что ограничивает применение данного варианта метода для тонких (менее 5 мм) и толстых (более 8-10 мм) изделий. Результатом использования метода будет получение пористого каркаса с углеродом в порах, который необходимо будет уплотнить реакционным спеканием или силицированием с возможным дополнительным циклом PIP для повышения доли углерода в порах и формирования большей доли вторичного SiC. Обобщенная схема методов формирования изделий из SiC по принципу SLS представлена на рисунке 8.



Рисунок 8 - Схема методов формирования изделий из SiC по принципу SLS и их постобработки [2]

Каждый из представленных вариантов (кроме SiC в сочетании со свободным Si) исходного порошкового материала потенциально позволит получить пористую заготовку изделия. Однако такие заготовки будут иметь низкую плотность и прочность, как и в других методах АТ для данного материала. Для заготовок потребуется постобработка на основе силицирования (LSI) [2].

#### Постобработка SiC СЛС-заготовок

Силицирование будет повышать плотность СЛС-заготовок, заполняя поры после аддитивного процесса. Данный способ довольно уникален, поскольку применим только к керамике на основе Si (SiC и  $Si_3N_4$ ) и позволяет произвести быстрое недорогое уплотнение материала, в отличие от сложных и дорогих длительных традиционных методов. В то же время известно, что при увеличении доли свободного кремния ухудшаются механические и теплофизические свойства материала. На долю свободного кремния влияет начальное содержание и размерность углерода в заготовке перед силицированием, поскольку при взаимодействии с углеродом образуется вторичный карбид кремния, повышая его общую долю в материале, с одновременным снижением доли кремния. Углерод может быть добавлен в исходную порошковую композицию на этапе подготовки материала для СЛС, либо может быть внедрен в пористую заготовку при помощи PIP-процесса, который проводится в несколько этапов – пропитка углеродсодержащим полимером, его отверждение, карбонизация-пиролиз. Как правило, PIP процесс состоит из 1-8 повторяющихся циклов. В ходе пиролиза происходит разложение полимера, который оказался в порах материала после пропитки, с

образованием углерода. При этом содержание углерода может быть отрегулировано химическим составом исходного полимерного компонента, а также количеством циклов РИР. Эффективность последующего процесса LSI зависит от размера пор и «проходимости» каналов для расплава кремния, что также может регулироваться содержанием свободного пироуглерода (PyC).

В процессе РИР с каждым циклом происходит уменьшение размера пор за счет закупорки пиролитическим углеродом с постепенным снижением их количества, образуется закрытая пористость, которая ухудшает дальнейшую эффективность пропитки РИР и инфильтрации кремнием. В ходе инфильтрации кремнием также может происходить частичная закупорка каналов из-за объемной реакции углерода с расплавом кремния. Это приводит к ограниченному проникновению кремния в поры, а также к присутствию остаточного углерода в конечной структуре материала. С увеличением остаточного углерода будет снижаться как плотность, так и прочность на изгиб [147].

Активность и количество источника углерода также напрямую влияют на скорость реакции и образование SiC, а также влияют на закупорку капиллярных каналов. Так, благодаря своей аморфной структуре и высокой удельной поверхности технический углерод (сажа) имеет высокую реакционную способность и легко вступает в реакцию с расплавленным кремнием. Реакция образования SiC протекает довольно быстро. Вновь образовавшийся вторичный SiC быстро закупоривает капиллярные каналы, поэтому в исследовании [146] применялся искусственный графит, который способствовал замедлению реакции и улучшению свойств материала за счет минимизации закрытой пористости.

В работе [148] были получены композиты Si/SiC методом листовой ламинации и методом инфильтрации расплава Si. Однако данная технология требует предварительной подготовки слоистых керамических материалов. Процесс сложен, а экономические затраты чрезмерно велики. Дополнительным недостатком является выраженная анизотропия свойств.

### **1.5 Выводы по литературному обзору**

#### **1. Потребность в изделиях из SiC.**

Использование карбида кремния (SiC) вместо традиционных металлических материалов позволяет значительно упростить конструкцию изделий и снизить их массу, а также повысить надёжность и долговечность за счет высоких характеристик твердости, жаростойкости, износостойкости и теплопроводности материала.

#### **2. Недостатки традиционных методов**

Многие геометрически сложные изделия не могут быть получены стандартными методами спекания, механической обработки, шликерного литья из-за трудностей формообразования и хрупкости SiC. Ограничениями при производстве изделий стандартными методами и методами на основе связующего являются: толщина стенок изделия, которая не может быть менее 2...3 мм и более 10 мм (в случае с использованием связующего), отсутствие возможности формирования разношироких изогнутых сечений и систем внутренних каналов, а также крупногабаритных изделий с такой геометрией. В связи с этим, чрезвычайно актуальной задачей является изготовление изделий с изогнутыми тонкостенными поверхностями, а также с комбинированной толщиной сечений: от 1...3 мм, до более 10 мм.

### 3. Преимущества использования аддитивных технологий для SiC

Решением комплекса проблем связанных с получением геометрически сложных изделий из SiC может стать использование аддитивных технологий. Ключевое преимущество АТ — возможность получать геометрически сложные усовершенствованные конструкции изделий, которые трудно или невозможно изготовить традиционными способами. Потенциально АТ способны сделать SiC материалом с высокой добавленной стоимостью за счёт производства ранее недоступной геометрии изделий с высоким ресурсом и высокими эксплуатационными характеристиками.

### 4. Недостатки большинства аддитивных технологий

Однако у методов АТ есть свои ограничения. Предъявляются жёсткие требования к качеству исходного материала и составу композиции, поскольку они в значительной степени определяют свойства изделий. Поиск оптимального состава исходной композиции — нетривиальная задача, зависящая от назначения изделия и способа формирования (метода АТ).

Большинство методов АТ применительно к SiC используют дополнительный полимерный компонент (связующее) — будь то селективное лазерное спекание порошкового слоя, экструзия пасты материала, выборочное нанесение связующего или фотополимеризация. Это влечёт необходимость в операциях удаления полимера, ключевая из которых — пиролиз. Особенно высокое содержание полимера в методах фотополимеризации (SLA, DLP, LCD) и прямой экструзии пасты материала (DIW), что приводит к растрескиванию из-за активного газовыделения при пиролизе и повышает долю брака.

Другой распространённый метод — выборочное нанесение связующего (Binder Jetting, BJ) — не использует источники нагрева, имеет высокую скорость печати, но также требует удаления связующего, что накладывает ограничения на размеры изделий. Метод DIW доступен, но сложен и дорог в подготовке сырья (пасты). Методы фотополимеризации дают высокую точность для миниатюрных изделий, но такие недостатки как: низкое наполнение суспензии, проблемы с седиментацией и невозможность печати крупногабаритных деталей.

Получение плотных изделий любым из перечисленных методов АТ — многостадийный процесс, что сказывается на длительности и конечной стоимости изделий: подготовка исходного материала (суспензия, порошковая смесь, связующие компоненты), формирование заготовки изделия, отверждение, удаление полимера, спекание, постобработка для повышения плотности (пропитка, пиролиз и силицирование).

5. Преимущества селективного лазерного спекания (СЛС) перед другими методами АТ

СЛС является наиболее дорогостоящим по стоимости оборудования, но значительно выигрывает по стоимости исходного сырья, простоте его подготовки и обладает наименьшим процентом брака, поскольку может не использовать полимерное связующее, обеспечивая получение изделий со сложной геометрией с высокой точностью и обеспечивая изотропность свойств.

Метод потенциально применим для изготовления тонкостенных, крупногабаритных изделий из SiC, а также деталей с разноширокими сечениями и сложной геометрией, так как в отсутствие полимера позволяет получать изделия с высокой точностью без усадок и поволоков, с минимальными припусками на финишную обработку. СЛС реализуется за меньшее количество технологических этапов и не требует стадии удаления исходного полимера-связующего.

#### 6. Ограничения СЛС

До сих пор недостаточно исследован механизм лазерного воздействия на SiC, требуется тщательный выбор технологических параметров (плотность энергии, мощность лазерного излучения, скорость сканирования, шаг сканирования, высота единичного порошкового слоя) и состава порошковой композиции. Также необходима разработка технологии постобработки таких изделий для минимизации пористости, содержания остаточных свободного кремния, углерода и достижения максимальной

плотности и прочности, поскольку начальная плотность таких изделий будет недостаточной из-за отсутствия давления в процессе формирования.

#### 7. Актуальность и практическая ценность работы

В связи с вышеизложенным, актуальной является задача развития технологий изготовления сложнопрофильных тонкостенных изделий из SiC, особенно с использованием метода СЛС, поскольку имеет высокую практическую ценность. Создание оптимальных условий за счёт изучения механизма лазерного воздействия, выбора порошковой композиции и режимов СЛС позволит обеспечить такие температурно-временные условия нагрева и охлаждения, которые минимизируют термическую диссоциацию SiC и приведут к спеканию порошковых частиц. Это, в свою очередь, при помощи уплотняющей постобработки, даст возможность формировать изделия (в том числе тонкостенные, со сложной геометрией и разноширокими сечениями), ранее недоступные для стандартных методов. Такой метод позволит применять SiC в новых областях, повышая эффективность и ресурс деталей, ранее изготавливаемых из металлов, а также конструировать совершенно новые изделия с учётом технологических возможностей СЛС.

## ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы

#### 2.1.1 Характеристика исходных материалов

В качестве исходных материалов для апробации селективного лазерного спекания были выбраны порошки карбида кремния различной размерности в пределах стандартной для технологии СЛС величины порошковых частиц 50 мкм, напрямую связанной со стандартной высотой единичного слоя спекания на аналогичном уровне - до 50 мкм. Список исходных порошков SiC доступных на момент начала исследования представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Исходные порошковые материалы, использованные при апробации СЛС для SiC

№	Название порошкового материала	Обозначение зернистости	Заявленный средний размер, мкм	Производитель
1	Карбид кремния зелёный 64С	F280*	35-38	«НИИ НПО «ЛУЧ», Россия
2		F320*	35-38	«НИИ НПО «ЛУЧ», Россия
3		F360*	40	«НИИГрафит», Россия
4		F1000*	4-5	XINLI ABRASIVE, Китай
5	Гранулированный SiC	F180*	95	МЕТЗДР, Китай

\* - по классификации FEPA.

Все исходные порошки были подвергнуты процедуре входного контроля, который заключался в оценке: среднего размера частиц, гранулометрического состава, насыпной плотности, текучести, а также морфологии, на основании чего были выбраны наиболее подходящие по технологическим характеристикам. Методов проведения входного контроля приведена в следующих разделах.

#### 2.1.2 Определение технологических свойств исходного порошкового материала

Оценка морфологии, гранулометрического состава, текучести и насыпной плотности порошка необходима для селективного лазерного спекания (СЛС), поскольку эти характеристики напрямую определяют равномерность нанесения слоёв,

эффективность уплотнения при спекании и итоговое качество, прочность и точность изготовленных изделий.

### **Текучесть**

Текучесть порошка определяли по ГОСТ 20899-98 с помощью калиброванной воронки Холла. Подготовленную порцию порошка высыпали в воронку с выходным отверстием 5 мм. В соответствии со стандартом были выполнены три измерения из трех навесок порошка по 50 г.

### **Насыпная плотность**

Насыпную плотность порошков измеряли по ГОСТ 19440-94 при помощи волюмометра Скотта. Такой способ был выбран для обеспечения единства измерений, поскольку не все порошки обладали удовлетворительной текучестью для использования воронки Холла. Были проведены три измерения на трех порциях порошка из пробы объемом 100 см<sup>3</sup>.

### **Отделение целевой фракции**

При входном контроле на этапе поставки и при повторном просеве оборотного порошка, для отделения целевой фракции, применялся анализатор ситовой АСВ-200 (НПК «Механобр-техника», г. Санкт-Петербург) с набором сит номиналом от 26 до 100 мкм.

### **Гранулометрический состав**

Для определения среднего размера частиц, а также кривой их распределения, согласно ГОСТ Р 8.777-2011, применялся лазерный анализатор гранулометрического состава «Analysette 22 MicroTec plus» (Fritsch GmbH, Германия) фотография которого представлена на рисунке 9.



Рисунок 9 – Установка авизирующая размер частиц Dr.FRITSCH «ANALYSETTE 22 MicroTec plus»

Принцип измерения заключается в пропускании лазерного пучка через емкость с суспензией, состоящей из жидкости и исследуемого материала. Для проведения измерения брали навеску порошка массой 1,5 г, загружали в емкость, которая устанавливалась в блок диспергирования. С помощью специального детектора фиксировалось рассеянное частицами излучение. В приборе установлено несколько типов полупроводниковых лазеров, которые могут определять частицы определенных размеров: зеленый – дисперсные частицы от 80 нм до 15 мкм, а второй красный охватывает диапазон частиц от 15 мкм до 2 мм. Порошок подается в верхнюю камеру центробежного насоса с жидкостью, в которой под воздействием ультразвука происходит смешивание с образованием суспензии. После окончания одного цикла суспензия возвращается в камеру насоса и таким образом цикл повторяется до пяти раз. С помощью программного обеспечения можно задать модель проведения эксперимента: число циклов, мощность ультразвука, а также теорию для расчёта распределений.

Проводилось по 2–5 измерений гранулометрического состава исследуемых порошков, результатами являлись данные в виде интегрального и дифференциального распределения частиц по размеру.

### **Морфология порошковых частиц**

Форма частиц оценивалась как при помощи светового микроскопа «Neophot 21» (Carl Zeiss Jena, Германия), так и с помощью анализатора микроструктуры «SIAMS» (ООО «СИАМС», Екатеринбург) по ГОСТ 25849-83, согласно которому пробой выступал монослой порошка, который оценивался в нескольких полях зрения при помощи визуального контроля с последующим использованием автоматизированного комплекса обработки изображений «SIAMS» и с использованием в качестве калибратора шкалы объект-микрометра типа ОМП в соответствии с ГОСТ 7513-75 (рис. 10).

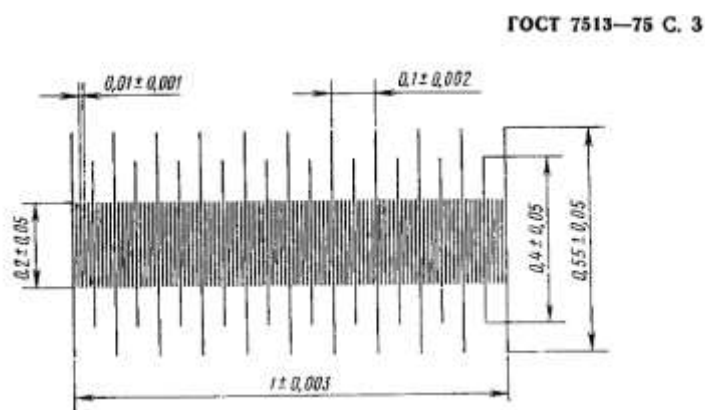


Рисунок 10 - Шкала объект-микрометра типа ОМП в соответствии с ГОСТ 7513-75

## 2.2 Установка СЛС, описание параметров модулей и методики работы

В работе были использованы СЛС-установки российского производства «MeltMaster3D-160» и «MeltMaster3D-1000» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Москва), представленные на рисунке 11. Основные характеристики установки «MeltMaster3D - 160»: тип лазера – иттербиевый волоконный; количество лазеров – 1 шт.; длина волны лазерного излучения – 1070 нм; мощность лазера – 200 Вт; рабочая область построения изделия – 160x160x160 мм. Основные характеристики установки «MeltMaster3D-1000»: тип лазера – иттербиевый волоконный; количество лазеров – 8 шт.; длина волны лазерного излучения – 1070 нм; мощность лазера – 400 Вт; рабочая область построения изделия – 1000x1000x1000 мм.

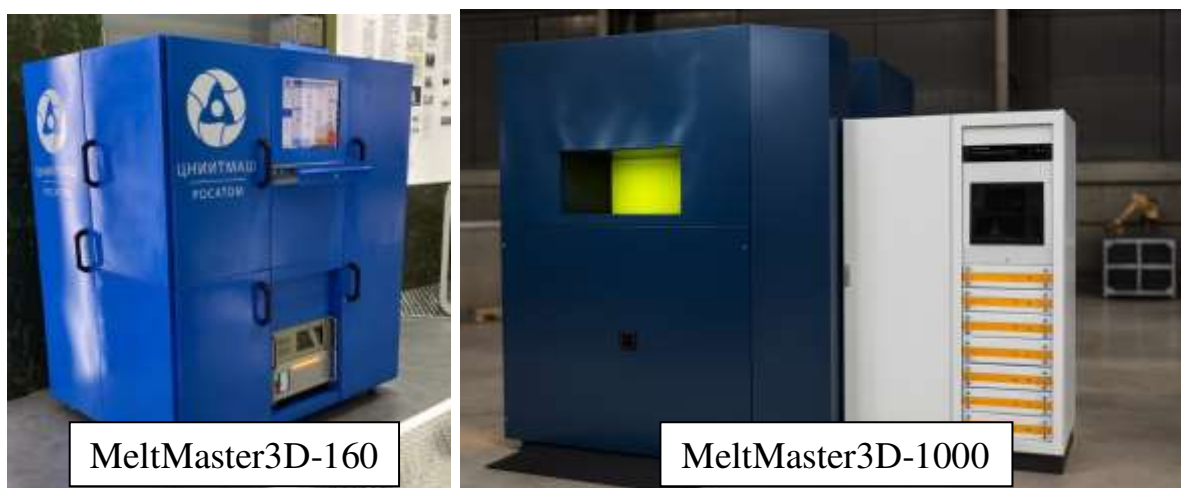


Рисунок 11 – СЛС-установки, использованные в диссертационной работе

**Подготовка к СЛС.** Перед проведением процесса СЛС влага удалялась из порошка путем его сушки в печи «НК 7.7.7/3.5» (ЗАО «Накал – промышленные печи», г. Солнечногорск) при температуре 100-150 ° С.

Для подготовки и сопровождения процесса СЛС применялся пакет специализированного программного обеспечения «3Ddigit» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва), предназначенный для размещения 3D-модели изделия на платформе построения, формирования поддерживающих структур, задания технологических параметров, нарезки 3D-модели на слои и генерации управляющего кода для СЛС-установки. Функционал программного обеспечения отвечает за автоматизацию всех этапов послойного синтеза на основе исходной 3D-модели:

– задание в ПО технологических параметров;

- проверка 3D-модели на целостность и коррекция ошибок;
- размещение 3D-модели относительно технологической платформы;
- формирование технологических поддерживающих структур для модели;
- нарезка 3D-модели на слои;
- генерация управляющего кода;
- процесс СЛС.

Перед проведением СЛС рабочая камера установки заполнялась аргоном марки 6.0, с постоянной прокачкой для поддержания высокой чистоты рабочей атмосферы по кислороду. Аргон марки 6.0 (чистота 99,9999%) необходим при селективном лазерном спекании (СЛС) карбида кремния (SiC) для создания инертной атмосферы, предотвращающей окисление SiC при высоких температурах по реакции (17). Азот не применялся, поскольку он химически взаимодействует с SiC при нагреве, образуя нитриды кремния меняя фазовый состав и свойства изделия. Надежная фильтрация и эффективная циркуляция газовой среды в рабочей камере осуществлялась системой форсунок и фильтров для обеспечения чистоты рабочей среды, оптических элементов и рабочего пространства.

**Процесс СЛС.** На основании проведенного анализа отечественных и зарубежных литературных источников по СЛС керамических материалов был рассчитан начальный комплекс параметров для работы установки, который поэтапно корректировался исходя из анализа микроструктуры и плотности получаемых образцов.

Экспериментальные кубические образцы (СЛС-заготовки) размером 10×10×10 мм изготавливались по различным технологическим режимам с целью исследования влияния параметров процесса СЛС на их плотность и микроструктуру. Изменялись такие параметры, как мощность лазера (P) в диапазоне от 30 до 190 Вт, скорость сканирования (V) – от 100 до 1000 мм/с, шаг сканирования (d) – расстояние между треками (штрихами) – в диапазоне от 20 до 150 мкм, высота слоя (h) – от 30 до 100 мкм. Совокупность данных параметров характеризует лазерное излучение с помощью такой величины как плотности энергии (E, Дж/мм<sup>3</sup>) лазерного излучения (19):

$$E = \frac{P}{v \cdot h \cdot d}, \quad (19)$$

где P – мощность лазера, Вт;

v – скорость сканирования, мм/с;

d – шаг сканирования, мкм;

h – высота слоя, мкм.

После установления зависимости плотности получаемых СЛС-заготовок образцов от технологических параметров, выбирались оптимальные режимы, с помощью которых изготавливались СЛС-заготовки образцов и изделий для проведения последующей постобработки с целью повышения плотности и эксплуатационных свойств.

## 2.2 Методика проведения постобработки

В качестве объектов исследований использовались пористые СЛС-заготовки образцов и изделий, например, кубической формы ( $10 \times 10 \times 10$  мм) (рис. 12).

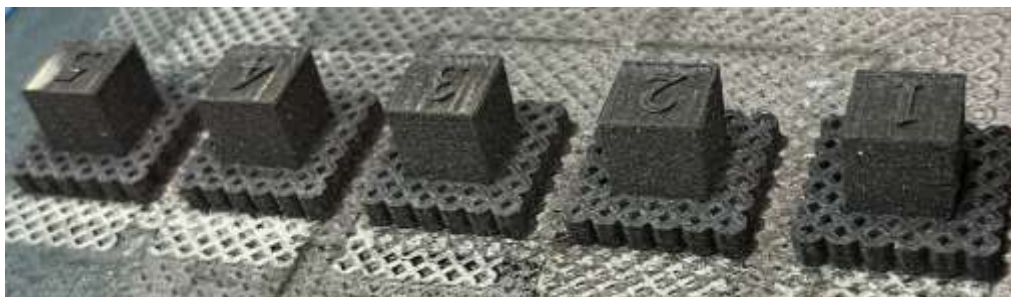


Рисунок 12 – Исходные пористые СЛС-заготовки образцов

Постобработка СЛС-заготовок образцов и изделий из карбида кремния проводилась по двум различным технологическим схемам (рис. 55):

- 1) Пропитка полимером, пиролиз и силицирование (PIP+LSI);
- 2) Силицирование без предварительной пропитки полимером (LSI).

Постобработка «PIP+LSI» состояла из следующих этапов:

1. Пропитка (precursor impregnation) СЛС-заготовки с заполнением пор полимером с высоким углеродным остатком. Процесс повторяется до полного насыщения, которое определяется по отсутствию увеличения массы образца после очередной стадии пропитки;

2. Пиролиз (pyrolysis) – термическое разложение полимера с высоким углеродным остатком. После проведения данного этапа постобработки при термическом разложении введенного полимера в порах образца формировался свободный пироуглерод (PyC).

3. Силицирование (LSI) – насыщение объема образцов через открытую пористость расплавом кремния. Процесс проходит в камере с избыточным давлением,

что способствует проникновению расплава в поры образца. При проникновении расплава кремния в поры происходит его взаимодействие с ранее образованным свободным пироуглеродом, что ведёт к образованию вторичного карбида кремния. Избыточный кремний также остается и кристаллизуется в порах, заполняя их.

Постобработка «LSI» состояла только из стадии силицирования, при которой изначальная пористость заполнялась расплавом кремния с формированием каркаса из свободного кремния после кристаллизации.

#### Пропитка углеродным полимером-прекурсором и пиролиз

Пропитка проводилась в фурфурилидендиацетоне под воздействием вакуума. После пропитки проводилась сушка для отверждения полимера в порах при температуре 150°C. Пиролиз проводился после каждой пропитки в инертной атмосфере Ar, в печи «Карболит 241» (Carbolite Gero, Германия). СЛС-заготовки нагревали со скоростью менее 2 °C/мин до 1000 °C с выдержкой в течение 2 часов и естественным образом охлаждали. Процедура пропитки и пиролиза повторялась до насыщения сети каналов между порами в объеме образца. Насыщение оценивалось по удельному привесу после каждой пропитки. Отсутствие привеса оценивалось, как полное насыщение образца, после чего он передавался на силицирование. Для различных образцов количество пропиток составляло от 1 до 6 раз.

#### Силицирование в вакуумной печи

По завершению цикла пропитки и карбонизации СЛС-образцы загружали в вакуумную термическую печь для последующей технологической операции силицирования. СЛС-заготовки помещали в тигель из SiC, поверхность которого была покрыта нитридом бора (BN) для предотвращения агрегации кремния. Далее в тигель загружали предварительно подготовленный кремний Kp00 с  $d_{50} = 14$  мкм, масса которого в 1,2 раза превышала массу пористой СЛС-заготовки. Силицирование проводилось в вакуумной среде при уровне вакуума менее 0,01 - 0,001 Па. На первом этапе нагрева температура повышалась со скоростью 20 °C/мин до 700-1000 °C. СЛС-заготовки дополнительно выдерживали в течение 1 часа при 1000 °C для пиролиза оставшегося полимера. Впоследствии температуру повышали до 1450 - 1650 °C при скорости нагрева 50 °C/мин и выдержали в течение 2-10 часов. Это позволило Si проникнуть в объем СЛС-заготовки и вступить в реакцию с углеродом, полученным из полимера в результате пиролиза. После этого печь оставляли естественным образом остывать до комнатной температуры.

## 2.3 Методика определения плотности и пористости СЛС-заготовок и готовых изделий

### 2.3.1 Выбор ГОСТ для определения плотности образцов

Поскольку целью работы является разработка технологии производства изделий, удовлетворяющих определенным свойствам, то для их предварительной оценки необходим контроль качества получаемых образцов. В качестве параметра качества выбрана плотность, как характеристика, описывающая влияние технологических параметров на структуру получаемых изделий. Поскольку из обзора литературы следует, что получение полностью плотных образцов из карбида кремния методом СЛС маловероятно, а пористость может быть существенной, что потребует уплотнения образцов для повышения плотности, возникает необходимость выбора методики определения объемной плотности, получаемых образцов, как после СЛС, так и после уплотняющей постобработки.

Для определения относительной плотности твёрдых веществ используются следующие методики ГОСТ:

1) Согласно ГОСТ 25281-82 «Металлургия порошковая. Метод определения плотности формовок». Относительная плотность рассчитывается по формуле (20).

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{ж}}{(m_2 - m_3)}, \quad (20)$$

где  $m_1$ ;  $m_2$ ;  $m_3$  – масса образца на воздухе, масса образца, покрытого вазелином, на воздухе и масса образца, покрытого вазелином, в жидкости, соответственно, г;  $\rho_{ж}$  – плотности жидкости, г/см<sup>3</sup>.

2) Согласно ГОСТ 18898-89 «Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости» относительная плотность рассчитывается по формулам (21-22).

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (21)$$

где  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $m$  – масса образца до пропитки маслом для закрытия пор, г;  $V$  – объём образца, см<sup>3</sup>.

$$V = \frac{m_a \cdot m_b}{\rho_b}, \quad (22)$$

где  $m_a$  – масса образца с закрытыми порами, взвешенного на воздухе, г;  $m_b$  – масса образца с закрытыми порами, взвешенного в воде, г;  $\rho$  – плотность воды, соответствующей температуре взвешивания, г/см<sup>3</sup>.

3) ГОСТ 20018-74 «Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности». Относительная плотность рассчитывается аналогично ГОСТ 25281-82.

4) По ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности», относительная плотность рассчитывается по формуле (23).

$$\rho = \frac{M_1 \cdot \rho_3 \cdot \rho_{ж}}{(M_2 - M_3) \cdot \rho_3 - M_4 \cdot \rho_{ж}}, \quad (23)$$

где  $M_1$  – масса образца без защитного слоя, г;  $M_2$  – масса образца с защитным слоем, взвешенного на воздухе, г;  $M_3$  – масса образца с защитным слоем, взвешенного в жидкости, г;  $M_4$  – масса защитного слоя, г;  $\rho_3$  – плотность материала защитного слоя, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{ж}$  – плотность рабочей жидкости, г/см<sup>3</sup>.

Исходя из анализа расчетных формул представленных стандартов (20-23), наиболее эффективной и точной с точки зрения расчета объемной относительной плотности пористых образцов в виде СЛС-заготовок, которым свойственно впитывать жидкость, что может приводить к некорректным результатам, является ГОСТ 15139 - 69 (23). Данный ГОСТ предусматривает как закрытие поверхностных пор во избежание попадания влаги в объем образца, так и учитывает плотность вещества, используемого для покрытия поверхности при расчете плотности, что минимизирует погрешность от вклада массы данного вещества. В свою очередь, для плотных образцов после силицирования, не показывающих изменение массы при измерениях в воде, следует проводить измерения согласно ГОСТ 25281-82 (20), где не используется защитный слой для поверхности.

### 2.3.2 Методика определения плотности

Для определения плотности образцов после СЛС, в процессе РІР и после финальной стадий постобработки в виде силицирования, проводились измерения массы образцов методом гидростатического взвешивания на весах «Discovery DV215CD» (ОНАUS Corporation, США). Использовались методики по ГОСТ 15139-69 для пористых

образцов (после СЛС и в процессе пропитки и пиролиза) и по ГОСТ 25281-82 для плотных образцов (после стадии силицирования). Сначала определялась масса образцов на воздухе. Затем образец, в случае необходимости и во избежание образования приповерхностных пузырьков воздуха при последующем измерении в воде, покрывался тонким защитным слоем вазелина с целью герметизации поверхностной пористости, и снова измерялась его масса на воздухе. Следующим шагом было взвешивание в дистиллированной воде. Проводилось от 3 до 5 измерений в каждой среде. По результатам измерений вычислялась плотность образцов с учетом плотности вазелина и воды.

### 2.3.3 Методика проведения томографии

Дополнительно для оценки объемной доли пористости, размеров пор и распределения пор в объеме образцов после стадии силицирования, использовался метод микрокомпьютерной томографии. Для этого из центральной части кубических плотных СЛС-образцов после постобработки с помощью электроэрозионной резки в вертикальном направлении вырезались цилиндрические образцы ( $d=5-6$  мм,  $h=8-10$  мм). Такой размер образцов обусловлен технологическими возможностями томографа, а именно зависимостью максимальной разрешительной способностью, в зависимости от размера и формы образца. Для получения объемных моделей образцов был использован томограф «nanoVoxel-1000» (Тяньцзинь, Китай) (рис. 13).



Рисунок 13 - Томограф nanoVoxel-1000 (Co., Ltd., Тяньцзинь, Китай)

Образцы помещали на поворотный стол с фиксированным источником излучения и детектором, который вращался вместе с образцом во время измерения для получения

объемной рентгеновской проекции образца. Образцы по очереди сканировались в диапазоне 0-360° с шагом поворота 0,5°. Для формирования трехмерного изображения исследуемых образцов были получены проекционные изображения с использованием детектора с разрешением 1024 × 1024 пикселей по всей высоте образца. Как правило, на каждое измерение уходило около 1 часа. Напряжение на сканирующей трубке и ток были установлены на уровне 70 кВ и 80 мкА, соответственно, при расстоянии 180 мм между детектором и источником рентгеновского излучения, а образец располагался на расстоянии 8 мм от рентгеновской трубки. Время экспозиции составило 0,5 с, а фактическая точность сканирования составила 8,4 мкм. Различные структурные составляющие с различной плотностью представлены на изображениях разными уровнями яркости: области с более низкой плотностью (поры) – темнее, в то время как области с более высокой плотностью ярче.

#### **2.4 Микроструктурные исследования – РЭМ, ПЭМ и ЭДС анализ**

СЛС-заготовки исследовали при помощи электронного микроскопа без предварительной пробоподготовки. Образцы после постобработки изготавливались металлографические шлифы. Образцы были запрессовывались в фенольную смолу методом горячей запрессовки на установке «CitoPress-1» фирмы (Struers, Дания). Образцы запрессовывали в продольном и поперечном направлении относительно оси построения в процессе СЛС.

Подготовка исследуемой поверхности шлифов для металлографических исследований проводилась в несколько этапов на шлифовально-полировальном станке «» с полуавтоматической приставкой вращения образцов «TegraForce-1» фирмы (Struers, Дания): шлифовка, тонкая шлифовка, алмазное и оксидное полирование. Шлифовку образцов проводили на алмазных дисках с крупностью абразива от 54 до 18 мкм. В качестве смазочно-охлаждающей жидкости использовали проточную воду, непрерывно подаваемую в область шлифовки. Полирование поверхности образцов проводили на твердом полировальном сукне с использованием алмазной суспензии крупностью от 9 мкм до 1 мкм. Финальная полировка проводилась на мягком полировальном сукне с использованием суспензии оксида алюминия крупностью 0,04 мкм.

Микроструктурный анализ проводился с целью определения закономерностей спекания, влияния технологических параметров СЛС и влияния методов постобработки на микроструктуру получаемых образцов. Растровая электронная микроскопия выполнялась при помощи микроскопа «Zeiss EVO 50 XVP» (Carl Zeiss AG, Германия) с

приставкой для ЭДС. Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) «FEI Tecnai G2 30 S-TWIN» (FEI Company, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный состав определяли при помощи рентгеновского энергодисперсионного спектрометра (EDAX, США). Кристаллографическую идентификацию фаз проводили методом одиночных рефлексов. Идентификацию кольцевых электронограмм проводили с помощью программного обеспечения рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония) при пересчёте масштаба электронограммы к длине волны Cu-K $\alpha$

## **2.5 Методика рентгенофазового анализа**

Исследование фазового состава исходных и использованных порошков, пористых СЛС-заготовок, плотных СЛС-изделий проводились методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре марки «ДРОН-4-07» (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) и на дифрактометре «D8 Discover» (Bruker Optic GmbH, Германия) с использованием монохроматизированного CuK $\alpha$ -излучения с длиной волны 0,154178 нм в геометрии Брегга-Брентано. Съёмка рентгеновских спектров осуществлялась с плоской поперечной поверхности образцов в интервале углов 2 $\theta$  от 10° до 110° с шагом 0,1°. Экспозиция на точку съёмки составляла 3 с. Полученные дифрактограммы расшифровывались с использованием базы данных JCPDS и ICDD PDF-2 и специализированного программного обеспечения.

## **2.6 Методика теплофизических испытаний, тип и описание методик и результатов**

### **2.6.1 Температурный коэффициент линейного расширения**

Для определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) плотных образцов после постобработки и выявления возможной разницы между значениями  $x$  и  $y$  из кубических образцов методом электроэрозионной резки в горизонтальном и вертикальном направлениях, изготавливались цилиндрические образцы ( $d=4$  мм,  $h=10$  мм). ТКЛР образцов SiC измеряли с помощью дилатометра «Linseis L78 RITA» (Linseis, Германия) в диапазоне температур от 25 до 300°C при скорости нагрева 10°C/мин. Изменение длины при каждой температуре во время процедуры нагрева регистрировалось программным обеспечением Linseis.

ТКЛР при температуре  $T$  может быть вычислен с помощью следующего уравнения (24):

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (24)$$

где  $L_0$  - номинальная длина при комнатной температуре,  $\Delta L$  - изменение длины образцов,  $\Delta T$  - изменение температуры.

### **2.6.2 Стойкость к окислению**

Стойкость к окислению представляет собой удельное изменение массы образца под воздействием температуры с течением времени. Для оценки стойкости к окислению были использованы плотные кубические СЛС-образцы после полного цикла постобработки и после проведения только процесса силицирования. В качестве печи использовалась муфельная печь при температуре 1000 °С. Перед проведением эксперимента образцы прокаливались при 100 °С в течение 1 часа, после чего взвешивались с точностью до 0,0005 г. Затем образцы помещались в предварительно отожжённый керамический алюмооксидный тигель и помещались в уже нагретую печь. Далее образцы извлекались и взвешивались после охлаждения, после чего вновь помещались в печь. Измерения проводились через следующие временные промежутки для набора суммарного времени 30 часов: первый час через каждые 15 минут, второй час через каждые полчаса, в течение следующих четырех часов каждый час, далее на протяжении четырех часов каждые 2 часа, затем каждые 5 часов в течение 20 часов. В дальнейшем, согласно ГОСТ Р 57927—2017, по удельному привесу или уменьшению массы оценивалась стойкость образцов к окислению.

### **2.6.3 Теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность**

Измерение теплоёмкости проводили на приборе "DSC 404 C Pegasus" (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (данный прибор относится к дифференциальным сканирующим калориметрам теплового потока). Для измерений использовали платинородиевые тигли со вставками из оксида алюминия. В качестве стандартного образца с известной температурной зависимостью теплоемкости использовали сапфировый образец диаметром 5,2 мм (толщина 1,0 мм, масса 84,55 мг). При проведении измерений в печи прибора поддерживалась динамическая атмосфера аргона со скоростью продувки 70 мл/мин. Температурный диапазон измерений – от 40 до 625 °С. Скорость нагрева – 20 °С/мин. Теплоёмкость определяли в соответствии с ASTM E 1269.

Исследование температуропроводности проводили методом лазерной вспышки на приборе «LFA 457 MicroFlash» (NETZSCH, Германия). Процесс определения температуропроводности по данному методу проводился в два этапа:

1) Регистрация прецизионным инфракрасным датчиком роста температуры тыльной стороны плоскопараллельного образца как функции времени после облучения его фронтальной стороны коротким импульсом инфракрасного лазерного излучения;

2) Расчет температуропроводности с использованием выбранной математической модели.

Образцы представляли собой квадратные плоскопараллельные пластины со стороной около 10 мм и толщиной около 1,6-1,8 мм. Измерения проводили в атмосфере аргона. Скорость продувки составляла 50 мл/мин. Температурная программа состояла из изотермических участков, на которых проводились измерения (по 5 вспышек на образец) и динамических участков нагрева со скоростью 10 °С/мин. Для расчета температуропроводности использовалась математическая модель «Care-Lehmann + коррекция импульса», учитывающая фронтальные и радиальные потери тепла. В приборе установлен ИК-датчик на основе InSb. Использовали следующие настройки прибора:

Напряжение лазера – 2210-1730 В;

Порог стабильности базовой линии 1,00 В/10с;

Порог температурного отклонения – 1,3 °С.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде, оборудованных специальной оснасткой.

Теплопроводность ( $\lambda$ , Вт/(м·К)) определяли по формуле (25)

$$\lambda = \rho \cdot \alpha \cdot C_p, \quad (25)$$

где  $\rho$  - плотность, г/см<sup>3</sup>,  $\alpha$  - температуропроводность, мм<sup>2</sup>/с,  $C_p$  - теплоемкость Дж/(г·К).

Для аппроксимации теплоемкости использовали выражение (26), которое представляет собой линейную комбинацию функций Эйнштейна-Планка и предложено для аппроксимации (и экстраполяции) теплоёмкости и других термодинамических функций в широком интервале температур [149-150].

$$C_p = 3R \sum_{i=1}^m a_i \frac{(\theta_i / T)^2 e^{\theta_i / T}}{(e^{\theta_i / T} - 1)^2}, \quad (26)$$

где  $T$  – температура (К),  $a_i$  и  $\theta_i$  – варьируемые параметры,  $m$  – число функций Эйнштейна-Планка в ряду,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Константу  $3R$  перед знаком суммы опустили, то есть в данном случае она входит в коэффициенты  $a_i$ . Обычно для достижения хорошего качества аппроксимации достаточно двух или трех функций Эйнштейна-Планка. В данном случае был выбран вариант с двумя функциями Эйнштейна-Планка ( $m=2$ ). Искомые константы в уравнении  $a_i$  и  $\theta_i$  определили в программе «Origin».

## **2.7 Методика механических испытаний, тип и описание методик и результатов**

### **2.7.1 Испытания на прочность при сжатии и трехточечном изгибе**

Испытания на трехточечный изгиб для определения предела прочности проводились на универсальной испытательной машине «810 MTS» (MTS Systems Corporation, США), предназначенной для проведения механических испытаний на растяжение, сжатие и изгиб различных материалов. Машина снабжена устройством для проведения испытаний на сжатие и устройством для проведения испытаний на 3-х точечный изгиб. Управление и обработка результатов осуществлялось помощью цифровой системы управления.

Определение предела прочности по методике 3-х точечного изгиба проводили на образцах 10x10x80 мм и 10x10x55 мм, согласно ГОСТ 24409-80. Образцы, использованные для определения прочности на сжатие имели размер 10\*10\*10 мм, согласно ГОСТ 57606-2017. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин. В процессе испытаний строился график зависимости нагрузки от перемещения. Испытания продолжались до момента разрушения образцов.

### **ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ, АПРОБАЦИЯ РАСЧЁТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СЛС SiC. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

#### **3.1 Расчет теплового воздействия для спекания и параметров СЛС**

При селективном лазерном спекании (СЛС) порошков тугоплавких керамических материалов ключевым параметром, определяющим качество получаемого изделия, является температурное поле, формируемое в зоне воздействия лазерного излучения (ЛИ) и обеспечивающее спекание. Для карбида кремния (SiC) – материала с высокой теплопроводностью, низким поглощением в ближнем ИК-диапазоне и сублимацией при температурах выше  $T_{пл}$  – задача точного расчёта температур особенно актуальна. В данном разделе представлен расчёт плотности энергии лазерного излучения, необходимой для нагрева порошкового слоя SiC до температур в диапазоне 1600–2300 °С, которые обычно используются в стандартных методах спекания данного материала. На начальном этапе формирования матрицы эксперимента в качестве референсного материала был выбран оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), хорошо изученный в процессах СЛС [151]. Поскольку оксид алюминия и карбид кремния имеют близкие характеристики плотности и теплоемкости, был произведен перерасчет параметров лазерного воздействия для достижения той же температуры при СЛС карбида кремния для построения первичной матрицы эксперимента по СЛС SiC.

#### **Параметры лазерного излучения и порошкового слоя**

В качестве исходных значений параметров принимались данные из работы [151]:

1. Лазер: иттербиевый волоконный,  $\lambda = 1,06$  мкм;
2. Высота слоя:  $h=50$  мкм;
3. Шаг сканирования:  $d=50$  мкм;
4. Диаметр пятна: для обоих материалов  $x=60$  мкм.

#### **Коэффициенты поглощения порошковых слоёв**

Коэффициент поглощения для порошка  $Al_2O_3$  (размер частиц 2 мкм) принимаем  $A_{Al_2O_3}=0,13$ . Для компактных оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) в ближнем ИК-диапазоне поглощение составляет единицы процентов. Однако в мелкодисперсном порошке с размером частиц 2 мкм (соизмеримым с длиной волны) возникает эффект многократного рассеяния, который увеличивает эффективное поглощение на порядок. Литературные данные для порошков  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  при  $\lambda = 1070$  нм подтверждают, что

эффективное поглощение достигает 10–15% [152-153]. Принимаем значение 0,13 как среднее в этом диапазоне.

Для порошка SiC (размер частиц 50 мкм) принимаем коэффициент поглощения:  $A_{SiC}=0,78$ . В случае более крупного порошка 50 мкм длина свободного пробега фотонов мала, многократное рассеяние выражено слабо, и поглощение близко к собственному поглощению материала, которое для SiC в ближнем ИК составляет  $\sim 0,78$ .

#### Исходные данные для компактных материалов

Плотность материалов составляет:  $\rho_{Al_2O_3}=3,90 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{SiC}=3,21 \text{ г/см}^3$ .

Для расчётов использованы температурные зависимости удельной теплоёмкости  $c_p(T)$  и теплопроводности  $\lambda(T)$  компактных материалов  $Al_2O_3$  и SiC, полученные из литературы [151]. На рисунке 14 представлен график сравнения теплоёмкостей в диапазоне от 20 до 2000 °C. Видно, что теплоёмкость SiC по сравнению с  $Al_2O_3$  ниже (в пределах 20%) в диапазоне до 300 °C, что требует меньших энергозатрат на нагрев. В диапазоне температур выше 300 °C теплоёмкость двух материалов находится на одном уровне с минимальным отличием. Среднее значение теплоёмкости материалов в температурном диапазоне 1000-2000 °C составляет  $c_p \approx 1300 \text{ Дж/(кг·К)}$ .

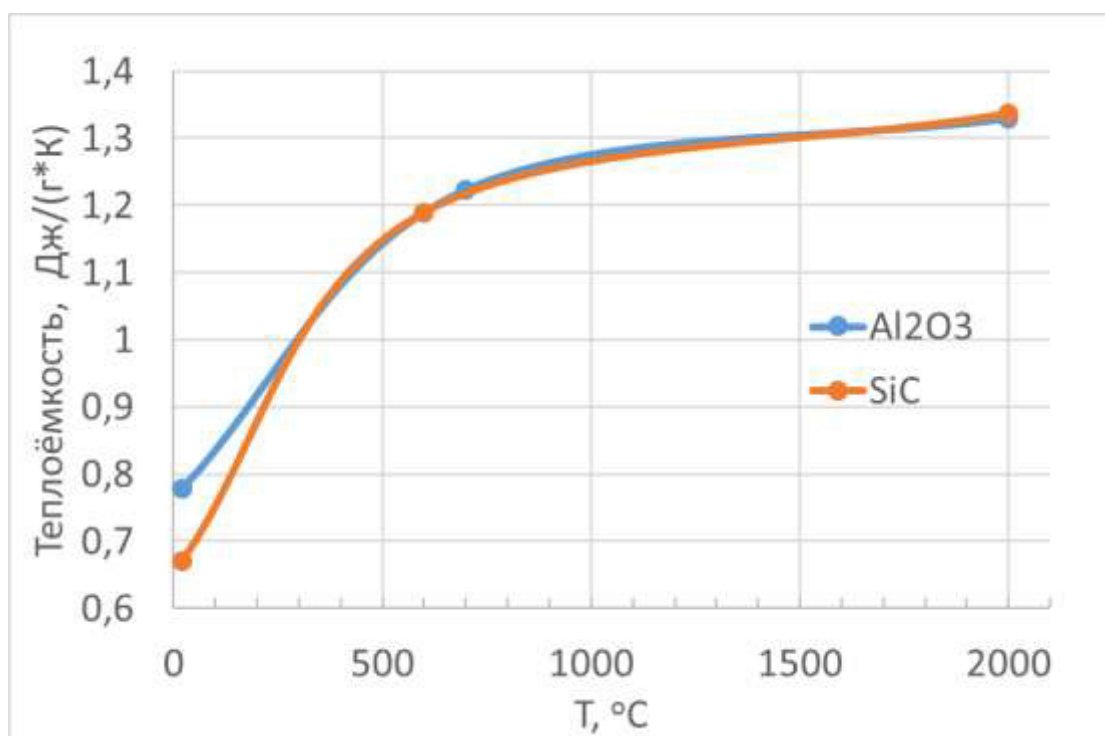


Рисунок 14 – Сравнение удельной теплоёмкости  $c_p(T)$  для  $Al_2O_3$  и SiC

На рисунке 15 представлены температурные зависимости теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiC}$  в диапазоне от 20 до 2000 °C. Компактный  $\text{SiC}$  обладает значительно более высокой теплопроводностью (при 20 °C ~120 Вт/(м·К) против ~35 Вт/(м·К) у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), однако с ростом температуры теплопроводность обоих материалов снижается, но разница значений для материалов при одной температуре варьируется в диапазоне от 100 до 600 % и с повышением температуры становится все меньше.

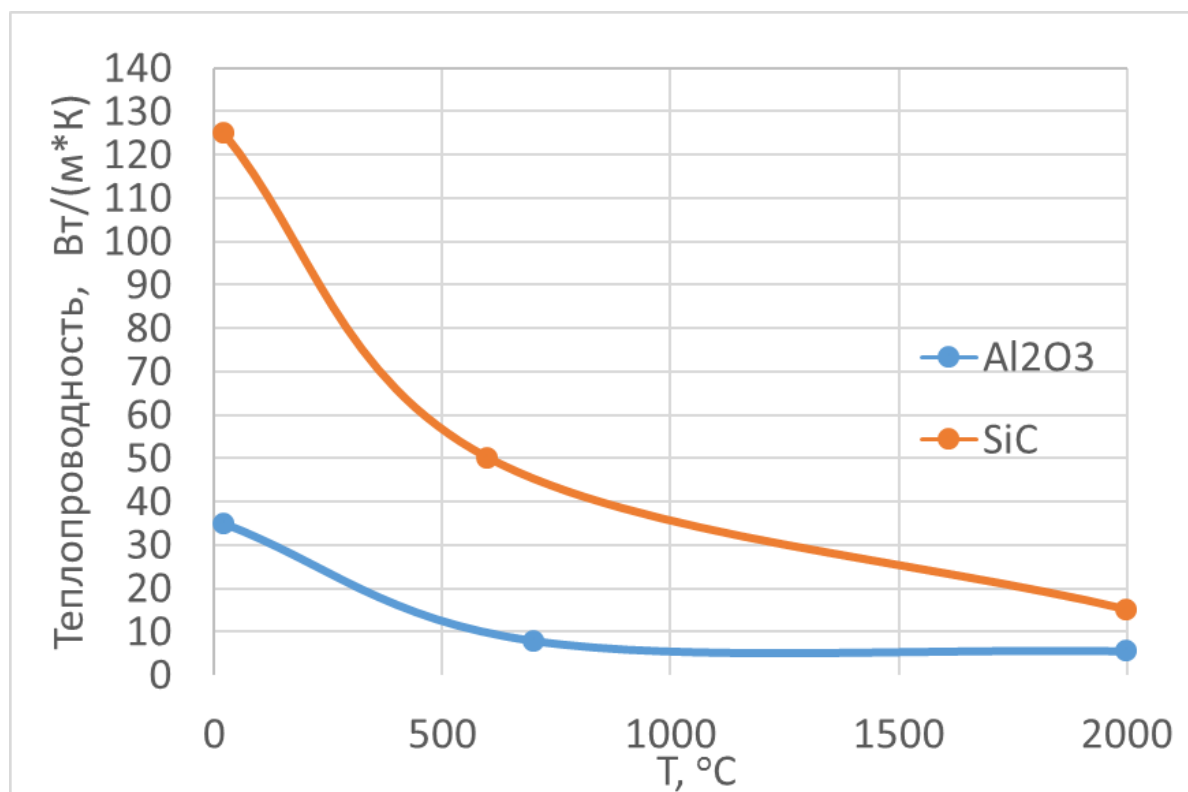


Рисунок 15 – Сравнение теплопроводности  $\lambda(T)$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiC}$

### Эффективные теплофизические свойства порошковых слоёв

Эффективная теплопроводность порошкового слоя рассматриваемых материалов из-за пористости будет на порядки ниже, чем для компактных. Пористость порошкового слоя материала является обратной величиной от его насыпной плотности, снижая теплопроводность из-за образования воздушных зазоров в порах, приводящих к высокому контактному тепловому сопротивлению между порошковыми частицами, что наглядно описывает зависимость на рисунке 16 [154].

$\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{К}\cdot 10^2$

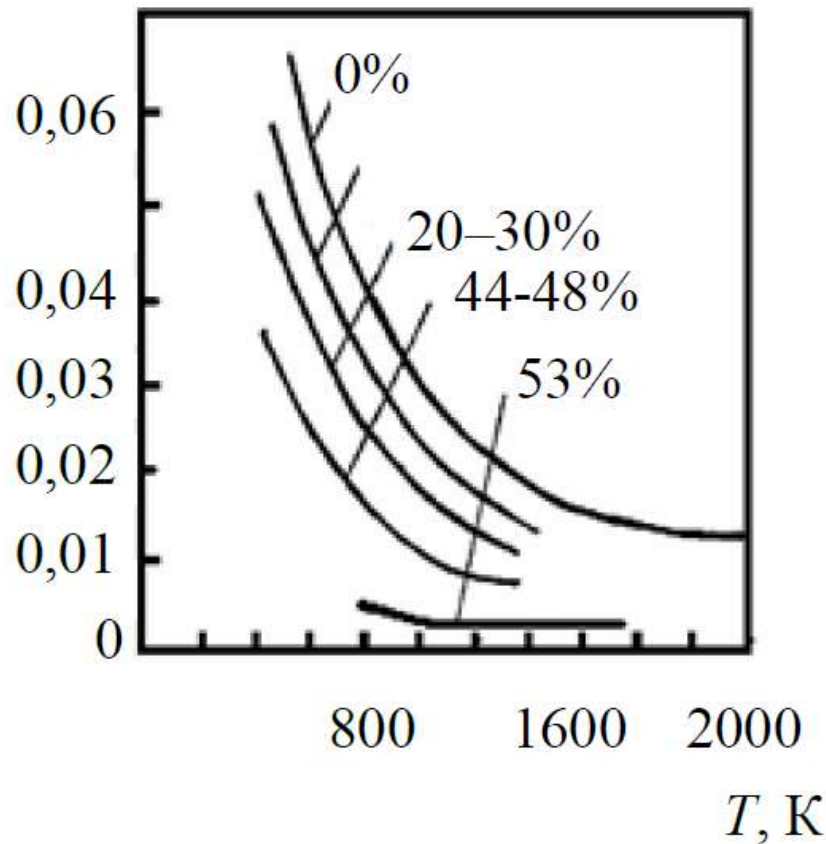


Рисунок 16– Зависимость теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры и пористости [154]

В дальнейших расчетах для SiC использовались данные для порошка F280, используемого в данной работе: насыпная плотность  $\rho_{\text{SiC}} = 1,11 \text{ г/см}^3$ . Согласно (27), при плотности компактного SiC  $\rho_{\text{SiC}} = 3,21 \text{ г/см}^3$  пористость порошкового слоя составляет 65,4%. Для порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из работы [151] с насыпной плотностью  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,25 \text{ г/см}^3$  при плотности компактного  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,90 \text{ г/см}^3$  пористость порошкового слоя составляет 42,3% (28).

$$P_{\text{SiC}} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{\text{SiC}}} = 1 - \frac{1,11}{3,21} \approx 0,654 \text{ (65,4 \%)} \quad (27)$$

$$P_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 1 - \frac{2,25}{3,90} \approx 0,423 \text{ (42,3 \%)} \quad (28)$$

Исходя из формулы (29), эффективная теплопроводность ( $\lambda_{\text{eff}}$ ) может быть рассчитана для каждой температуры с учетом пористости материала, но без учета

контактных тепловых потерь. Однако из-за меньшего размера частиц с соответствующим увеличением доли и площади межчастичных контактов на единицу объема, можно предположить, что для  $Al_2O_3$  контактные тепловые потери будут меньше, а  $\lambda_{eff}$  больше.

$$\lambda_{eff} = \lambda_0 \cdot (1 - \Pi) \cdot (1 + 0,5 \cdot \Pi) \quad (29)$$

Так, расчетные значения  $\lambda_{eff}$  для рассматриваемых порошков  $Al_2O_3$  и SiC при 2000 °С имеют соотношение 1:1,8 (30, 31):

$$\lambda_{eff,Al_2O_3} = 5,5 \cdot (1 - 42,3) \cdot (1 + 0,5 \cdot 42,3) = 3,84 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \quad (30)$$

$$\lambda_{eff,SiC} = 15 \cdot (1 - 65,4) \cdot (1 + 0,5 \cdot 65,4) = 6,89 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}. \quad (31)$$

#### **Эффективная теплопроводность порошков при температурах 1600-2300 °С**

Для расчёта принято допущение  $\lambda_{eff,Al_2O_3} \approx \lambda_{eff,SiC}$ . Это допущение основано на следующих физических соображениях. При температурах выше 1500 °С основным механизмом переноса тепла в пористых средах становится излучение между частицами. Радиационная составляющая теплопроводности пористых сред при высоких температурах пропорциональна  $T^3$  и размеру частиц, но практически не зависит от материала. Это означает, что при нагреве до высоких температур перенос тепла излучением между частицами растёт очень быстро (как куб абсолютной температуры), что делает её доминирующей над кондуктивной составляющей. С другой стороны, если учитывать кондуктивную составляющую, то реальное значение  $\lambda_{eff}$  для  $Al_2O_3$  будут выше расчётного и сопоставимо со значением  $\lambda_{eff}$  для SiC из-за описанной ранее зависимости увеличения эффективной теплопроводности за счет увеличения числа контактов при уменьшении размера частиц, поскольку частицы  $Al_2O_3$  имеют меньший размер, чем частицы SiC (2 и 50 мкм, соответственно). Таким образом, ранее рассчитанное соотношение эффективных теплопроводностей 1:1,8 для рассматриваемых материалов будет стремиться к 1:1, поскольку их радиационная теплопроводность при высоких температурах будет сопоставимой, а кондуктивная составляющая через контакты частиц при высоких температурах становится пренебрежимо мала или сопоставима. Таким образом, в расчете СЛС при  $T > 1500$  °С эффективные теплопроводности порошков  $Al_2O_3$  и SiC можно считать равными.

### Референсные экспериментальные данные для $Al_2O_3$

В качестве базовых технологических параметров СЛС для расчётов использованы результаты, опубликованные в работе [151]. Эксперименты проводились на установке СЛС с Yag-лазером (длина волны 1.06 мкм). Параметры процесса: высота слоя  $h=50$  мкм, шаг сканирования  $d=50$  мкм, скорость сканирования  $v=90$  мм/с (фиксирована), мощность варьировалась. Максимальная температура измерялась пирометром. Полученные пары «мощность – температура» и соответствующие плотности энергии (19) приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Референсные экспериментальные данные для  $Al_2O_3$

Р, Вт	$T_{max}$ , °С	Е, Дж/мм <sup>3</sup>
100	1600	444
120	1900	533
140	2200	622
160	2600	711
180	2900	800
200	3300	888

### Определение плотности энергии необходимой для нагрева SiC

Для непрерывного сканирующего лазерного луча плотность энергии (Е, Дж/мм<sup>3</sup>) рассчитывается по формуле (19).

Для SiC в расчётах приняты те же геометрические параметры, что и для  $Al_2O_3$ :  $h=50$  мкм,  $d=50$  мкм,  $D=60$  мкм.

Из физической модели движущегося Гауссова пучка (поверхностное поглощение) максимальная температура рассчитывается как (32):

$$T_{max} \sim \frac{P \cdot A}{v \cdot D \cdot \sqrt{\lambda_{eff} \cdot \rho_b \cdot c_p}} \cdot C, \quad (32)$$

где  $T_{max}$  - максимальная температура в центре лазерного пятна, Р - Мощность лазерного излучения, А - эффективный коэффициент поглощения порошкового слоя, v - скорость

сканирования лазерного луча,  $D$  - диаметр лазерного пятна,  $\lambda_{eff}$  - эффективная теплопроводность порошкового слоя,  $\rho_b$  - плотность порошкового слоя (насыпная плотность),  $c_p$  - удельная теплоёмкость материала,  $C$  – общая константа.

Поскольку для двух сравниваемых материалов условия лазерного воздействия при расчете (высота слоя, диаметр пятна, тип лазера) одинаковы, константа пропорциональности (которая включает в себя такие факторы, как распределение интенсивности, начальную температуру и т.д.) будет одной и той же. Следовательно, для каждого материала можно записать (33, 34):

$$T_{max,SiC} = C \cdot \frac{P_{SiC} \cdot A_{SiC}}{v_{SiC} \cdot D_{SiC} \cdot \sqrt{\lambda_{eff,SiC} \cdot \rho_{b,SiC} \cdot c_{p,SiC}}}, \quad (33)$$

$$T_{max,Al_2O_3} = C \cdot \frac{P_{Al_2O_3} \cdot A_{Al_2O_3}}{v_{Al_2O_3} \cdot D_{Al_2O_3} \cdot \sqrt{\lambda_{eff,Al_2O_3} \cdot \rho_{b,Al_2O_3} \cdot c_{p,Al_2O_3}}}, \quad (34)$$

где  $C$  – общая константа.

Чтобы для каждого материала при лазерном воздействии с использованием одинаковых параметров  $P$ ,  $D$ ,  $T_{max}$  и равных эффективных теплопроводностей ( $\lambda_{eff,Al_2O_3} \approx \lambda_{eff,Si}$ ) достигалась одна и та же максимальная температура  $T_{max}$  (например, 2000 °С приравняем правые части (35):

$$\frac{P_{SiC} \cdot A_{SiC}}{v_{SiC} \cdot D_{SiC} \cdot \sqrt{\lambda_{eff,SiC} \cdot \rho_{b,SiC} \cdot c_{p,SiC}}} = \frac{P_{Al_2O_3} \cdot A_{Al_2O_3}}{v_{Al_2O_3} \cdot D_{Al_2O_3} \cdot \sqrt{\lambda_{eff,Al_2O_3} \cdot \rho_{b,Al_2O_3} \cdot c_{p,Al_2O_3}}}, \quad (35)$$

Поскольку мощность лазера одинакова:  $P_{SiC}=P_{Al_2O_3}$  (например, 120 Вт), диаметр пятна одинаков  $D_{SiC}=D_{Al_2O_3}=60$  мкм, теплоёмкости близки  $c_{p,SiC} \approx c_{p,Al_2O_3}$ , близки  $\lambda_{eff,Al_2O_3} \approx \lambda_{eff,Si}$ , поэтому величины сокращаются. Сокращая  $P$ ,  $D$ ,  $\lambda_{eff}$  и  $c_p$ , получаем (36):

$$\frac{A_{SiC}}{v_{SiC} \cdot \sqrt{\rho_{b,SiC}}} = \frac{A_{Al_2O_3}}{v_{Al_2O_3} \cdot \sqrt{\rho_{b,Al_2O_3}}}, \quad (36)$$

Переносим переменные (37):

$$\frac{v_{SiC}}{v_{Al_2O_3}} = \frac{A_{SiC}}{A_{Al_2O_3}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{b,Al_2O_3}}{\rho_{b,SiC}}}, \quad (37)$$

Подставляем численные значения (38, 39):

$$\frac{A_{SiC}}{A_{Al_2O_3}} = \frac{0,78}{0,13} = 6; \quad (38)$$

$$\sqrt{\frac{\rho_{b,Al_2O_3}}{\rho_{b,SiC}}} = \frac{3,9}{3,21} = \sqrt{1,215} = 1,102. \quad (39)$$

Таким образом, получаем отношение скоростей сканирования (40):

$$\frac{v_{SiC}}{v_{Al_2O_3}} = 6 \cdot 1,102 \sim 6. \quad (40)$$

Для практических расчётов принимаем округлённое значение 6. Тогда используя известную для  $Al_2O_3$  скорость 90 мм/с получаем скорость сканирования для SiC (41):

$$v_{SiC} = 6 \cdot v_{Al_2O_3} = 6 \cdot 90 = 540 \text{ мм/с}, \quad (41)$$

Соответственно, при использовании идентичных технологических параметров СЛС (при одинаковых  $P$ ,  $h$ ,  $d$ ) отношение плотностей энергии будет соответствовать отношению скоростей сканирования, т.е 1:6 (42):

$$\frac{E_{SiC}}{E_{Al_2O_3}} = \frac{v_{SiC}}{v_{Al_2O_3}} = \frac{1}{6}. \quad (42)$$

### Расчёт плотности энергии для SiC

Чтобы рассчитать необходимую плотность энергии лазерного излучения необходимую для достижения температур идентичных  $Al_2O_3$ , при идентичных значениях мощности лазерного излучения требуется использовать в 6 раз меньшую скорость с соответствующим шестикратным снижением плотности энергии (43).

$$E_{SiC}(T) = \frac{E_{Al_2O_3} \cdot (T)}{6} \quad (43)$$

Путем пересчета значений плотности энергии для SiC получили объединенную таблицу 8. Зелёным цветом отмечены режимы для SiC, потенциально обеспечивающие попадание в оптимальный для спекания SiC температурный диапазон. На рисунке 17 графически изображены зависимости температуры от плотности энергии лазерного излучения для имеющихся данных по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и расчетных данных для SiC, с обозначением оптимальных диапазонов по температуре (зелёная пунктирная линия) и по плотности энергии лазерного излучения (чёрная пунктирная линия).

Таблица 8 - Расчет плотности энергии и технологических параметров для лазерного нагрева SiC порошка, исходя из данных по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	Мощность, Вт	Скорость сканирования, мм/с	Температура, °С	ПЭ, Дж/мм <sup>3</sup>	Шаг, мкм	Высота слоя, мкм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	90	1600	444	50	50
	120		1900	533		
	140		2200	622		
	160		2600	711		
	180		2900	800		
	200		3300	888		
SiC	100	550	1600	72	50	50
	120		1900	86		
	140		2200	101		
	160		2600	115		
	180		2900	129		
	200		3300	144		

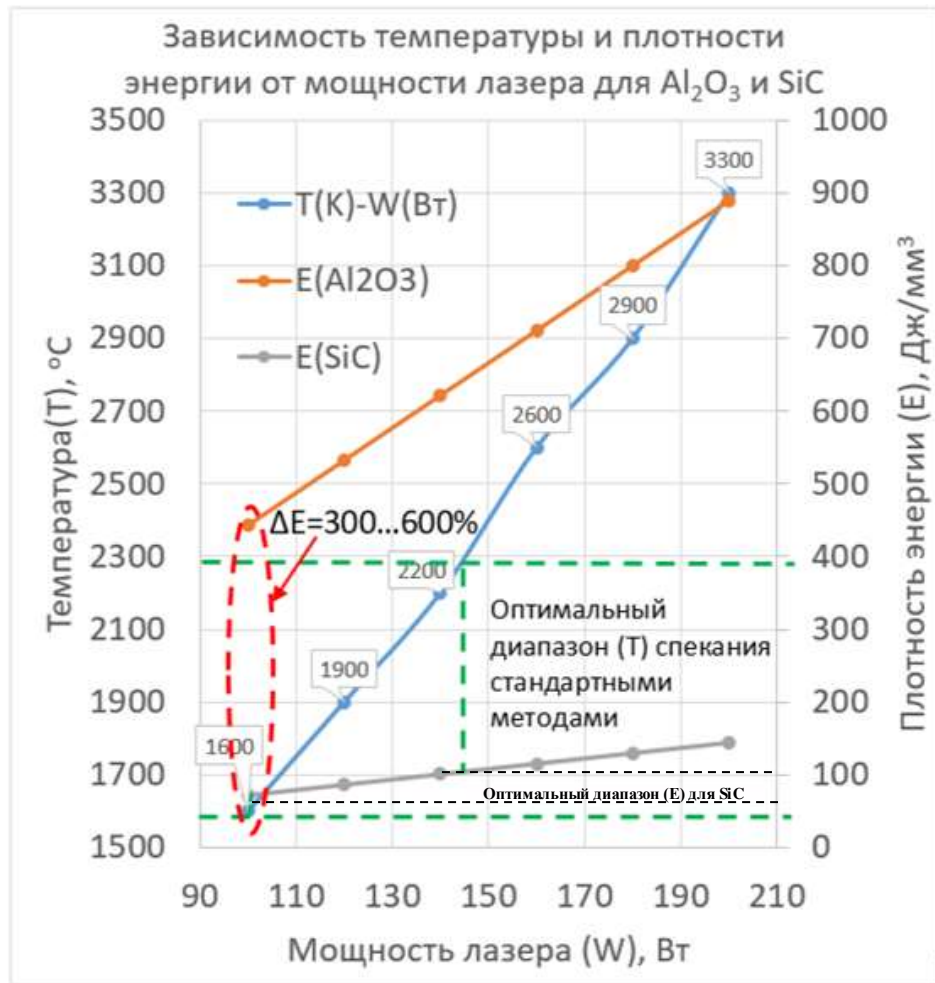


Рисунок 17 – Расчет плотности энергии для лазерного нагрева SiC порошка, исходя из данных по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Зависимость для плотности энергии E при аппроксимации данных из таблицы 8 линейной функцией (рис. 17) даёт (44, 45):

$$E_{Al_2O_3}(T) = 0,296 \cdot T - 22,9 \text{ (Дж/мм}^3\text{)}; \quad (44)$$

$$E_{SiC}(T) = 0,0493 \cdot T - 3,82 \text{ (Дж/мм}^3\text{)}. \quad (45)$$

### Выводы по разделу 3.1

1. Коэффициент пересчёта необходимой плотности энергии (E, Дж/мм<sup>3</sup>) на основании имеющихся данных по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для спекания SiC равный 6, получен с учётом отношения поглощений (0,78/0,13 = 6) и корня из отношения значений насыпной плотности материалов (1,102).

2. Допущение о равенстве эффективных теплопроводностей порошковых слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiC}$  при высоких температурах обосновано доминированием лучистого переноса тепла в пористых средах при  $T > 1500$  °С.

3. Значение поглощения для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,13 выбрано на основе литературных данных [151] для мелкодисперсных порошков прозрачных оксидов при  $\lambda = 1070$  нм с учётом эффекта многократного рассеяния. Средний размер порошковых частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 мкм соизмерим с длиной волны, что создаёт условия для увеличения эффективного поглощения.

4. Значение поглощения для  $\text{SiC}$  0,78 соответствует крупному порошку 50 мкм, где многократное рассеяние выражено слабо и поглощение близко к собственному для плотного материала.

5. Полученная скорость сканирования 540 мм/с технически реализуема на гальваносканерных системах СЛС-установок и может использоваться при составлении матрицы первичного эксперимента. Также могут быть опробованы другие скорости с учетом пересчета других технологических параметров для обеспечения расчетных значений плотности энергии необходимых для спекания.

6. Исходя из результатов расчета для попадания в оптимальный температурный диапазон спекания 1600-2300 °С требуется использовать плотность энергии (ПЭ) от 70 до 100 Дж/мм<sup>3</sup> с соответствующими технологическими параметрами (табл. 8).

### **3.2 Апробация параметров СЛС, выбор исходного материала, оптимизация режимов**

#### **3.2.1 Входной контроль и оценка пригодности**

Целью входного контроля была оценка фактических технологических характеристик изначально выбранных доступных порошков: насыпная плотность, текучесть, гранулометрический состав и морфология. В качестве исходных материалов были выбраны чистые без спекающих добавок порошки SiC различной размерности и морфологии для определения технологически более предпочтительного варианта с точки зрения качества формирования порошкового слоя и спекаемости: F280 и F320 оскольчатой формы, F360 равноосный, F1000 мелкодисперсный оскольчатый, гранулированный (близок к F180). Качество (сплошность) порошкового слоя перед спеканием влияет на качество всего изделия и зависит от морфологии, размера частиц, текучести и насыпной плотности, поскольку будет сказываться на плотности укладки и склонности к агломерации. Различные виды порошков выбраны для:

1. Определения порошков с текучестью, удовлетворяющей технологии СЛС в части беспрепятственной подачи в зону построения изделия;
2. Отработки лучшей уплотняемости порошков с различной морфологией при нанесении слоя, исходя из того, что чем лучше сферичность (округлая форма), тем лучше плотность слоя или насыпная плотность, или плотность укладки слоя
3. Определения допустимой высоты порошкового слоя, исходя из среднего размера.

Выбор такого перечня исходных материалов для апробации обусловлен тем, что он охватывает различные параметры порошков SiC, что после оценки технологических свойств позволит сделать наиболее объективный выбор подходящего порошка для использования в дальнейшей работе по СЛС.

Все отобранные пробы порошков перед определением насыпной плотности и текучести проходили предварительную сушку в печи при температуре 100-150 °С в течение 3 часов для удаления влаги.

##### **1. SiC F280**

Данный порошок производства «НИИ НПО «ЛУЧ» имеет серо-зеленый цвет, плохую, практически отсутствующую текучесть на уровне 22 с, насыпную плотность 1,05 г/см<sup>3</sup>, форму частиц преимущественно округлую 36-39%, пластинчатую 30-32%, брызгообразную 12-16%, а также угловатую 9-11% (рис. 18). Кривая распределения

(рис. 19) показывает, что основная доля частиц лежит в диапазоне 5-110 мкм, а средний размер составил 48-49 мкм (табл. 9).

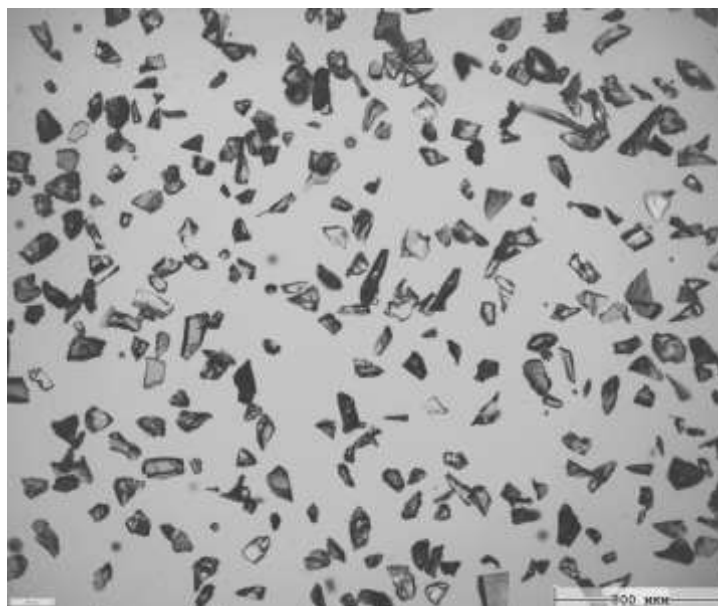


Рисунок 18 – Морфология порошка SiC F280

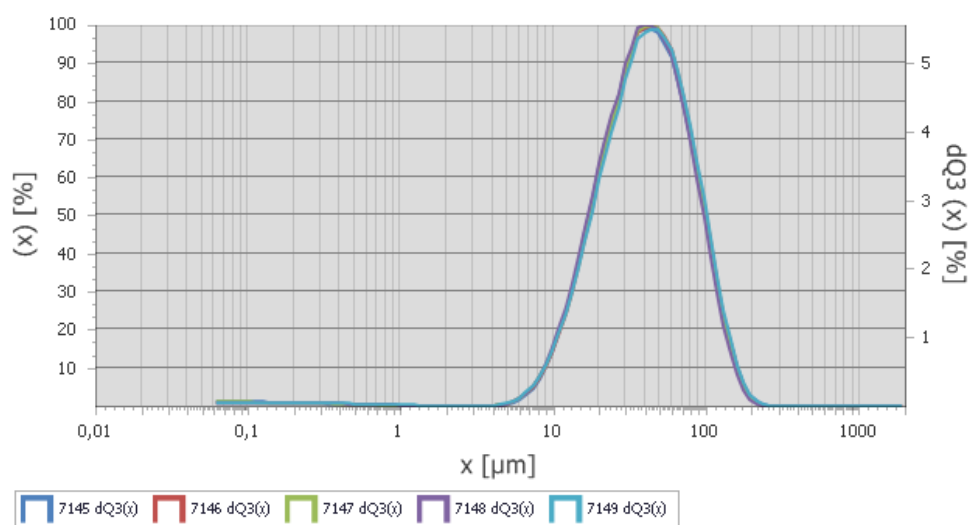


Рисунок 19 – Кривая распределения гранулометрического состава порошка SiC F280

Таблица 9 – Статистика распределения гранулометрического состава порошка SiC F280

SiC F280	Размер, мкм
d10	15,7
d50	40,6
d90	93,6

## 2. SiC F320

Данный порошок производства «НИИ НПО «ЛУЧ» имеет серо-зеленый цвет, плохую, практически отсутствующую текучесть на уровне 21 с, насыпную плотность 1,11 г/см<sup>3</sup>, форму частиц преимущественно пластинчатую 32-39%, округлую 31-35%, а также брызгообразную 14-17% и угловатую 9-12% (рис. 20). Кривая распределения (рис. 21) показывает, что основная доля частиц лежит в диапазоне 7-110 мкм, а средний размер составил 48-49 мкм (табл. 10).

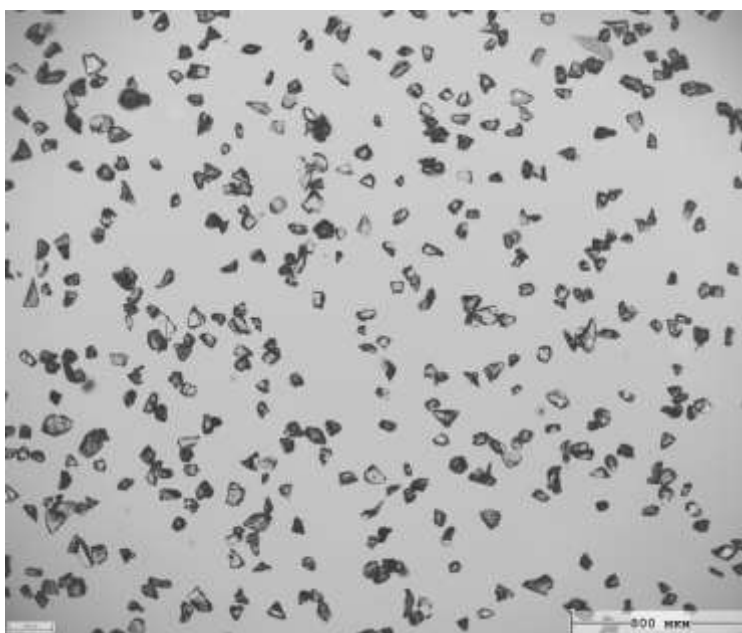


Рисунок 20 – Морфология порошка SiC F320

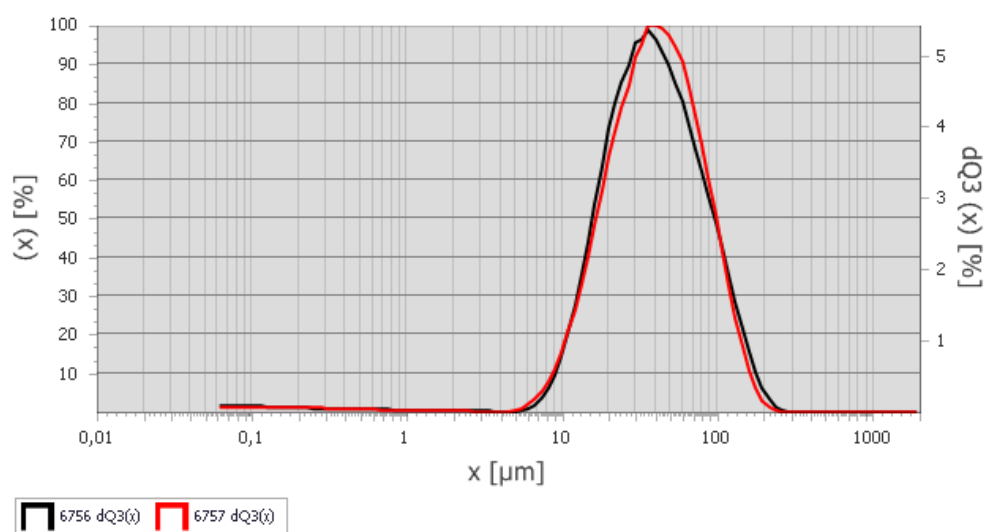


Рисунок 21 – Кривая распределения гранулометрического состава порошка SiC F320

Таблица 10 – Статистика распределения гранулометрического состава порошка SiC F320

SiC F320	Размер, мкм
d10	15,2
d50	38,5
d90	95,9

### 3. SiC F360

Данный порошок производства «НИИГрафит» имеет светло-серый цвет, хорошую текучесть для данного типа материала на уровне 19 с, насыпную плотность 1,30 г/см<sup>3</sup>, форму частиц преимущественно округлую 72-79%, а также угловатую 15-18% и пластинчатую 3-13% (рис. 22). Кривая распределения (рис. 23) показывает, что основная доля частиц лежит в диапазоне 5-40 мкм, а средний размер составил 22-23 мкм (табл. 11).

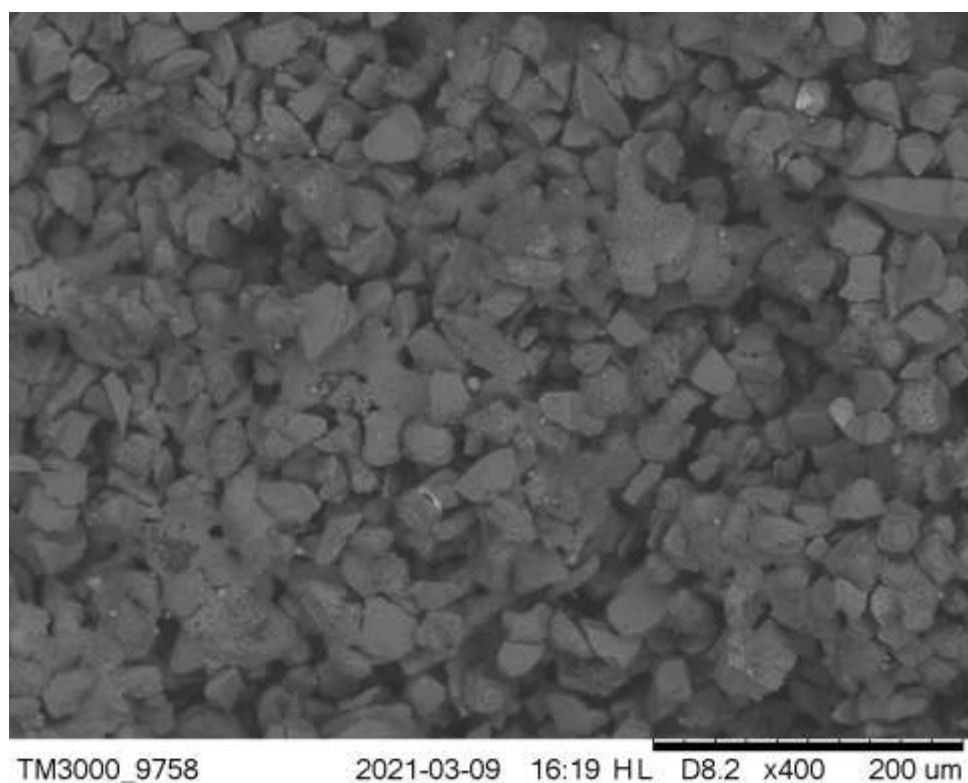


Рисунок 22 – Морфология порошка SiC F360

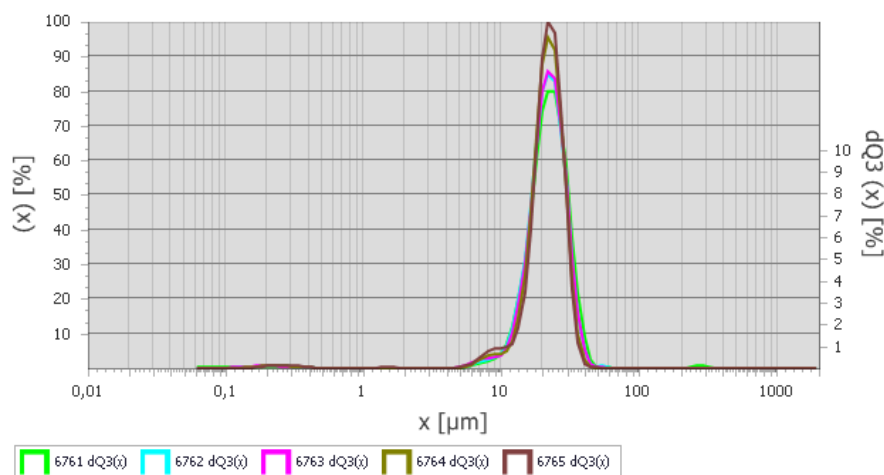


Рисунок 23 – Кривая распределения гранулометрического состава порошка SiC F360

Таблица 11 – Статистика распределения гранулометрического состава порошка SiC F360

SiC F360	Размер, мкм
d10	14,3
d50	21,9
d90	30,5

#### 4. SiC F1000

Данный порошок производства Китай имеет белый цвет, отсутствующую текучесть, насыпную плотность  $0,93 \text{ г/см}^3$ , форму частиц преимущественно угловатую, чешуйчато-пластинчатую (рис. 24), гранулометрический состав (согласно паспортному значению 4-5 мкм) не оценивался из-за неудовлетворительных свойств на начальном этапе определения свойств.

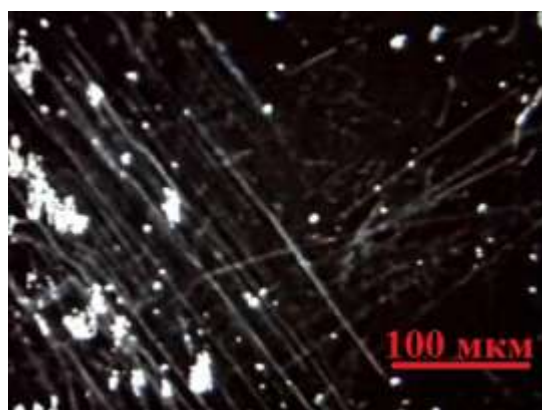


Рисунок 24 – Морфология порошка SiC F1000

## 5. SiC гранулированный

Данный порошок производства Китай имеет светло-серый коричневатый цвет, отсутствующую текучесть, насыпную плотность  $1,15 \text{ г/см}^3$ , форму частиц наибольшую долю округлой морфологии 85-88%, а остальные формы составляют: угловатая 2-3% и пластинчатая 6-11% (рис. 25). Кривая распределения (рис. 26) показывает, что основная доля частиц лежит в диапазоне 5-85 мкм, а средний размер составил 14-16 мкм (табл. 12).

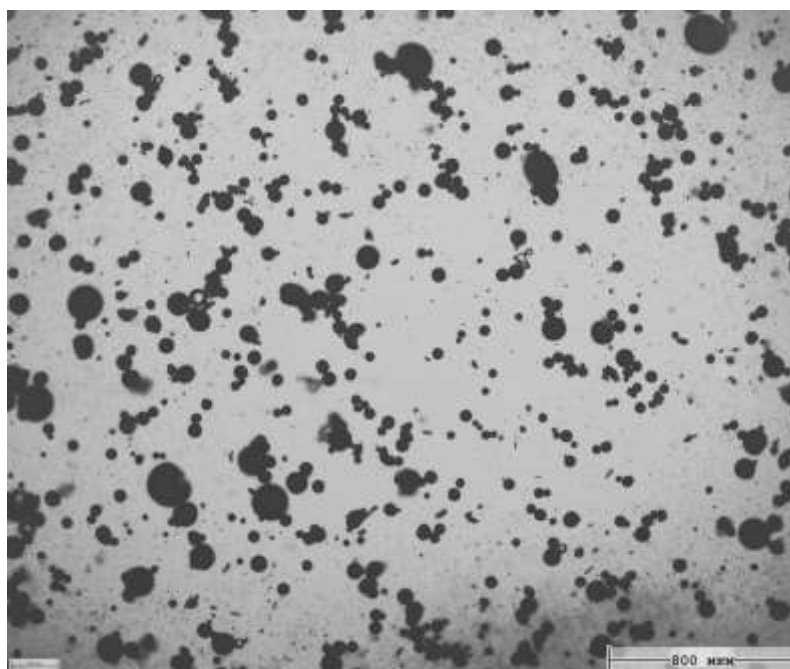


Рисунок 25– Морфология гранулированного порошка SiC

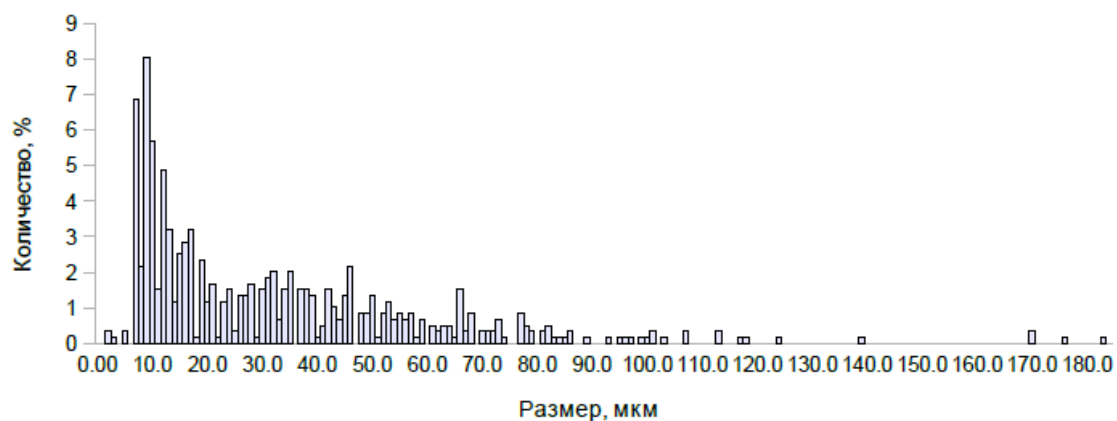


Рисунок 26– Кривая распределения granulометрического состава гранулированного порошка SiC

Таблица 12 – Статистика распределения гранулометрического состава гранулированного порошка SiC

Гранулированный порошок SiC	Размер, мкм
d10	5,1
d50	18,5
d90	61,5

### 3.2.2 Апробация формуемости слоя доступными порошками

На данном этапе пригодности исходных порошковых материалов для СЛС определялась способность формировать сплошной бездефектный слой при помощи разравнивающего устройства (разравнивателя) СЛС-установки. Разравниватель представляет собой перемещающийся по рельсовым направляющим металлический блок со сменным силиконовым элементом, который непосредственно контактирует с порошком, нанося и разравнивая слой на платформу построения, убирая излишки порошка. Для оценки формуемости порошок предварительно засыпался в емкость для подачи порошка (бункер) и подавался при помощи пневматических клапанов в зону построения для нанесения слоя разравнивателем. Критерием качества выступала визуальная оценка целостности слоя. Во избежание появления дефектов, не зависящих от характеристик порошка, было проведено предварительное техническое обслуживание установки, включающее в себя: замену силиконового полотна разравнивателя, замену шариковых направляющих для обеспечения плавности хода разравнивателя и стабильность дозирования пневматических клапанов. В ходе эксперимента чистая от порошка платформа построения устанавливалась в нулевое положение, при котором силиконовое полотно разравнивателя плотно прилегает к платформе построения, после чего проводилось послойное нанесение порошка слой за слоем (до 30 слоев), по результатам чего давалась оценка способности порошка к формированию монолитного сплошного бездефектного слоя. В случае возникновения дефектов, которые не устранялись на протяжении 5-10 слоев, эксперимент останавливался, поскольку такой дефект являлся неустранимым и характеризовал порошок как непригодный.

Выбор высоты слоя для каждого используемого порошка определялся таким образом, чтобы высота слоя соответствовала или была больше среднего размера частиц (кроме SiC F280 F320). За базовые значения высоты слоя принимались: 30, 50, 60, 100 мкм. В порядке эксперимента, для порошков SiC F280 F320 со значительной долей

несферических вытянутых иглоподобных частиц и среднем размером порядка 50 мкм было дополнительно проведено формирование слоя с высотой 30 мкм. Перед проведением эксперимента по формуемости для всех порошков для каждой высоты слоя был проведен отсев годной фракции, по величине сита меньшей, чем высота слоя (кроме SiC F280 F320, при величине слоя 30 мкм, просеивались на сите 50 мкм), во избежание попадания крупных частиц под ракельное полотно в процессе нанесения слоя, что может сформировать несплошность слоя в виде полос и более крупных дефектов.

Так, в результате проведения экспериментов по формуемости порошков была составлена таблица 13.

Таблица 13 – Апробация и результат формуемости порошков SiC

Высота слоя, мкм	F280	F320	F360	F1000	Гранулированный SiC
30	+	+	+	-	-
50	+	+	+	-	-
60	+	+	+	-	-
100	+	+	+	-	-

### Выводы по разделу 3.2

По результатам проведенного анализа применимости доступных порошков (табл. 13 и 14) можно сделать следующие выводы:

1. Непригодными для использования в дальнейшей работе оказались порошки F1000 и Гранулированный SiC, поскольку не позволили сформировать монолитного сплошного слоя без дефектов при различных высотах слоя из-за склонности к комкованию и агломерации, несмотря на отсутствие влаги.

2. Порошки F280, F320, F360 показали достаточную формуемость слоя для использования в дальнейших экспериментах при апробации спекаемости. Однако коммерчески доступными для использования в требуемых для процесса СЛС объемах оказались порошки SiC F280 и F 320, что повлияло на окончательное решение в вопросе выбора порошкового материала для использования в работе.

Примечательно, что порошки F280, F320 со средним размером 48-50 мкм смогли сформировать бездефектные слои при высоте единичного слоя 30 мкм. По всей видимости это обусловлено смещенной морфологией частиц, которая представляет

собой неравноосные порошковые частицы пластинчатой (30-39%), угловатой (9-12%), брызгообразной (12-17%) и округлой формы (31-39%), что способствует их плотной укладке с величиной слоя меньшей, чем средний размер частиц, благодаря размерной разности по осям таких пластинчатых и вытянутых частиц.

Таблица 14 – Характеристики исходных порошков по результатам входного контроля

№	Порошковый материал	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Текущность, с	Формуемость слоя	Морфология
1	SiC F280	49-50	1,05	22	Да	Округлая 36-39% Пластинчатая 30-32% Угловатая 9-11% Брызгообразная 12-16%
2	SiC F320 (равноосный)	48-49	1,11	21	Да	Округлая 31-35% Пластинчатая 32-39% Угловатая 9-12% Брызгообразная 14-17%
3	SiC F360	22-23	1,3	19	Да	Округлая 72-79% Угловатая 15-18% Пластинчатая 3-13%
4	SiC F1000	4-5*	0,93	отсутствует	Нет, комкование	Угловатая и пластинчатая, доля не оценивалась из-за малого размера частиц
5	Гранулированный SiC (F500)	14-16	1,15	отсутствует	Нет, комкование	Округлая 85-88% Пластинчатая 6-11% Угловатая 2-3%

\*-паспортное значение

### 3.3 Апробация расчетных значений технологических параметров СЛС

#### 1. Первичная апробация начальных технологических параметров СЛС

При формировании матрицы эксперимента по спеканию порошковых слоев SiC (табл. 15), в нее были включены оптимальные расчетные значения плотности энергии для достижения температур (1600-2300 °С), рассчитанные в разделе 3.1 данной главы, а также добавлены значения выше и ниже расчетного диапазона с целью установления влияния величины ПЭ лазерного излучения на микроструктуру и фазовый состав порошка SiC. В свою очередь, для оценки влияния таких технологических параметров как скорость и шаг сканирования на качество спеченной поверхности при сопоставимых значениях плотности энергии ЛИ также были рассчитаны и выбраны соответствующие значения данных параметров. Используемые режимы (плотности энергии) дифференцированы по качеству полученной поверхности образцов (зависящей, в

основном, от степени диссоциации) цветовой индикацией от красного к зеленому, где красный - наихудшее качество, а зелёный - наилучшее.

Таблица 15 – Матрица первичного эксперимента технологических параметров СЛС SiC

№	Мощность, Вт	Скорость сканирования, мм/с	Шаг сканирования, мкм	Толщина слоя, мкм	Тип перекрытия	Плотность энергии
1	150	200	75	50	Простая однопроходная / поворот на 60°	400,00
5		200	100			300,00
9		200	125			240,00
13		200	150			200,00
2		300	75			200,00
6		300	100			150,00
10		300	125			120,00
14		300	150			100,00
3		400	75			133,33
7		400	100			100,00
11		400	125			80,00
15		400	150			66,67
4		500	75			100,00
8		500	100			75,00
12		500	125			60,00
16		500	150			50,00

Режимы охватывают широкий диапазон технологических параметров с различной плотностью энергии, скоростью и шагом сканирования и позволяют оценить их пригодность, не используя большое количество экспериментов.

На следующем этапе, по режимам из таблицы 15 было проведено лазерное спекание в защитной атмосфере в виде аргона, который предотвращал образование оксидов при нагреве SiC. По выбранным режимам изготовили 16 квадратных пластинчатых образцов с высотой 2 мм, или около 40 слоев. Часть образцов (№ 1-3, 5-6, 9, 13) в процессе печати была частично разрушена по причине использования чрезмерной плотности энергии, другая часть сформировалась с дефектами по причине наследственных дефектов, сформированных на этапе припекания к платформе построения (№ 10-12, 14-15) (рис. 27). Наилучшим качеством поверхности обладают образцы №8 и 16.



Рисунок 27 – Общий вид изготовленных образцов из порошка SiC методом СЛС

В таблице 16 приведены фотографии и макрофотографии (x50) поверхности полученных образцов при различной плотности энергии ЛИ, от 400 до 50 Дж/мм<sup>3</sup> слева направо. Зелёным отмечен образец с наилучшим качеством поверхности – при 100 Дж/мм<sup>3</sup>.

Таблица 16 – Влияние плотности энергии лазерного излучения на качество поверхности образцов из порошка карбида кремния

400 Дж/мм <sup>3</sup>	200 Дж/мм <sup>3</sup>	133 Дж/мм <sup>3</sup>	100 Дж/мм <sup>3</sup>	50 Дж/мм <sup>3</sup>

По результатам анализа изображений таблицы 16 можно выделить следующие основные зависимости сплошности поверхности, а также цветовой составляющей изображений от плотности энергии:

1) С увеличением плотности энергии растет степень диссоциации SiC, что сопровождается изменением цвета поверхности;

2) Ухудшается качество поверхности исходя из анализа микроструктуры, кроме образца 50 Дж/мм<sup>3</sup>, где энергия была недостаточна для надежного спекания.

При плотности энергии 400 Дж/мм<sup>3</sup>, типичной при использовании металлических материалов, наблюдается значительная диссоциация на поверхности образца. Поверхность изменила цвет, относительно спечённого при меньшей энергии тёмно-серого цвета порошка на светло-серый-белый, что может быть связано с выделением кремния на поверхности и его испарением. Морфология поверхности имеет вспененный, пузырчатый вид, что вероятно, связано со значительным перегревом, активной диссоциацией SiC и газовой выделением в процессе испарения кремния. При ПЭ на уровне 133-400 Дж/мм<sup>3</sup> спечённый порошковый слой имеет значительный рельеф из-за дефектов, возникающих при диссоциации, что не позволяет нанести последующий сплошной бездефектный слой и спечь его. Это приводит к накоплению дефектов слой за слоем с последующим разрушением и невозможности формирования образца с помощью таких режимов. Также на макрофотографиях образцов, изготовленных с помощью данных режимов, стоит отметить агломераты порошковых частиц, что также, вероятно, связано с переизбытком энергии и с локальным образованием ванн расплава кремния, которые приводят к такому явлению, как агломерация вокруг себя порошковых частиц, как в случае с металлическими материалами

С уменьшением плотности энергии от 400 до 50 Дж/мм<sup>3</sup> наблюдается снижение дефектности порошкового слоя после спекания, а также изменение цвета поверхности от светло-серого до тёмно-серого, что говорит о явном снижении степени диссоциации SiC. При снижении плотности энергии до порогового значения порядка 100 Дж/мм<sup>3</sup> и ниже наблюдается равномерный темный цвет поверхности образца после лазерного воздействия и равномерные по толщине лазерные треки без агломерационных утолщений.

Дополнительно стоит отметить, что наблюдается характерный рельеф от прохождения лазерного луча по поверхности порошкового слоя, что является свидетельством выбивания частиц из близлежащих областей параллельных

направлению прохождения трека лазера, и может сказываться на финальной плотности заготовок.

С целью изучения влияния атмосферы аргона на СЛС SiC в качестве защиты от образования диоксида кремния, а также для оценки влияния плотности энергии ЛИ на фазовый состав, был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 28) исходного порошка, вторичного порошка (продукты распада SiC, осажденные в зоне построения рядом с образцами и на поверхностях рабочей камеры установки), «плохих» (№1, 5, 9) и «хороших» (№8, 12, 16) образцов, а также серийного изделия SiC после высокотемпературной эксплуатации.

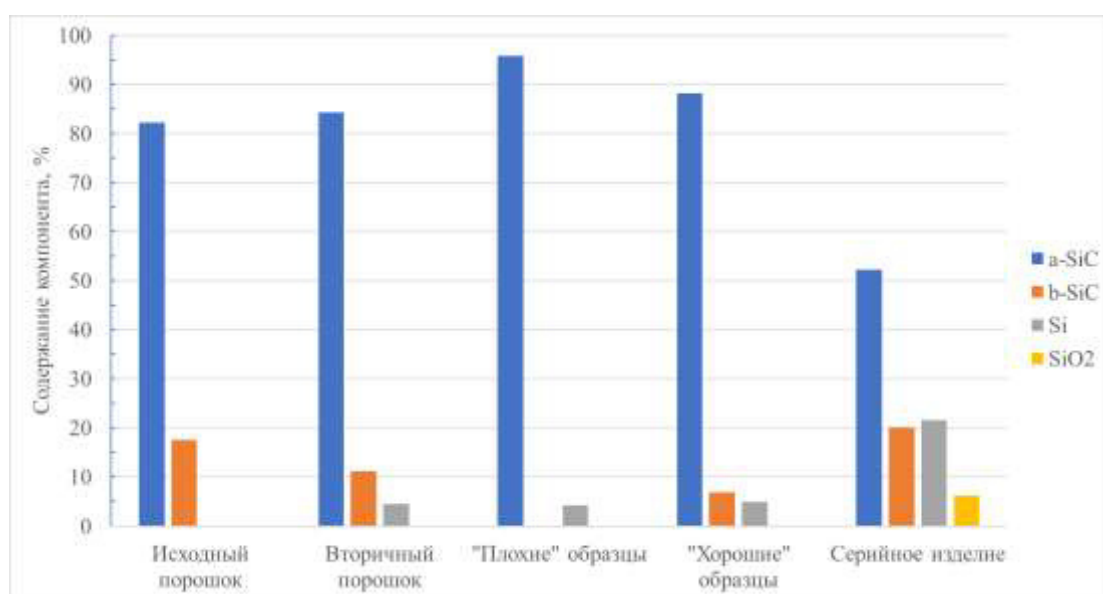


Рисунок 28 – Сравнительная диаграмма фазового состава исходного порошка, вторичного порошка и полученных в СЛС-образцов, и для серийного изделия после эксплуатации при высокой температуре.

Из полученной диаграммы следует, что исходный порошок F360 представлен, в основном, α-SiC с долей β-SiC около 18% и совсем незначительной долей свободного кремния менее 1%. Во вторичном порошке, как и в «хороших» образцах наблюдается значительное снижение доли β-SiC до 7-10 % с одновременным повышением доли свободного Si до 3-5%, что можно связать с температурным переходом β-SiC → α-SiC, а также с частичным разложением SiC с выделением свободного Si. Напротив, в «плохих» образцах, которые визуальнo имеют более светлый оттенок и «вспененную» структуру, наблюдается отсутствие β-SiC и также свободный кремний в количестве

около 4-5%. Анализ серийного изделия, работающего при высокой температуре, показал наличие диоксида кремния порядка 7 %, что свидетельствует о прошедших процессах окисления на поверхности изделия в процессе эксплуатации, при этом наличие свободного кремния в количестве более 20% говорит о способе производства данного материала методом, использующим свободный кремний.

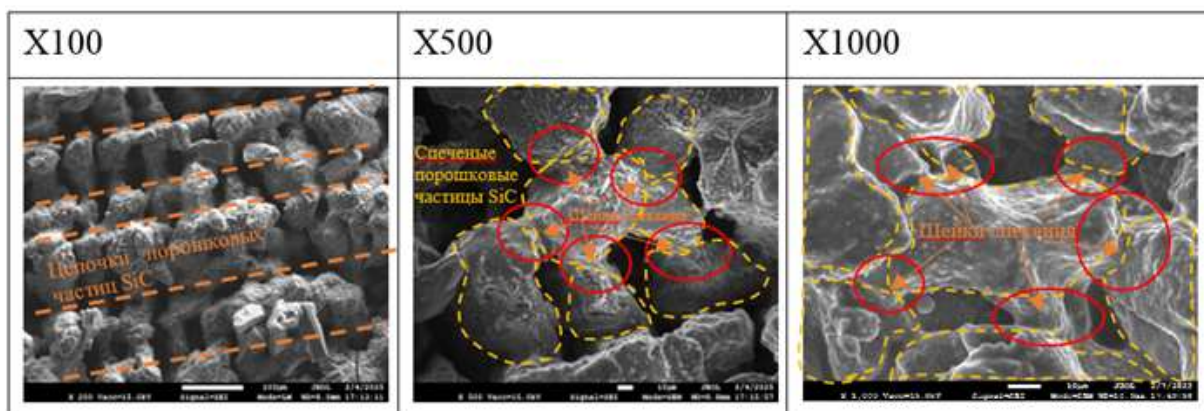
Отсутствие же  $\text{SiO}_2$  в СЛС-образцах, в отличие от серийного изделия, свидетельствует об успешном проведении эксперимента и о защитной роли аргона для предотвращения окисления в процессе СЛС  $\text{SiC}$ , а также о протекании спекания не за счет формирования стекловидной фазы  $\text{SiO}_2$ , а за счет другого механизма, который будет исследован в следующем разделе данной главы.

### 3.4 Исследование механизма спекания СЛС

#### 3.4.1 Исследование микроструктуры спекенного лазером порошкового слоя $\text{SiC}$

Апробация параметров СЛС из первичной матрицы эксперимента продемонстрировала возможность спекания порошковых частиц  $\text{SiC}$  и возможность спекания между собой порошковых слоев из таких частиц. В таблице 17 приведено масштабное представление спекенного порошкового слоя, порошковых частиц и их поверхности при различных увеличениях. Оранжевой пунктирной линией отмечены ряды порошковых частиц в порошковом слое. Жёлтой пунктирной линией отмечены границы порошковых частиц. Красной сплошной линией отмечены зоны формирования шеек спекания между порошковыми частицами.

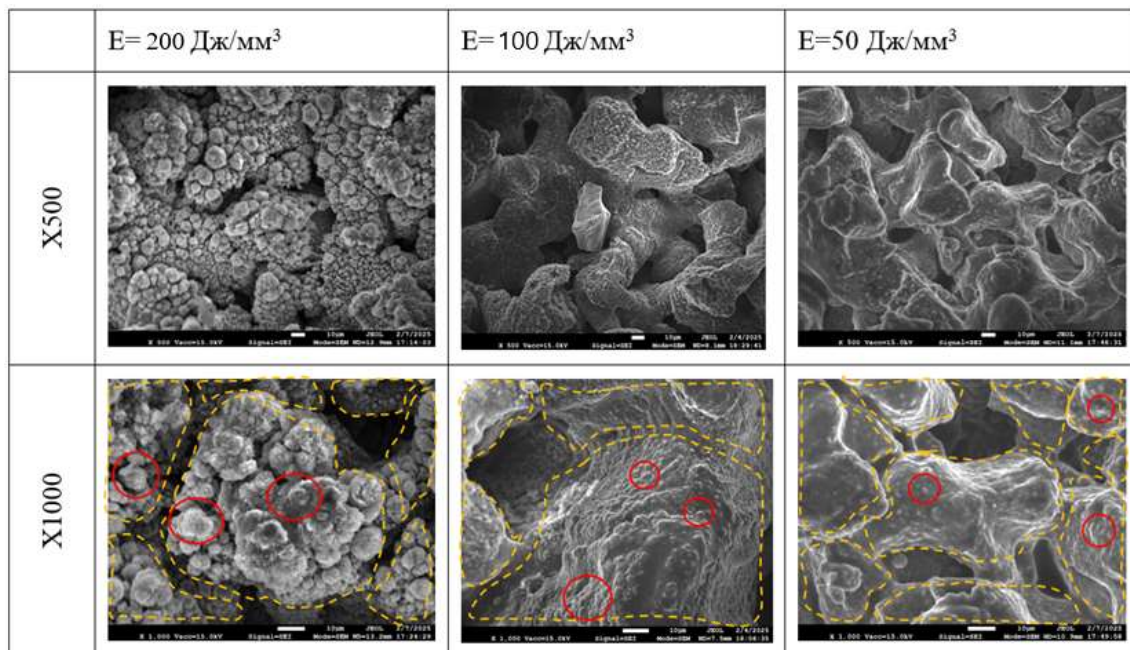
Таблица 17 - Масштабное представление спекенного лазером порошка карбида кремния лазером [155]



На микрофотографии при увеличении  $\times 100$  показана область порошкового слоя, на которой можно различить исходные порошковые частицы, которые выстроены в цепочки в ходе нанесения порошкового слоя, а затем скреплены при помощи лазерного воздействия, при этом границы контактов частиц имеют плавный переход – шейку ( $\times 500$ ,  $\times 1000$ ), которая образовалась в результате спекания. Поскольку исходные частицы имели неравноосную форму, то спеченый порошковый слой имеет значительные пустоты между порошковыми частицами. Каждая из частиц после спекания видоизменилась, исчезли острые углы характерные для оскольчатой формы, на поверхности образовались микрочастицы по форме близкие к сферической. Цвет образовавшихся сферических микрочастиц значительно более светлый, чем подложка (бывшая исходная частица порошка) [155].

В таблице 18 представлена зависимость морфологии поверхности исходных порошковых частиц SiC от плотности энергии лазерного воздействия. Границы исходных порошковых частиц SiC обозначены жёлтой пунктирной линией. Красной сплошной линией отмечены примеры областей со сосредоточением сферических микрочастиц на поверхности исходных порошковых частиц SiC.

Таблица 18 - Влияние плотности энергии лазерного излучения на структуру поверхности порошковых частиц [155]

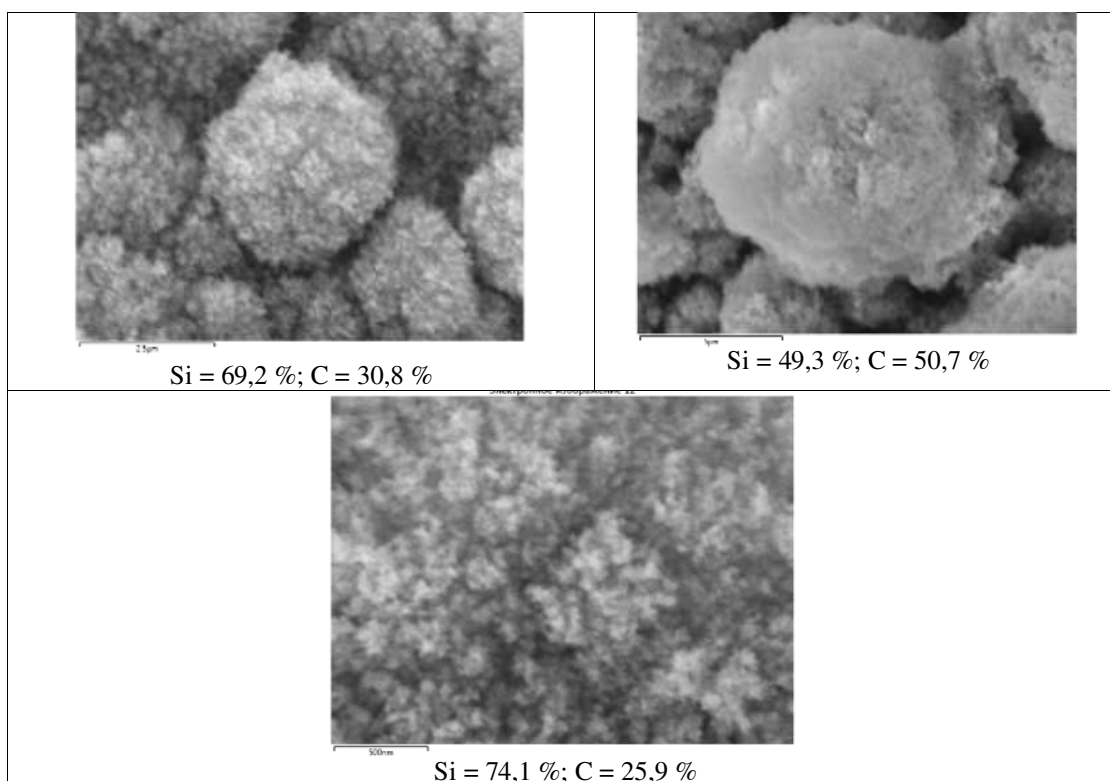


В результате анализа таблицы 18 можно сделать вывод о том, что размер и количество (плотность распределения) сферических микрочастиц линейно зависит от

плотности энергии ЛИ. Как отмечалось ранее, в случае с агломерацией порошковых частиц при высокой плотности энергии, аналогичный эффект наблюдается со сферическими микрочастицами, происходит их агломерация, то есть сокращение общего количества и увеличение среднего размера. При снижении ПЭ наблюдается значительное сокращение количества агломератов, вплоть до их исчезновения, а также сокращение общего количества самих микрочастиц и их среднего размера. На основании описанной зависимости можно сделать вывод, что чем больше плотность энергии лазерного воздействия, тем больше шероховатость или дефектность поверхности частиц после лазерного воздействия [155].

Образовавшиеся микрочастицы имеют форму близкую к сферической, однако их поверхность шероховатая, губчатого вида. Сферические микрочастицы распределены по поверхности исходных частиц хаотично, неравномерно и имеют средний размер от 1 до 7 мкм. По результатам проведенного микроструктурного анализа (табл. 19) показано, что поверхность данных сферических микрочастиц, представлена агломерациями светлых наночастиц размером порядка 10-50 нм.

Таблица 19 – Исследование микроструктуры и химического состава сферических микрочастиц на поверхности бывших исходных частиц SiC



С целью исследования образовавшихся сферических микрочастиц было проведено дополнительное определение их химического состава с помощью ЭДС анализа (табл. 19), в результате чего установлено, что химический состав сформированных микрочастиц представлен Si и C с преобладанием кремния, что отличается от стехиометрического состава элементов в SiC [155].

Температура разложения SiC составляет 2300-2830 °С, а температуры плавления Si и C составляют 1414 °С и 3367 °С, соответственно. В то же время, в соответствии со справочными данными [156] значения температур, при которых устанавливается давление пара, равное 100 кПа ~ 1 атм., составляют 2613 и 4985 °С для кремния и углерода соответственно. Поэтому в условиях воздействия ЛИ происходит процесс разложения SiC с последующим плавлением и испарением кремния. На следующем этапе, в соответствии с диаграммой состояния, в системе Si-C фазовое равновесие при кристаллизации будет смещаться в область «SiC + графит».

На основании полученных данных ЭДС можно сделать вывод, о том, что в ходе высокоскоростных процессов нагрева и охлаждения при СЛС происходила локальная диссоциация SiC в поверхностном слое исходных порошковых частиц. В результате диссоциации происходило формирование расплава на основе кремния и углерода с формированием кремний обогащенных сферических частиц различного размера, в зависимости от плотности подводимой энергии лазера с последующей высокоскоростной кристаллизацией, что также предполагается в работе [157].

Таким образом, исходя из полученных данных, движущей силой спекания может являться формирование из более легкоплавкой фазы на основе кремния и графита областей взаимодействия на границе контакта частиц порошка SiC. За счет данных областей происходит взаимное скользящее движение частиц порошка и уплотнение, а на финальной стадии спекания в ходе кристаллизации данной фазы происходит «скрепление» порошковых частиц с появлением в месте их контакта шеек спекания, а на «свободной» поверхности порошковых частиц сферических микрочастиц данной легкоплавкой фазы.

### **3.4.2 Исследование поверхностного слоя исходной частицы SiC после лазерного воздействия**

С целью углубленного анализа и определения закономерностей изменения химического и фазового состава по сечению единичной порошковой частицы SiC после

лазерного воздействия, была выбрана подходящая область спеченого слоя, произведена вырезка с помощью FIB (ФИП) (рис. 29) и изготовлена ламель для дальнейшего исследования микроструктуры поперечного сечения порошковой частицы SiC (рис. 30а) при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Условные границы областей (слоёв) в полученном сечении отмечены жёлтой пунктирной линией. Толщина модифицированного лазером поверхностного слоя частицы карбида кремния составляет 6-7 мкм.

В верхней части кадра (рис. 30а) – поверхность образца с нанесённым платиновым защитным покрытием, в средней части расположен модифицированный лазером поверхностный слой, а в нижней части – подложка в виде не модифицированной матрицы порошковой частицы SiC. Модифицированный поверхностный слой можно условно разделить на два подслоя: приповерхностный (толщиной 0,5-1 мкм) и промежуточный (толщина 3-5 мкм). Схема модифицированной структуры поверхности порошковой частицы SiC представлена на рисунке 30 б.

Далее был проведен детальный анализ каждого из слоев в двух режимах работы ПЭМ, с целью выявления микроструктуры и идентификации фазового состава структурных составляющих (рис. 31).

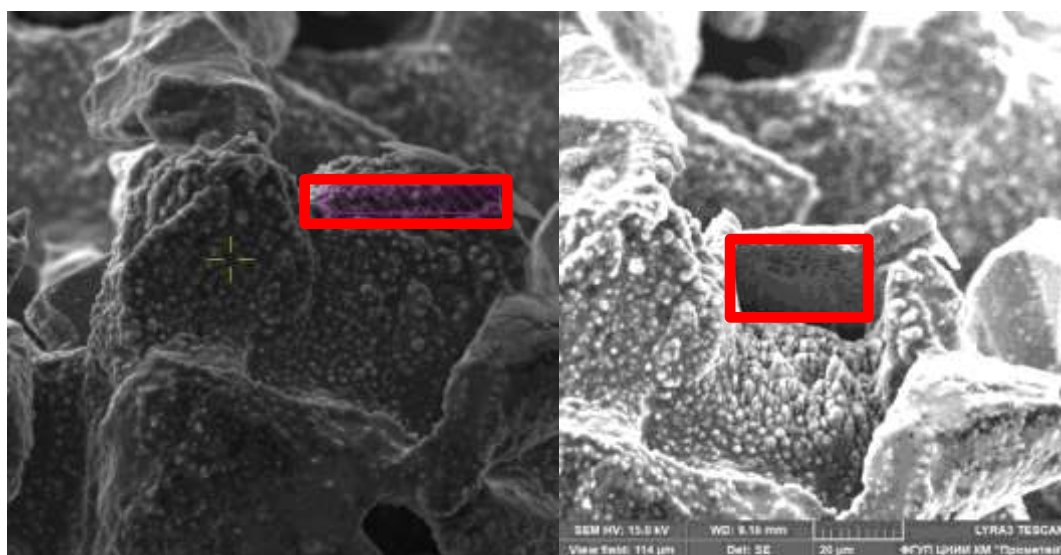


Рисунок 29 - Область вырезки ламели для ПЭМ из исходной частицы SiC после лазерного воздействия: а) - выбранная область до вырезки ламели; б) - выбранная область после вырезки ламели

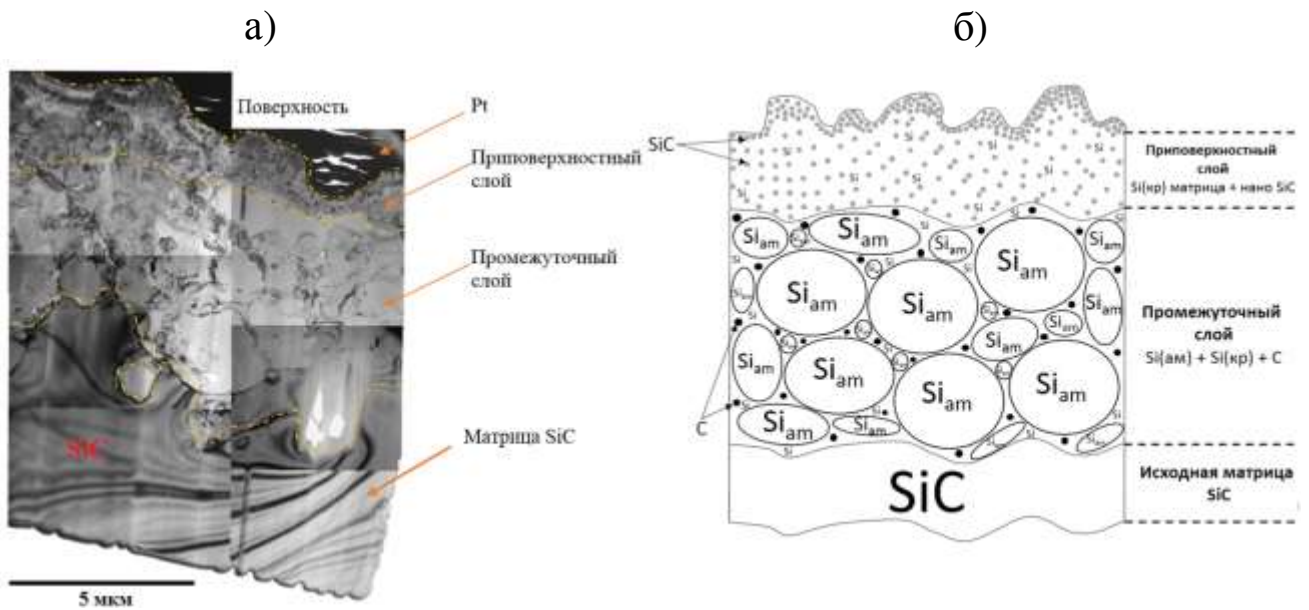


Рисунок 30 - Сечение трансформированного поверхностного слоя порошковой частицы SiC после лазерного воздействия  $100 \text{ Дж/мм}^3$ : а) – микрофотография; б) – схема

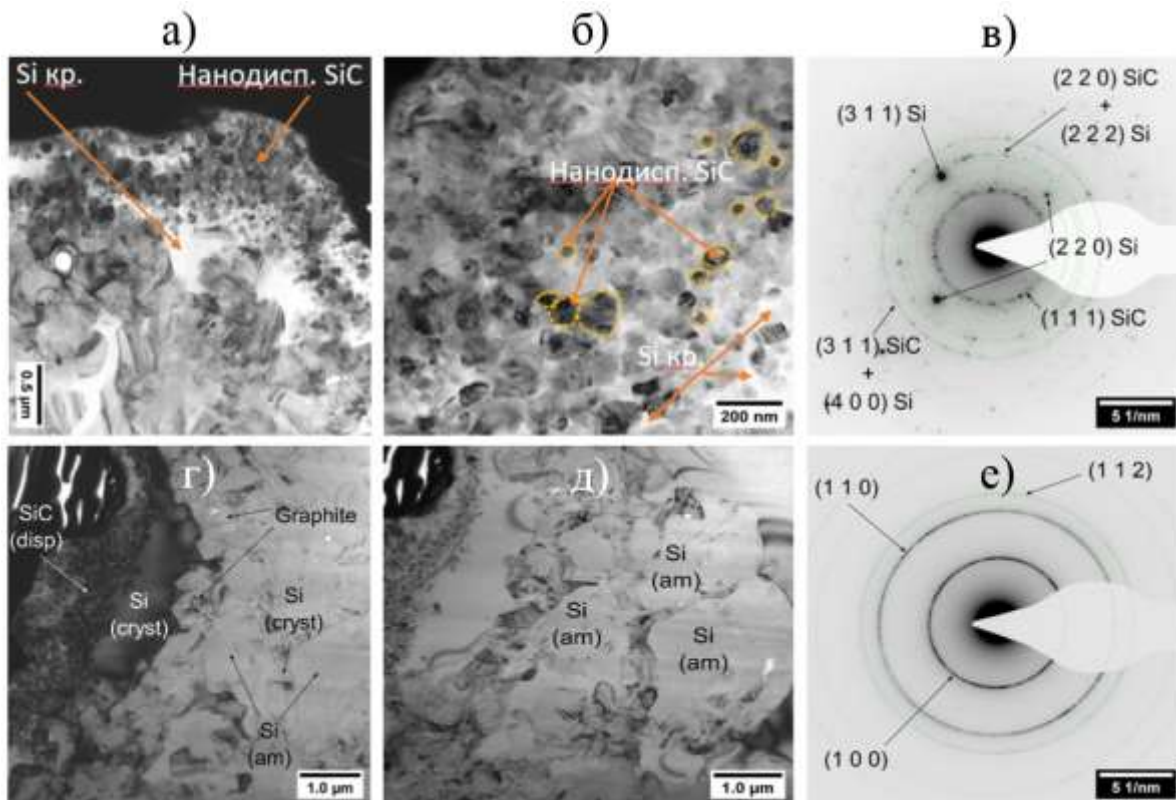
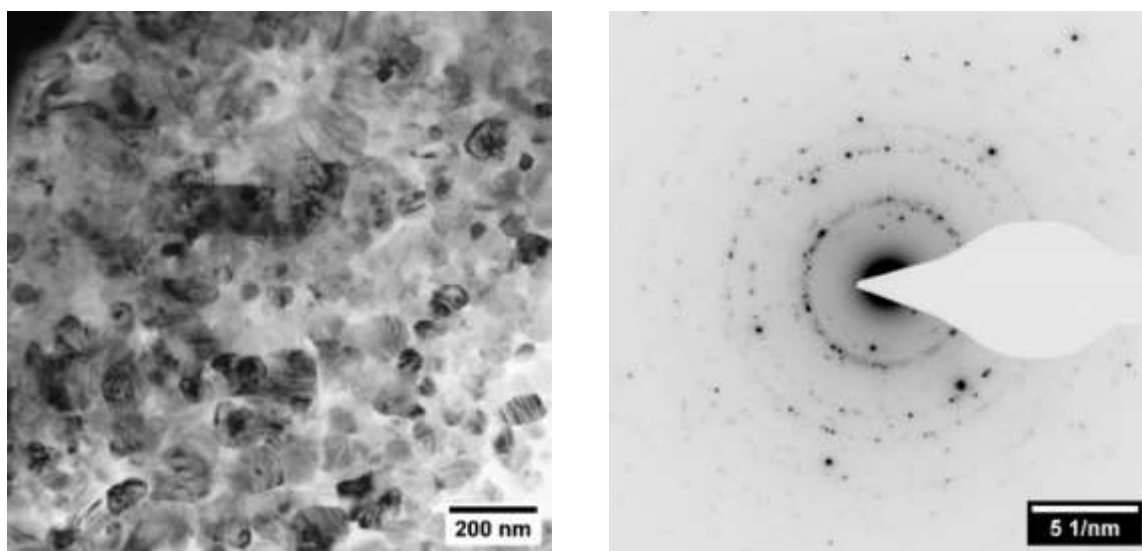


Рисунок 31 - Микроструктура и электронограмма трансформированной лазерным излучением поверхности исходной порошковой частицы SiC: а,б,в) - приповерхностного слоя; г,д,е) – промежуточного слоя.

В приповерхностном слое (рис. 31 а-б) обнаружены дисперсные частицы близкие по периоду решетки к SiC (PDF# 01-073-1665, решётка F43m,  $a = 4,348 \div 4,359 \text{ \AA}$ ). Пример нанодисперсных частиц SiC отмечен на рисунке 31 б жёлтой пунктирной линией. Матрицу, в которой расположены эти частицы, формирует кристаллический кремний (PDF# 00-901-3108, решётка Fd3m,  $a = 5,452 \text{ \AA}$ ). На кольцевой электронограмме (рис. 31 в) отражения (2 2 0) SiC и (2 2 2) Si накладываются друг на друга из-за близости межплоскостных расстояний. Аналогично с отражениями (3 1 1) SiC и (4 0 0) Si.

На рисунке 32 представлены дисперсные частицы SiC при большем увеличении и электронограмма от области в форме окружности диаметром около 0,6 мкм.

Основные хорошо различимые кольца соответствуют дифракционным отражениям от различных плоскостей типа (1 1 1), (2 2 0) и (3 1 1) с межплоскостными расстояниями 2,537, 1,579 и 1,353  $\text{\AA}$  соответственно, что отвечает гранецентрированной кубической решётке (ГЦК) с параметром  $a_{\text{экс}} = 4,446 \pm 0,023 \text{ \AA}$  на уровне значимости 0,05 (рис. 33), отличается от табличного значения для решётки F43m,  $a = 4,348 \div 4,359 \text{ \AA}$ , PDF-2 № 01-073-1665, что может говорить о нестехиометрическом составе данных наночастиц SiC. Доверительный интервал указан с учётом приборной погрешности 0,0041 (отн. ед.).



а

б

Рисунок 32 - Дисперсные частицы SiC в поверхностном слое образца Т36: (а) – светлопольное ПЭМ-изображение; (б) – электронограмма

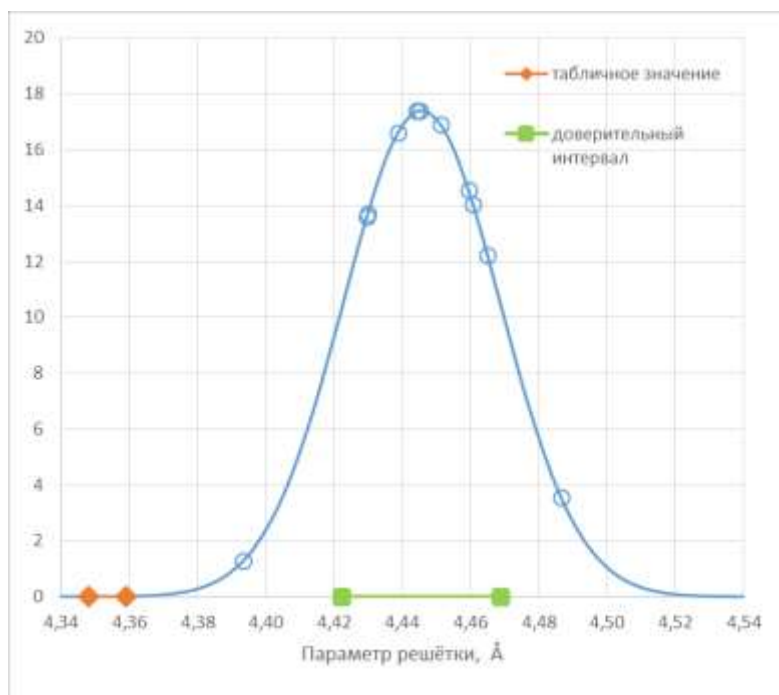


Рисунок 33 - Результаты измерения по кольцевым электронограммам параметра решётки дисперсных частиц SiC в приповерхностном слое облученной лазером порошковой частицы SiC

На электронограмме (рис. 32 б) наблюдаются отдельные рефлексы, соответствующие значениям межплоскостных расстояний менее 2,537 Å, которые расположены внутри соответствующего кольца рефлексов. В области, где должно быть кольцо рефлексов, соответствующее отражению от плоскости (2 0 0) ГЦК с межплоскостным расстоянием 2,17 Å, наблюдаются лишь отдельные рефлексы. Более того, кольцо в области углов Брэгга, соответствующих отражениям от плоскостей типа (1 1 1) ГЦК с межплоскостным расстоянием 2,51 Å размыто и состоит из рефлексов, которые соответствуют отражениям с различными углами Брэгга. Также следует отметить, что области между хорошо различимыми кольцами заполнены хаотично расположенными рефлексами, не формирующими колец.

Данное обстоятельство позволяет заключить, что в области анализа в приповерхностном слое образца кроме фазы SiC с ГЦК решёткой находятся и другие модификации карбида кремния.

Среди девяти наиболее распространённых модификаций SiC только одна имеет ГЦК решётку, однако для всех них характерно наличие плоскостей с межплоскостным расстоянием от 2,48 до 2,67 Å. Это позволяет объяснить существенное уширение и максимальную яркость кольца, соответствующего отражению от плоскостей с

межплоскостным расстоянием 2,51 Å, что характерно для плоскостей типа (1 1 1) ГЦК решётки карбида кремния.

Межплоскостное расстояние, равное 2,17 Å, характерно для плоскостей (2 0 0) ГЦК решётки SiC с параметром 4,348÷4,359 Å, а из девяти наиболее распространённых модификаций карбида кремния только четыре имеют отражения от плоскостей с близкими по значению межплоскостными расстояниями, причём эти отражения являются не самыми интенсивными из возможных (табл. 20). Это позволяет объяснить очень малозаметное кольцо рефлексов, расположенное в области углов Брэгга, соответствующей отражениям от плоскостей с межплоскостным расстоянием 2,17 Å.

Таблица 20 – Соответствие полученных дифракционных данных различным политипам SiC

№ п/п	F43m (3C)	P63mc (2H)	P63mc (4H)	P3ml (5H)	P63mc (6H)	P63mc (8H)	P3ml (10H)	R3m (15R)	R3m (22R)
Параметры, Å	4,348-4,359	3,076	3,073	3,03	3,08-3,09	3,079	3,073	3,073	3,073
	—	5,038-5,048	10,051	12,37	15,12-15,17	20,147	25,133	37,7	52,78
№№ PDF-2	00-029-1129	00-029-1126	00-022-1317	01-072-9272	01-075-1541/00-101-1053	00-048-0708	01-089-2214	00-022-1301	01-089-2219
1	-	-	-	-	-	-	-	-	I<0,1%
2	-	2,67 <sub>60</sub>	2,66 <sub>25</sub>	-	-	2,67 <sub>11</sub>	2,66 <sub>7</sub>	2,66 <sub>40</sub>	2,66 <sub>3</sub>
3	-	-	-	-	-	-	2,65 <sub>24</sub>	-	2,65 <sub>9</sub>
4	-	-	-	2,62 <sub>15</sub>	2,63 <sub>41</sub>	-	2,60 <sub>52</sub>	-	2,61 <sub>25</sub>
5	-	-	<b>2,57<sub>100</sub></b>	2,57 <sub>60</sub>	-	2,58 <sub>84</sub>	-	2,58 <sub>80</sub>	2,58 <sub>32</sub>
6	-	-	-	-	-	-	<b>2,54<sub>100</sub></b>	-	-
7	<b>2,51<sub>100</sub></b>	<b>2,52<sub>100</sub></b>	2,51 <sub>67</sub>	-	<b>2,52<sub>100</sub></b>	2,52 <sub>77</sub>	2,51 <sub>93</sub>	2,51 <sub>80</sub>	<b>2,51<sub>100</sub></b>
8	-	-	-	2,47 <sub>60</sub>	-	<b>2,48<sub>100</sub></b>	-	-	2,47 <sub>34</sub>
9	-	-	-	-	-	-	2,45 <sub>25</sub>	-	-
10	-	-	-	<b>2,42<sub>100</sub></b>	-	-	-	2,40 <sub>70</sub>	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	2,38 <sub>24</sub>
12	-	2,36 <sub>80</sub>	2,35 <sub>97</sub>	-	2,37 <sub>60</sub>	2,36 <sub>26</sub>	2,35 <sub>94</sub>	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	2,32 <sub>60</sub>	2,33 <sub>19</sub>
14	-	-	-	2,21 <sub>37</sub>	-	2,22 <sub>28</sub>	-	-	2,23 <sub>11</sub>
15	2,17 <sub>17</sub>	-	-	-	2,18 <sub>17</sub>	-	-	2,19 <sub>10</sub>	2,17 <sub>15</sub>
16	-	-	-	-	-	-	2,14 <sub>19</sub>	2,11 <sub>30</sub>	-
17	-	-	2,08 <sub>17</sub>	-	-	2,09 <sub>12</sub>	-	-	2,07 <sub>5</sub>
18	-	-	-	2,00 <sub>9</sub>	2,00 <sub>6</sub>	-	2,03 <sub>8</sub>	-	2,02 <sub>4</sub>
19	-	-	-	-	-	-	-	1,97 <sub>10</sub>	-
20	-	1,83 <sub>20</sub>	1,83 <sub>8</sub>	1,80 <sub>4</sub>	-	1,83 <sub>2</sub>	1,83 <sub>2</sub>	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	1,70 <sub>20</sub>	-
22	-	-	1,60 <sub>21</sub>	1,62 <sub>11</sub>	-	1,61 <sub>13</sub>	-	1,59 <sub>60</sub>	-
23	-	-	-	-	-	-	1,56 <sub>22</sub>	-	-
24	1,54 <sub>35</sub>	-	1,54 <sub>47</sub>	-	1,54 <sub>40</sub>	1,54 <sub>37</sub>	1,54 <sub>65</sub>	<b>1,54<sub>100</sub></b>	1,54 <sub>51</sub>
25	-	-	-	1,52 <sub>42</sub>	-	1,51 <sub>18</sub>	1,53 <sub>34</sub>	-	1,50 <sub>9</sub>
26	-	-	-	1,47 <sub>27</sub>	-	-	-	1,44 <sub>60</sub>	1,43 <sub>8</sub>
27	-	1,43 <sub>50</sub>	1,42 <sub>33</sub>	-	1,42 <sub>14</sub>	1,42 <sub>6</sub>	1,42 <sub>32</sub>	1,40 <sub>40</sub>	-
28	-	-	-	-	-	-	1,35 <sub>3</sub>	-	-
29	-	1,33 <sub>10</sub>	1,33 <sub>2</sub>	1,33 <sub>13</sub>	1,33 <sub>3</sub>	1,34 <sub>7</sub>	1,33 <sub>2</sub>	1,32 <sub>20</sub>	1,32 <sub>3</sub>
30	1,31 <sub>23</sub>	-	1,31 <sub>31</sub>	-	1,31 <sub>29</sub>	1,31 <sub>23</sub>	1,31 <sub>47</sub>	-	1,31 <sub>36</sub>
31	-	-	1,29 <sub>10</sub>	1,29 <sub>28</sub>	1,29 <sub>5</sub>	1,29 <sub>2</sub>	1,29 <sub>10</sub>	1,30 <sub>20</sub>	1,29 <sub>3</sub>

Для модификации SiC с ГЦК решёткой интенсивность отражения от плоскостей (2 2 0) с межплоскостным расстоянием 1,54 Å составляет 35% от интенсивности максимального отражения от плоскостей типа (1 1 1) ГЦК. Однако, для отражения от плоскостей (1 1 0) R3m1 карбида кремния с примитивной решёткой (тип R3m1, параметры  $a = 3,073 \text{ \AA}$ ,  $c = 25,133 \text{ \AA}$ , PDF-2 № 01-089-2214) данное отражение является одним из наиболее интенсивных (65% от максимума), а для модификации с тригональной решёткой (тип R3m, параметры  $a = 3,073 \text{ \AA}$ ,  $c = 37,70 \text{ \AA}$ , PDF-2 № 00-022-1301) здесь расположено отражение от плоскостей типа (0 1 20) R3m, которое является для данной решётки наиболее интенсивным. Таким образом, кольцо в области отражений, соответствующих межплоскостному расстоянию 1,54 Å более заметно, чем кольцо от плоскостей с межплоскостным расстоянием 2,17 Å.

Аналогично, в области углов Брэгга, соответствующих отражению от плоскостей типа (3 1 1) ГЦК с межплоскостным расстоянием 1,31 Å из девяти наиболее распространённых модификаций карбида кремния шесть имеют сравнимые по интенсивности отражения. Это также повышает интенсивность кольца от плоскостей с межплоскостным расстоянием 1,31 Å по сравнению с плоскостями с межплоскостным расстоянием 2,17 Å.

Ввиду того, что размер области для получения кольцевой электронограммы ограничен толщиной поверхностного слоя (см. рис. 30 а), получить кольцевые электронограммы с большей области, чтобы увеличить интенсивность колец, не представляется возможным. С другой стороны, кристаллографический анализ отдельных частиц методом одиночных рефлексов затруднителен вследствие высокой плотности их расположения.

В поверхностном слое, судя по всему, содержится несколько модификаций карбида кремния, чем можно объяснить существенное уширение кольца в области углов Брэгга, соответствующей отражениям от плоскостей с межплоскостным расстоянием 2,51 Å (плоскости типа (1 1 1) ГЦК и очень низкой интенсивности максимума, соответствующего отражению от плоскостей типа (2 0 0) ГЦК с межплоскостным расстоянием 2,17 Å).

В качестве дополнительного метода исследования был использован метод High Resolution для непосредственного измерения параметра решетки по изображению микрочастицы при многократном увеличении (рис. 34). Жёлтой пунктирной линией обозначены границы наночастицы SiC.

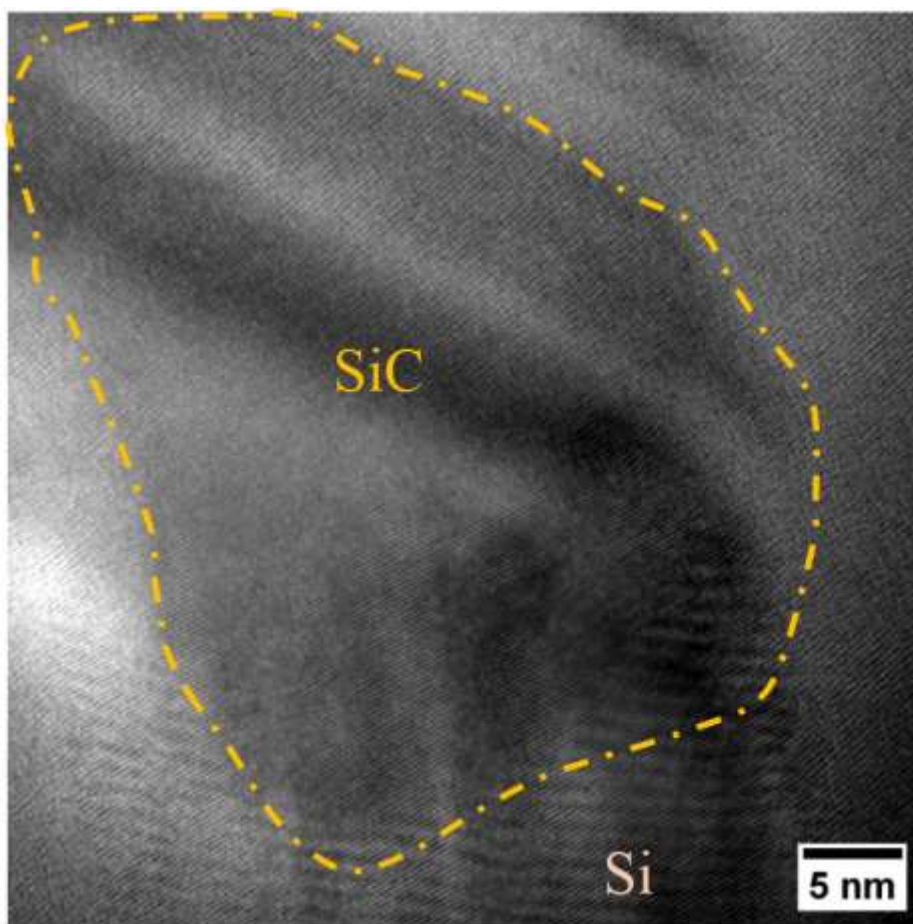


Рисунок 34 - Изображение наночастицы SiC в приповерхностном слое образца

В центральной части кадра представлена частица SiC (решётка F43m,  $a_{\text{табл}} = 4,348 \div 4,359 \text{ \AA}$ , PDF# 01-073-1665), наблюдаются плоскости типа (1 1 1),  $d_{\text{эксп}} = 2,597 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{эксп}} = 4,498 \text{ \AA}$ , что также превышает стандартные значения стехиометрического состава SiC. На периферии расположен монокристаллический кремний (решётка Fd3m,  $a = 5,452 \text{ \AA}$ , PDF# 00-901-3108), плоскости типа (1 1 1),  $d_{\text{эксп}} = 3,221 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{эксп}} = 5,578 \text{ \AA}$ . Измерение межплоскостных расстояний проводили непосредственно на изображении при усреднении значения по 10 видимым плоскостям.

Дополнительно был проведен гранулометрический анализ обнаруженных в приповерхностном слое дисперсных частиц (рис. 35). По результатам гранулометрического анализа установлено, что средний эквивалентный диаметр частиц SiC в поверхностном слое составляет 49 нм, средняя длина 51 нм. Объёмная плотность составляет  $4,8 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ , объёмная доля до 7,5 %, а распределение частиц по размерам близко к логнормальному.

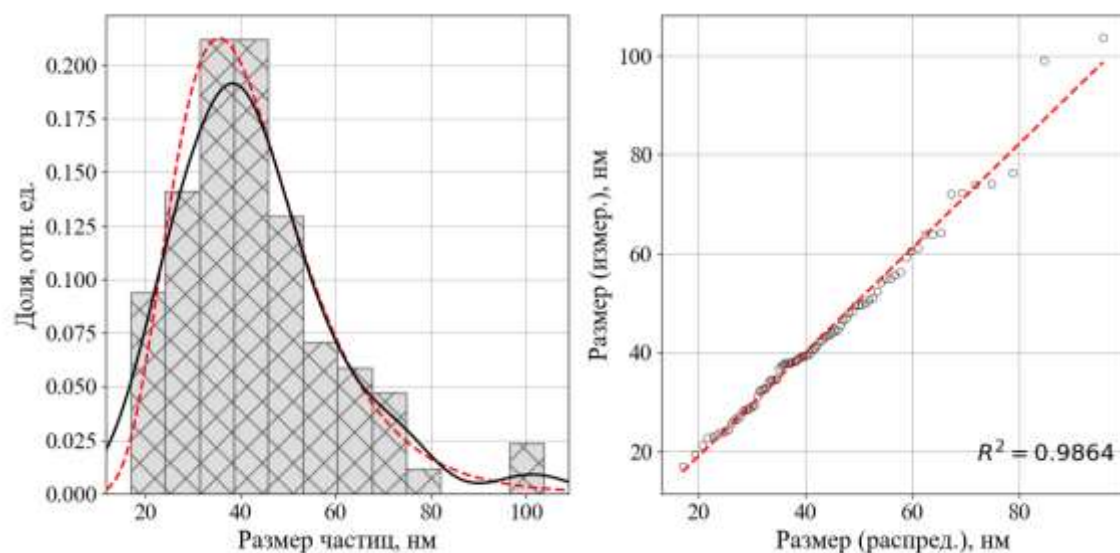


Рисунок 35 – Диаграммы распределения дисперсных частиц SiC в приповерхностном слое.

Анализ микроструктуры и фазового состава промежуточного слоя представлен на (рис. 31 г-е). В промежуточном слое были обнаружены как зёрна кристаллического кремния (решётка Fd3m,  $a = 5,452 \text{ \AA}$ , PDF# 00-901-3108) размером 0,3-1 мкм, так и области аморфного кремния (размер 0,5 – 1,5 мкм) или кремния с наличием только ближнего порядка (решётка P63/mmc,  $a = 2,444 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,152 \text{ \AA}$ , PDF# 00-901-2919). По виду кольцевой электронограммы (рис. 31 е) можно заключить, что данные области имеют кристаллическое строение близкое к аморфному, или наличие только ближнего порядка. Формируются только два отчётливых отражения от плоскостей с наибольшими межплоскостными расстояниями.

Помимо кремния в промежуточном слое также обнаружен графит (решётка P63mc,  $a = 2,456 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,690 \text{ \AA}$  PDF# 00-900-8569) в виде округлых частиц, что также подтверждает диссоциацию SiC с образованием кремния и графита. Размер частиц графита составляет 0,3-0,8 мкм.

Обобщенная схема механизма спекания в процессе СЛС представлена на рисунке 36.

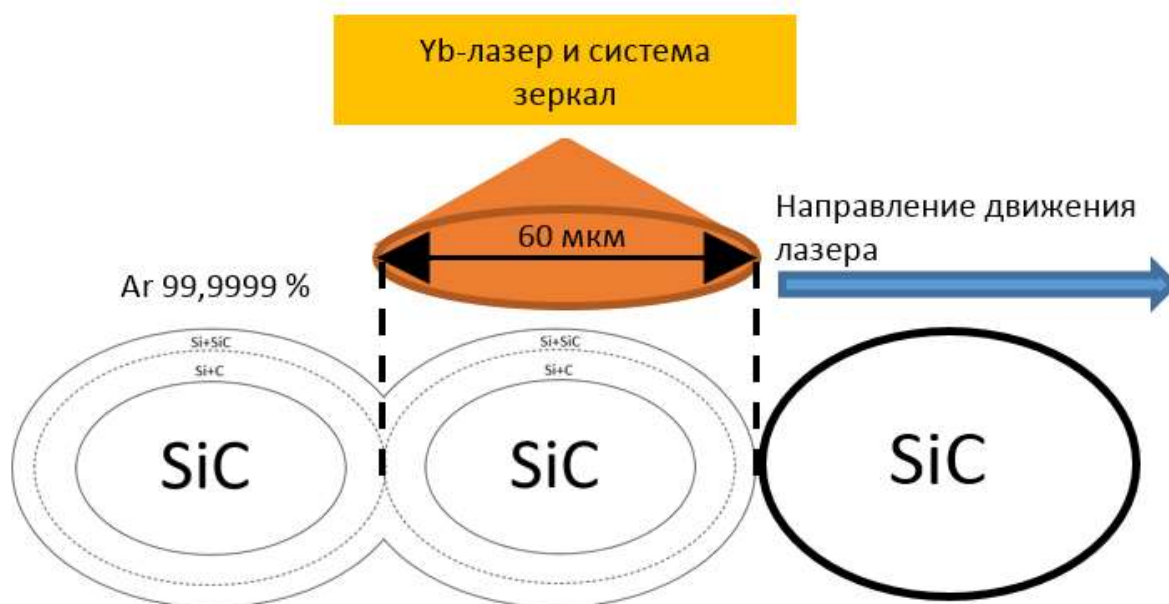


Рисунок 36 - Схема эволюции структуры SiC в процессе СЛС

### Рентгенофазовый анализ

С целью выявления закономерностей влияния ЛИ на изменение фазового состава SiC, на начальном этапе был получен качественный фазовый состав исходного порошка SiC (рис. 37а), который представлен политипами 6H и 15R. Далее определялся качественный (рис. 37 б) и количественный (рис. 38) фазовый состав спеченных СЛС с помощью образцов SiC, для этого были отобраны образцы с различными значениями ПЭ использованной при изготовлении.

В спеченном порошке (образцах) обнаружены кремний Si, углерод, SiC с гексагональной кристаллической решеткой SiC(6H), следы модификации SiC с гексагональной решеткой SiC(4H), а также в некоторых образцах присутствуют следы модификации карбида кремния с ромбоэдрической решеткой SiC(15R).

Также в некоторых образцах была обнаружена фаза SiO<sub>2</sub>, что может быть вызвано недостаточной чистотой рабочей атмосферы по кислороду на начальном этапе СЛС, либо качеством исходного порошка. Однако при входном контроле данная фаза не идентифицировалась, из чего можно сделать вывод, что образование фазы в нескольких образцах произошло, в процессе СЛС на ранних стадиях, при формировании первых слоев образца.

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при различной плотности энергии лазерного излучения (рис. 38) подтверждают протекание в ходе СЛС

диссоциации SiC в поверхностном слое порошковых частиц, демонстрируя формирование свободных фаз кремния и углерода [155].

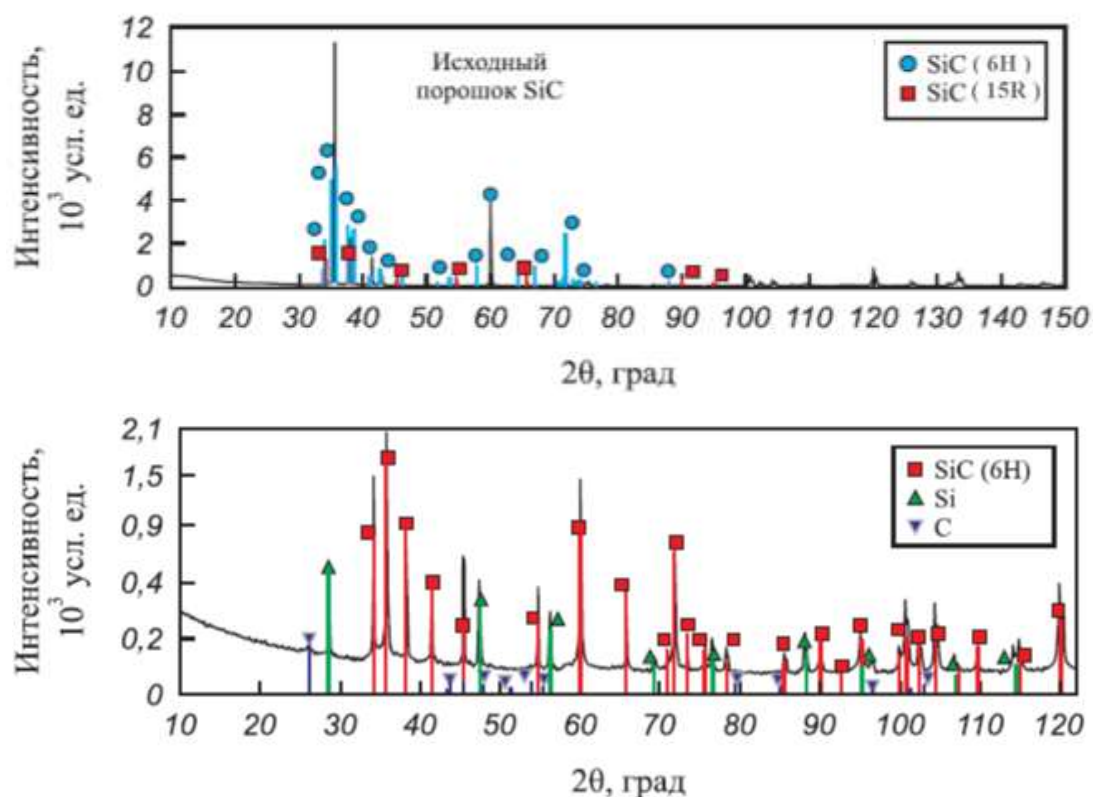


Рисунок 37 – Рентгенограммы порошка SiC: а) исходный порошок SiC, б) спеченный порошок после СЛС ( $E=100 \text{ Дж/мм}^3$ ) [155]

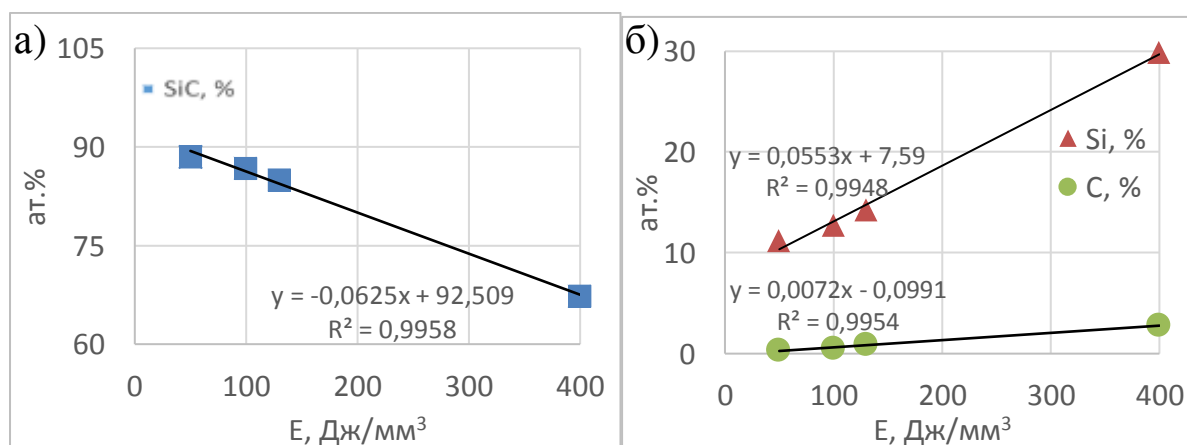


Рисунок 38 – Зависимость фазового состава, ат. % от плотности энергии ЛИ: а) SiC; б) Si и C.

При анализе графиков на рисунке 38 а-б можно выделить следующую зависимость: с увеличением плотности энергии лазерного излучения в диапазоне от 50

до 400 Дж/мм<sup>3</sup> в следствие возрастающей термической диссоциации происходит линейное снижение доли фазы SiC с одновременным ростом доли фаз свободных Si от 11,2 до 29,0 % и C от 0,3 до 2,9 %.

#### **Выводы по разделам 3.3-3.4**

1. Существует пороговое значение плотности энергии (>130 Дж/мм<sup>3</sup>), при превышении которого наблюдается активное термическое разложение (диссоциация) препятствующее процессу спекания и сопровождающееся активным газовыделением с изменением цвета исходного порошка от серого до светло-серого и белого. Также происходит ухудшение сплошности спекаемой поверхности порошкового слоя за счет перегрева, который вызывает повышенную диссоциацию, трещины и отслоения, создавая неровный слой с рельефом выше при формировании агломератов из порошковых частиц.

2. С ростом ПЭ растет степень диссоциации и ухудшается качество поверхности спеченного порошкового слоя, при 50 Дж/мм<sup>3</sup> наблюдается ухудшение качества поверхности по причине недостатка мощности для надежного спекания. При 100 Дж/мм<sup>3</sup> наблюдается лучшее качество поверхности, что соответствует предварительному расчёту. По данным РФА диссоциация наблюдается и при величине ПЭ 50 Дж/мм<sup>3</sup> и ее степень растет с увеличением этого параметра с соответствующим ростом доли свободных компонентов распада (C и Si) при одновременном снижении доли SiC.

3. Спекание при лазерном термическом воздействии на порошок карбида кремния, реализуется за счет диссоциации SiC в поверхностном слое порошковых частиц исходных порошковых частиц с формированием трансформированного поверхностного слоя (6-7 мкм) с выраженной двухслойной структурой, которая состоит из приповерхностного слоя и промежуточного слоя. Первый приповерхностный слой толщиной от 0,5 до 1 мкм представляет собой кристаллический кремний, армированный вторичными кристаллами SiC(II) размером от 40 до 60 нм, образованными из продуктов диссоциации исходных SiC частиц - Si и C, соответственно. Имеющиеся на поверхности данного слоя сферические области размером до 7 мкм имеют аналогичный состав и строение. Второй слой - промежуточный имеет толщину от 3 до 5 мкм и характеризуется смесью аморфного и кристаллического Si с единичными частицами графитизированного углерода размером от 0,3 до 0,8 мкм. Процесс спекания частиц порошка SiC реализуется в области межчастичных контактов посредством кристаллизации таких поверхностных композитных слоёв с формированием прочных межчастичных шеек спекания.

4. Исходные частицы после лазерного воздействия формируют между собой шейки спекания по границам контактов, а также приобретают сферические микрочастицы размером около 1-7 мкм на своей поверхности. При этом острые углы, характерные для исходных частиц сглаживаются, их форма становится более обтекаемой, округлой. С повышением плотности энергии на исходной гладкой поверхности исходных частиц образуется все больше сферических микрочастиц, тем самым повышается ее шероховатость. При повышении плотности энергии размер сферических микрочастиц увеличивается, а при плотности энергии около 200 Дж/мм<sup>3</sup> начинают формироваться агломераты.

5. По данным ЭДС анализа химический состав сферических микрочастиц близок к карбиду кремния, но с преобладанием кремния (до 80%). Однако по данным ПЭМ матрица таких частиц состоит из кремния и наполнена дисперсными наночастицами SiC с измененным периодом решетки отличным от стехиометрического (со смещением в область повышенного содержания кремния), о чем свидетельствуют данные ПЭМ. Таким образом, можно заключить, что при нагреве поверхность частиц карбида кремния диссоциирует и на ней формируются сферические микрочастицы на основе Si, объем которых наполнен наночастицами карбида кремния. Подтверждение нестехиометрического состава нанодисперсных частиц SiC требует дополнительного исследования для подтверждения.

6. По данным РФА установлено, что при повышении плотности энергии доля SiC снижается с одновременным увеличением доли свободного кремния и углерода (в значительно меньшей степени) [155].

### **3.5 Определение и оптимизация ключевых технологических параметров СЛС, влияющих на процесс спекания порошка SiC и на плотность получаемых образцов**

После проведения предварительного расчета и успешной апробации технологических параметров СЛС из начальной матрицы эксперимента, установления механизма спекания SiC в процессе СЛС и зависимости влияния плотности энергии на фазовый состав следующей задачей было определение и оптимизация ключевых технологических параметров СЛС, влияющих на процесс спекания порошка SiC и на плотность получаемых образцов.

### Шаг сканирования

В результате исследований микроструктуры поверхности образцов № 4, 8, 12, 16, (рис. 39) изготовленных различным шагом сканирования (от 75 до 150 мкм) при апробации технологических параметров СЛС из начальной матрицы эксперимента (табл. 15) выявлено, что шаг сканирования размером больше, чем диаметр пятна, который также был оценен и составляет 60 - 70 мкм (рис. 40), приводит к формированию неспечённых областей между треками [155].

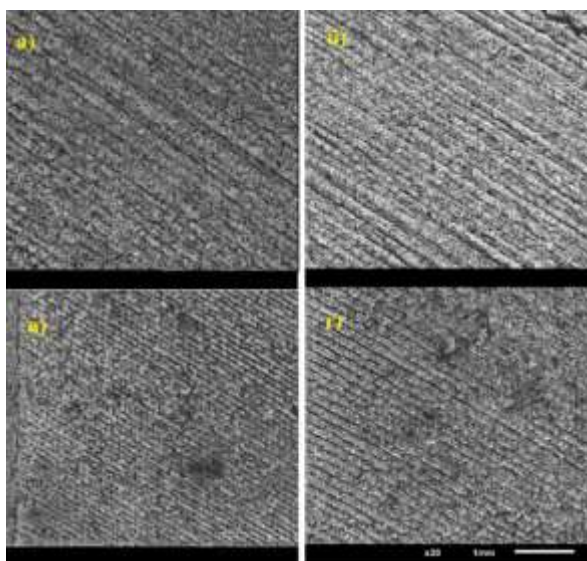


Рисунок 39 – Влияние шага сканирования на спекаемость порошка карбида кремния F320 при постоянной скорости: а) шаг 75 мкм; б) шаг 100 мкм; в) шаг 125 мкм; г) шаг 150 мкм [155]

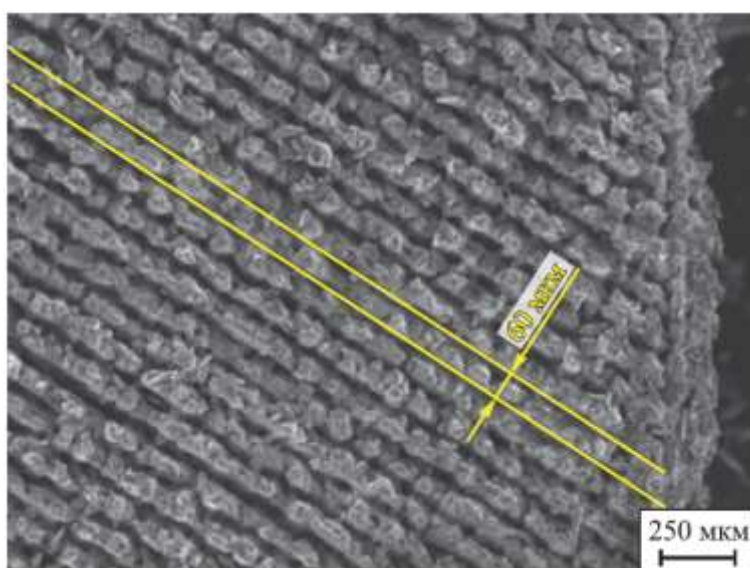


Рисунок 40 – Ширина единичной области спекания – трека (отмечено жёлтыми линиями), при воздействии ЛИ на порошок карбида кремния [155]

Неспеченные области, наблюдаемые между смежными треками и пустоты, представляющие собой углубления, ориентированные параллельно спечённому треку в порошковом слое, также свидетельствуют о выбивании части порошковых частиц с его поверхности, происходящем под кинетическим действием лазерного излучения при совместном влиянии низкой удельной массы материала и аэродинамического воздействия системы вентиляции платформы построения. Ширина этих областей сопоставима разнице между размером шага сканирования и диаметром пятна лазера. Формирование неспечённых областей между треками, существенно влияет на плотность образцов, о чем также свидетельствуют результаты определения плотности, что будет показано далее.

Эффект появления неспечённых областей между треками также связан с недостаточной плотностью энергии для «слияния» треков (на что в большей степени влияют скорость сканирования и мощностью ЛИ) и низкой теплопроводностью порошкового слоя материала, которая препятствует накоплению тепловой энергии в сканируемой области (траектории прохода пятна лазера по порошковому слою) и передаче этой энергии соседним областям вне диаметра пятна, где не было прямого воздействия лазерного излучения. ЛИ спекает частицы порошка и образует спечённую область только в зоне прямого воздействия пятна ЛИ, далее тепловой поток идет по пути наименьшего сопротивления или, другими словами, по направлению с большей теплопроводностью, чем у свободно насыпанного порошка. Помимо радиационного теплообмена начинает работать кондуктивный теплообмен. По этой причине, тепловая энергия наиболее активно поглощается в вертикальном направлении при формировании шеек спекания с предыдущими уже спечёнными монолитными слоями, которые являются более плотными и более теплопроводными, по сравнению с областью неспечённого порошкового слоя, в горизонтальном направлении, которая действует как теплоизолятор со сравнительно небольшой степенью теплового поглощения [155].

Исходя из проведенных исследований было решено использовать шаг сканирования сопоставимый с диаметром пятна лазера, т.е 60 мкм, с целью обеспечения полного «перекрытия» площади спекаемого порошкового слоя за счет плотного примыкания спекаемых треков друг к другу (рис. 41).

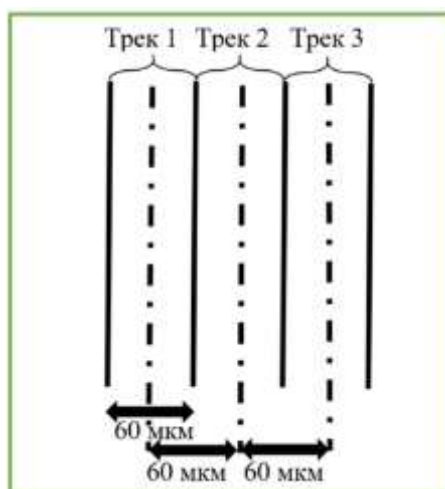


Рисунок 41 – Схема оптимального шага сканирования для SiC, обеспечивающего примыкание лазерных треков друг к другу с целью обеспечения полного спекания порошкового слоя

### Высота слоя

На следующем этапе оптимизации технологических параметров после предварительного установления оптимальных значений ПЭ (60-130 Дж/мм<sup>3</sup>), скорости сканирования (500 мм/с) и шага сканирования (60 мкм), было опробовано изготовление кубических образцов при значениях высоты слоя 30, 50, 60 и 100 мкм, соблюдая величину плотности энергии успешно полученных плоских образцов в виде пластин при высоте слоя 50 мкм. При высоте слоя 100 мкм наблюдались множественные расслоения и отсутствие полноценного спекания слоев, что не позволило сформировать образцы. Более успешным оказался опыт изготовления образцов с высотой слоя 30, 50 и 60 мкм. При высоте слоя 60 мкм наблюдалось значительное расслоение между спекаемыми слоями с образованием множественных расслойных трещин и значительной шероховатости боковой поверхности. На образцах с высотой слоя 50 мкм, наблюдалось значительное уменьшение количества расслойных трещин, вплоть до их отсутствия и снижение шероховатости боковой поверхности по сравнению с образцами с высотой слоя 60 мкм. Образцы с высотой слоя 30 мкм имели наилучшее качество с точки зрения отсутствия расслойных трещин и наименьшей шероховатости боковой поверхности, на основании чего было определено, что данное значение высоты слоя является оптимальным (рис. 42). С другой стороны, возможна реализация СЛС с высотой слоя 50 мкм с соответствующим ухудшением адгезии слоев и качества боковой поверхности из-за большей величины профиля единичного слоя [155].



Рисунок 42 – Схема установленной оптимальной высоты единичного порошкового слоя для SiC с целью обеспечения адгезии с предыдущим спеченным слоем

Для использованных в работе порошков SiC F280, 320, F360 нет заметной разницы в качестве спекаемых образцов на толщинах единичных слоев 30 и 50 мкм. Общей закономерностью является формирование более значительных дефектов при значениях высоты слоя более 50 мкм, что позволяет говорить о недоступности использования параметра высоты единичного слоя, превышающего данное значение. Этот эффект связан с ограниченной теплопроводностью порошкового слоя и размером теплового профиля от пятна лазера, которых будет недостаточно для спекания нового слоя с предыдущим при значительном увеличении высоты слоя (рис. 42). В случае увеличения высоты слоя 60 и 100 мкм при неизменном значении плотности энергии не обеспечивается достаточной температуры нагрева для формирования прочных шеек спекания между спекаемым порошковым слоем и предыдущим спеченным слоем. С другой стороны, при увеличении ПЭ, относительно ранее определенного диапазона, с целью повысить температуру в зоне контакта спеченного и нового слоя, наблюдается повышенная диссоциации поверхности порошкового слоя без какого-либо значимого эффекта в части улучшения межслойной адгезии. Таким образом, лимитирующим фактором при выборе толщины порошкового слоя SiC в случае СЛС является теплопроводность порошкового слоя. Теоретически, теплопроводность слоя можно увеличить за счет подбора оптимального гранулометрического состава, либо за счет использования в составе порошковой композиции добавок с большей теплопроводностью, или формирующих жидкую фазу при нагреве. Такой подход снизит контактное тепловое сопротивление при нагреве, что также позволит увеличить высоту спекаемого слоя SiC.

## Влияние технологических параметров СЛС на плотность получаемых образцов (параметрические исследования)

В данной работе стояла задача определить влияние технологических параметров установки на свойства получаемых образцов, в том числе на относительную плотность. Для этого, в ходе экспериментов по вариации таких параметров, как шаг сканирования и плотность энергии (как наиболее влияющих на качество и фазовый состав), был проведён статистический анализ, из которого установлено их влияние на плотность получаемых образцов (СЛС-заготовок).

Исходя из полученных экспериментальных данных построен обобщающий график зависимости относительной плотности от плотности энергии (рис. 43), формируемой за счёт комплекса технологических параметров. Пунктирными линиями обозначен оптимальный диапазон использования данных параметров.

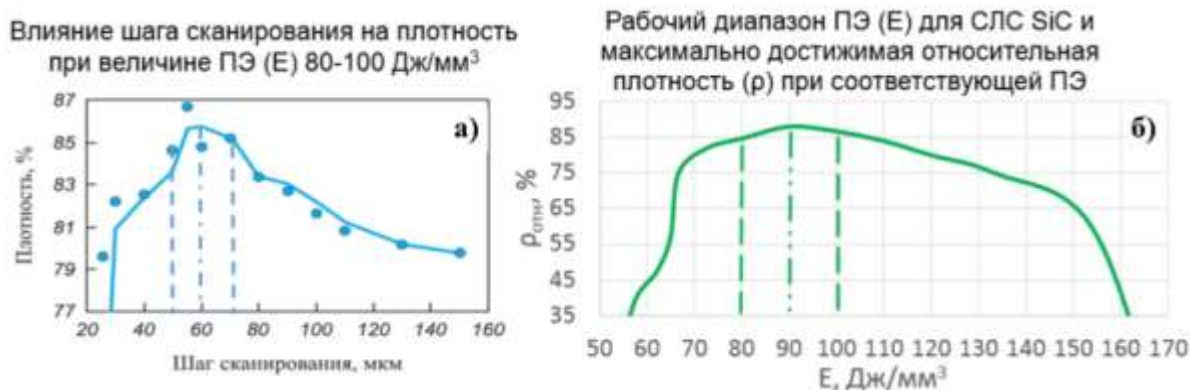


Рисунок 43 – Основные зависимости плотности SiC образцов от технологических параметров СЛС: (а) от шага сканирования; (б) от плотности энергии [155]

Из графиков следует, что для данного материала шаг сканирования существенно влияет на плотность образцов и обеспечивает пиковые значения плотности на уровне 87% (относительно абсолютной плотности вещества 3,21 г/см<sup>3</sup>) при величине плотности энергии 80-100 Дж/мм<sup>3</sup> и не может быть значительно увеличен с уменьшением скорости сканирования из-за теплофизических особенностей материала (ограниченная теплопроводность порошкового слоя). Для плотности энергии также существует пиковое значение (80-100 Дж/мм<sup>3</sup>), после которого рост уровня плотности сменяется его снижением, что характерно и для других материалов [158-159].

Наилучший показатель плотности для полученных образцов составляет 86,7%. Данный результат превосходит значения зарубежных исследований, использующих другие аддитивные методы [103-135].

Стоит отметить, что в работе использовался чистый порошок SiC без связующего, а форма частиц порошка была с большим отношением сторон друг другу (до 1:5). Однако несмотря на это удалось достичь достаточно высоких для данного материала и технологии значений плотности получаемых образцов. В дальнейшем плотность получаемых СЛС - образцов может быть улучшена как путём оптимизации гранулометрического состава и улучшения степени сферичности исходного порошка SiC.

### **Использование поддерживающих структур**

На следующем этапе оптимизации технологических параметров было опробовано использование поддерживающих структур, компенсирующих значительную разницу температурных коэффициентов линейного расширения материалов платформы построения и используемого порошкового СЛС материала SiC, а также для использования при изготовлении изделий с нависающими поверхностями. Для этого были использованы поддерживающие структуры типа «сота» с квадратным сечением. Для поддерживающих структур была выбрана толщина стенки 2 мм и высота порядка 1,5-2,5 мм, при которой прекращалось негативное воздействие термических напряжений от нагрева-охлаждения платформы построения из-за разниц ТКЛР, начиная с 50-60 слоя при высоте слоя 30 мкм. С другой стороны, такая высота «поддержек» обусловлена необходимостью запаса «жертвенных» слоев для удобства и бездефектного отделения изделия от платформы построения.

Данный тип поддерживающих структур («поддержек») продемонстрировал способность к собственному бездефектному росту и выращиванию на них кубических образцов. При этом важным является параметр «интеграции» модели образца в модель «поддержек», то есть «внедрение» на  $n$ -ое количество слоев. Так, экспериментально определено, что оптимальным количеством слоев на которое изделие внедряется в «поддержки», является диапазон от 2 до 5 слоев. Меньшее количество слоев «интеграции» приводит к недостаточной адгезии образца к «поддержкам», к появлению дефектов в месте перехода «поддержка-изделие» и к разрушению изделия при его дальнейшем росте, или к «отрыву» образца от «поддержек» разравнивающим устройством при нанесении нового слоя. Напротив, переизбыток слоев «интеграции» приводит к накоплению избыточной тепловой энергии в образце из-за чрезмерной

плотности энергии при прожиге порошкового слоя лазером, поскольку на слоях «интеграции» порошковый слой прожигается дважды – сначала слой модели «поддержки», затем слой модели изделия. Перегрев вызывает повышенную диссоциацию, трещины и отслоения, создавая неровный слой с рельефом выше исходного. При нанесении нового слоя выкрашиваются фрагменты предыдущих слоев, что ведёт к необратимым дефектам и остановке процесса СЛС оператором. На рисунке 44 приведен этап оптимизации количества слоев интеграции образцов в поддерживающие структуры, а на рисунке 45 изображены образцы, выращенные при помощи поддерживающих структур и без них.

Характерно, что часть образцов изготовленных без «поддержек» была разрушена в процессе СЛС из-за ранее описанных эффектов. С другой стороны, образцы на «поддержках», изготовленные с помощью идентичных режимов не пострадали.

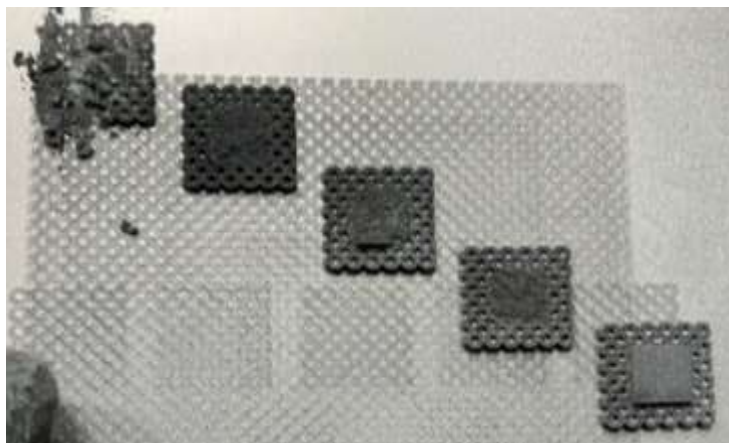


Рисунок 44 – Отработка режимов интеграции тела детали в поддерживающие структуры



Рисунок 45 – Образцы, выращенные без поддерживающих структур и с их использованием

### Использование подогрева платформы построения

Модернизация установки за счет внедрения подогрева платформы построения способствовала улучшению реализации процесса СЛС SiC. На рисунке 46 приведены изображения образцов, выращенных с использованием подогрева платформы построения (а) и без него (б).

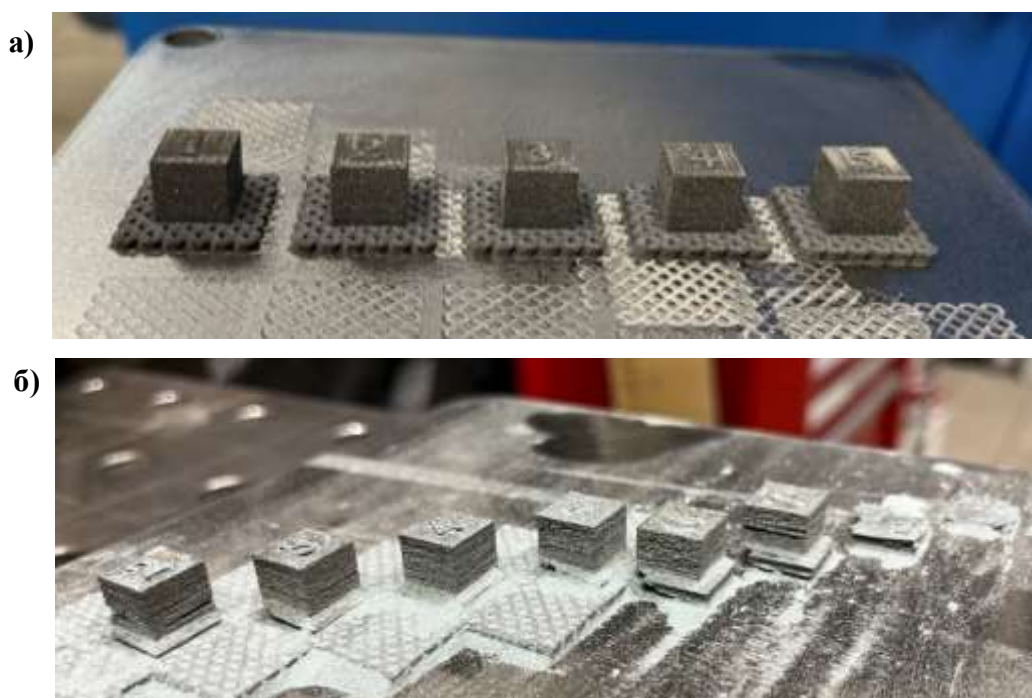


Рисунок 46– Образцы, выращенные с использованием подогрева платформы построения (а) и без него (б)

Достижимый положительный эффект от использования при СЛС подогреваемой платформы построения заключается в снижении теплоотвода из зоны построения, в снижении циклических колебаний градиента температур и напряжений растяжения-сжатия из-за циклов нагрева-охлаждения при проходе лазерного пятна, особенно, при построении (спекании) первых слоев на платформе. Благодаря подогреваемой платформе уменьшение амплитуды температурных колебаний значительно снизило долю брака – количество неудачных образцов при печати на одних и тех же режимах, отслоившихся от платформы построения на начальном этапе СЛС из-за термических напряжений. Так, оптимальной является температура подогрева платформы построения 70-80 °С, что обеспечивает снижение количества случаев возникновения расслойных трещин из-за чрезмерного теплоотвода и бездефектное изготовление образцов, дополнительно снижая шероховатость боковой поверхности, повышая тем самым ее

качество. Такая температура обусловлена использованием силикона в качестве материала уплотнений для обеспечения герметичности рабочей камеры, и в разравнивающем устройстве в качестве сменного элемента, непосредственно контактирующего с порошком в процессе нанесения слоя. При превышении данной температуры силикон меняет свою структуру и деградирует, приводя к дефектам на образцах, или потере герметичности рабочей камеры и, как следствие к остановке процесса СЛС.

#### **Специфика работы систем фильтрации и вентиляции рабочей зоны установки СЛС**

Дополнительно стоит отметить состояние рабочей камеры установки СЛС после процесса. Внутренние поверхности камеры, включая стенки, разравнивающее устройство, стекло сканирующей системы и смотровое окно были покрыты продуктами распада SiC (рис. 47) - слоем порошкового налета тёмного цвета, который состоит из продуктов распада SiC.



Рисунок 47 – Загрязнение рабочей камеры установки СЛС продуктами распада карбида кремния при лазерном воздействии: а) при избыточном температурном воздействии; б) при близком к оптимальному, обеспечивающему спекание изделия

Загрязнение рабочего пространства установки продуктами газовой выделенной при распаде SiC создает дополнительные трудности при работе с данным материалом и требует, в первую очередь, предотвращения загрязнения стекла сканирующей лазерно-оптической системы, смотрового окна и предотвращения осаждения продуктов распада в зону построения на порошковый слой, что может привести к ограниченному спеканию, дефектам порошкового слоя и выходу из строя установки. Говоря о загрязнении стекла сканатора это может приводить к рассеиванию ЛИ, искажению профиля пятна лазера, а также к перегреву и повреждению стекла сканатора с необходимостью последующей замены.

Для устранения данных проблем предстояло изменить конструкцию и режим работы системы вентиляции (подачи и забора рабочей атмосферы) рабочей зоны и системы фильтрации, поскольку загрязнение фильтров происходило значительно быстрее, чем при использовании классических сплавов для СЛС/СЛП, что значительно снижало эффективность фильтрации и приводило к осаждению продуктов в зону построения с появлением дефектов.

Из рисунка 48 можно отметить, что некорректная работы системы обдува приводит к формированию локальных дефектов, которые могут привести к полному разрушению детали, либо к значительному ее повреждению из-за нарушения порошкового слоя при выдувании порошковых частиц, либо из-за недостаточного удаления продуктов распада с их осаждением в зону построения.

Были внедрены дополнительные вентиляционные форсунки для подачи рабочей атмосферы в зону стекла сканатора, внедрен отводящий диффузор в этой зоне. В зоне платформы построения изменено расположение и конструкция подающей форсунки, при помощи анемометра путем регулировки мощности вентилятора настроена оптимальная скорость циркуляции рабочей атмосферы. В системе фильтрации внедрен второй фильтр и применена параллельная схема фильтрации с клапанной системой изоляции для реализации возможности очистки или замены фильтрующих элементов в процессе работы установки без остановки процесса СЛС.

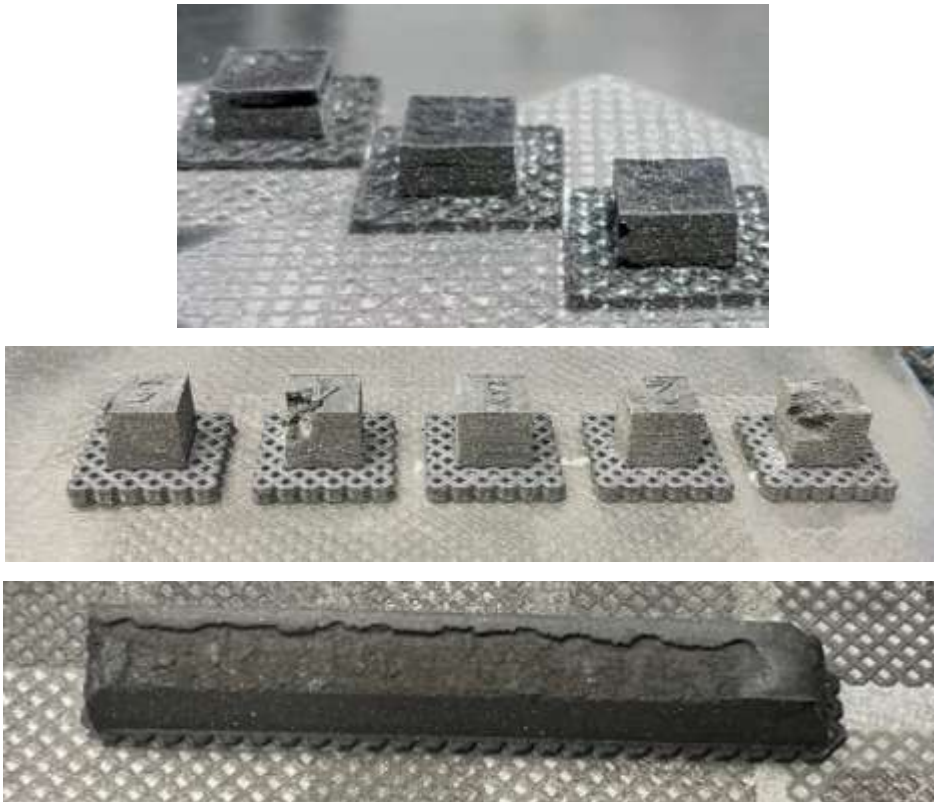


Рисунок 48 – Примеры дефектов, вызванных некорректной работой системы обдува

### Повышение сложности получаемых образцов

Следующим шагом разработки технологии была отработка сложности получаемой геометрии образцов. Для этого необходимо было оценить допустимый предел углов наклона (рис. 49), при которых не будут требоваться поддерживающие структуры, что важно при формировании сложнопрофильных изделий.

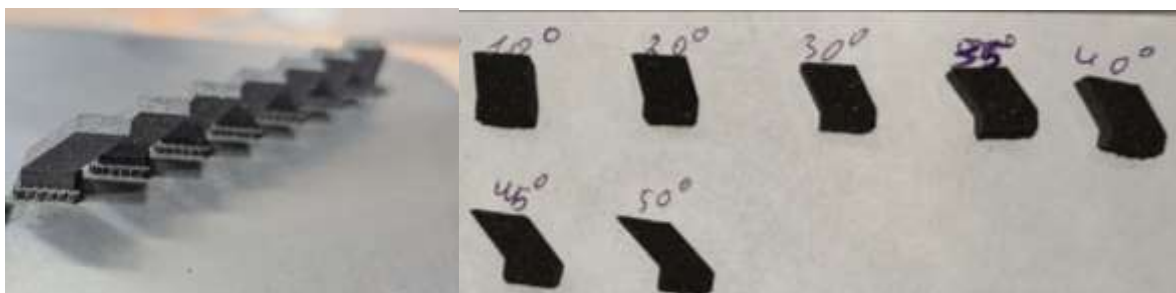


Рисунок 49 – Апробация допустимых углов наклона без поддерживающих структур при СЛС SiC

Дополнительно была исследована возможность формирования деталей более сложной геометрии при помощи различных стратегий сканирования: простая

однопроходная штриховка (зиг-зиг), зиг-заг, шахматная, сетчатая с наполнением (рис. 50), что наиболее актуально для изделий с большими габаритами, когда стратегия с однопроходной штриховкой не будет эффективна из-за низкой энергоэффективности, поскольку при большом сечении изделия задержки между проходами пятна лазера по трекам будут значительными и не будут обеспечивать качественного спекания.

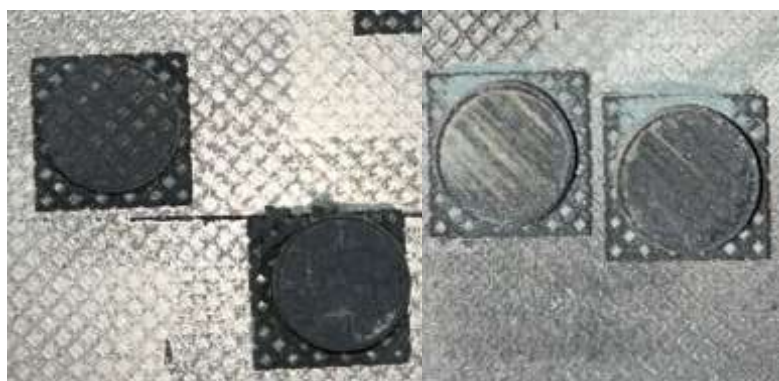


Рисунок 50 – Цилиндрические образцы, изготовленные с разными стратегиями сканирования (слева-направо): сетчатая с наполнением, шахматная, зиг-заг, простая однопроходная.

По результатам апробации установлено, что наиболее подходящей стратегией является сетчатая с наполнением для изготовления крупногабаритных изделий, а для изделий сравнительно небольших размеров наиболее подходящей будет простая однопроходная штриховка. В случае со стратегией зиг-заг наблюдается явный переизбыток плотности энергии и диссоциация по краям образца, а при использовании шахматной стратегии формируются трещины и набухания на границе раздела полей, что является неисправимым и недопустимым дефектом, который будет значительно снижать свойства изделия.

Альтернативой шахматной штриховке и штриховке в виде сетки с наполнением в случае изготовления крупногабаритных изделий является использование нескольких лазеров и систем сканирования, соответственно.

После того, как были отработаны режимы изготовления изделий простой формы, была начата отработка более геометрически сложных изделий. Так, для оценки возможности формирования тонких внутренних каналов в изделиях был изготовлен кубический образец с толщиной каналов 1 мм (рис. 51).

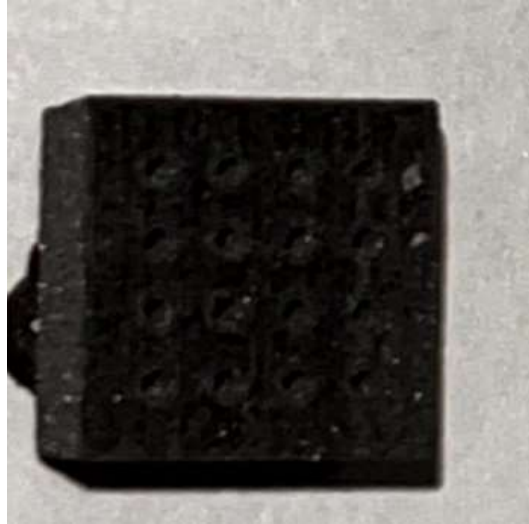


Рисунок 51 – Кубический образец 10x10 мм с внутренними каналами 1 мм

После успешного формирования кубического образца с внутренними каналами, была выполнена деталь с толщиной стенок 1,5-2,5 мм и внутренними каналами 0,7 мм, имитирующая теплообменную структуру (рис. 52).

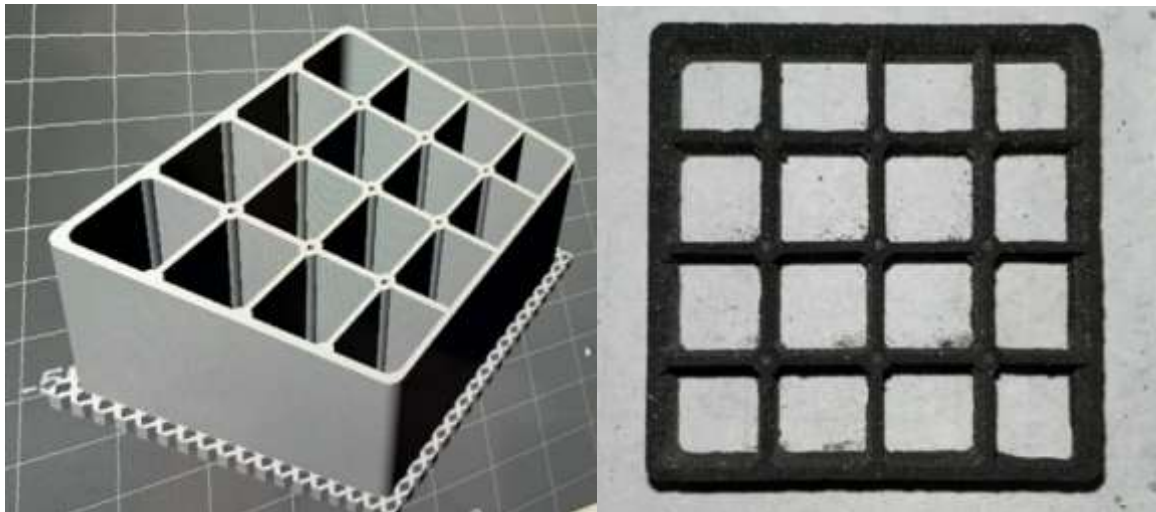


Рисунок 52 – Тонкостенное изделие с внутренними каналами из SiC

На следующем этапе был осуществлен переход к более сложным ячеистым изделиям с разноширокими сечениями и выполнено изготовление макета охлаждаемого оптического зеркала (рис. 53).



Рисунок 53 – Изготовление макета сложнопрофильного охлаждаемого оптического зеркала из SiC: а) апробация изготовления единичной ячейки, б) изготовление пористой заготовки, в) готовое изделие после постобработки, г) вид аналогичного изделия после полировки (фото из Сети)

Другим направлением отработки технологии было изготовление сборных изделий с высокой точностью поверхностей и с использованием поддерживающих структур для нависающих элементов с закритическими углами (рис. 54). Для этого использовались поддерживающие структуры различного размера, при этом примыкание к поверхности во избежание ее деформации не допускалось, ввиду чего зазор составлял порядка 0,15 мм. В результате чего была успешно изготовлена сборная деталь типа «форсунка».



Рисунок 54 – Сборная деталь типа «форсунка», изготовленная с боковыми поддерживающими структурами

### Выводы по разделу 3.5

1. Установлено, что оптимальным шагом сканирования является величина 60 мкм, соответствующая диаметру пятна лазера на поверхности порошкового слоя. Такое значение шага сканирования обеспечивает полное «перекрытие» площади спекаемого порошкового слоя за счет плотного примыкания спекаемых треков друг к другу. Значение шага сканирования выше данной величины приводит к формированию пустот между треками и к снижению плотности получаемых образцов, что может быть использовано для получения изделий с управляемой плотностью в диапазоне от 40 до 87%. Значения шага сканирования меньше данного значения приводят к перегреву и к возрастанию степени диссоциации в спекаемом слое, что может приводить к дефектам в виде трещин и расслоений. Уменьшение шага сканирования менее 60 мкм возможно только при снижении плотности энергии.

2. Определено, что наиболее подходящей высотой спекаемого слоя для СЛС SiC являются значения 30 и 50 мкм. Оптимальное качество боковой поверхности достигается при высоте слоя 30 мкм. Значения параметра выше 60 мкм приводят к формированию критических расслойных трещин, что связано с теплофизическими характеристиками порошкового слоя – низкой теплопроводностью. Теплопроводность слоя может быть увеличена за счет использования в составе порошковой композиции добавок с большей теплопроводностью, или формирующих жидкую фазу при нагреве. Такой подход снизит контактное тепловое сопротивление при нагреве, что также позволит увеличить высоту спекаемого слоя SiC.

3. Наибольшее влияние на плотность получаемых образцов оказывают шаг сканирования и плотность энергии лазерного излучения. Обнаружена экстремальная зависимость относительной плотности СЛС-заготовок ( $\rho$ ) от плотности энергии лазерного излучения, заключающаяся в достижении максимально значения  $\rho=87\%$  при  $E=90 \pm 10$  Дж/мм<sup>3</sup> и позволяющая управлять плотностью в интервале  $\rho=40 - 87 \%$ . При  $E \geq 130$  Дж/мм<sup>3</sup> вследствие интенсивной диссоциации SiC образуются расслойные трещины, а ниже 60 Дж/мм<sup>3</sup> не происходит спекания порошка.

4. Одним из ограничивающих факторов по повышению плотности образцов является комплекс свойств исходного порошкового материала – морфология частиц и широкий размерный диапазон, что приводит к недостаточной плотности при укладке слоя и, как следствие, к образованию дополнительных пор после СЛС.

5. В процессе проведения работы и оптимизации технологических параметров была модернизирована установка СЛС: 1) доработана система подачи

порошка – порошок подается под давлением аргона для улучшения текучести, 2) внедрен подогрев платформы построения с целью предотвращения отслоения за счет минимизации скачков температурного градиента и градиента напряжений на границе «платформа-построения-изделие», 3) разработаны поддерживающие структуры, обеспечивающие минимизацию влияния теплоотвода платформы построения на изготовление изделия и обеспечивающие технологичность отделения изделия от платформы построения, 4) за счет изменения конструкции фильтрации и внедрения новых форсунок и забирающего диффузора повышена эффективность систем фильтрации и вентиляции атмосферы в рабочей камере с целью предотвращения загрязнений стекла сканатора и рабочих поверхностей и для предотвращения осаждения продуктов распада SiC на спекаемый порошковый слой с последующим образованием дефектов.

6. Определены оптимальные стратегии сканирования для изготовления изделий различного размера: для мелкогабаритных стратегия зиг-зиг (простая однопроходная штриховка), а для крупногабаритных стратегия сетка с наполнением, либо внедрение многолазерной системы сканирования для покрытия большой зоны построения несколькими более мелкими зонами для каждого лазера.

7. Изготовлены различной сложности образцы изделий, в том числе с углами наклона до 50 градусов без поддерживающих структур, с толщиной внутренних каналов до 0,7 мм, с толщиной стенок до 1,5 мм, а также ячеистые структуры и изделия сборной конструкции и оптического назначения. Полученный опыт лег в основу при проектировании СЛС-установки с зоной построения 1000 мм с 8-лазерной системой и использован при разработке технологии изготовления крупногабаритного изделия с диаметром 950 мм.

## ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОСТОБРАБОТКИ СЛС - ЗАГОТОВОК SiC И ОПЕРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КОНЕЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

### 4.1 Постобработка СЛС-заготовок методами пропитки, пиролиза и силицирования

Общая схема получения конечных изделий из порошка SiC при помощи метода СЛС и методов постобработки на основе силицирования приведена на рисунке 55. Как было описано в 1 главе данной работы, постобработка пористых изделий из SiC заключается в повышении плотности изделий и проводится с целью повышения их эксплуатационных характеристик, к которым относятся наиболее значимые для изделий из данного материала: прочность и теплопроводность.

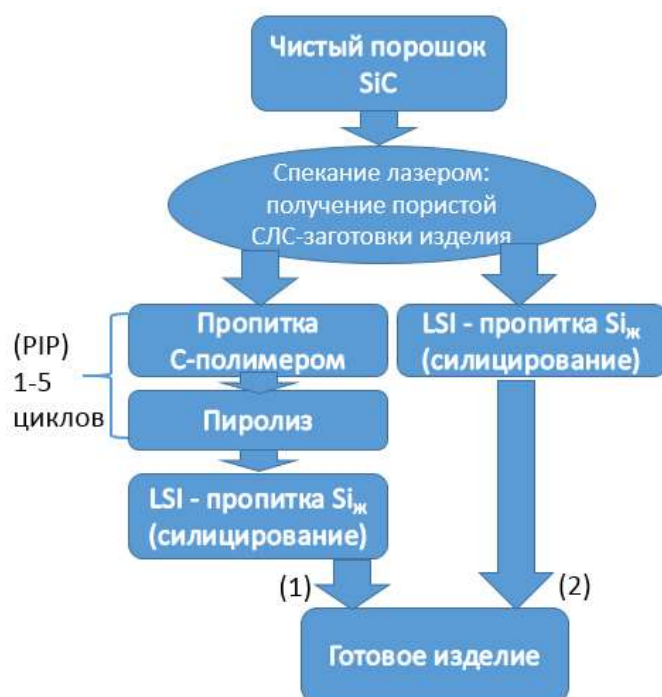


Рисунок 55 - Схема технологического процесса производства изделий из SiC

Повышение плотности в первом методе постобработки («PIP+LSI») заключается в формировании вторичного каркаса из карбида кремния в порах исходной СЛС-заготовки за счет сочетания операций пироуглеродного уплотнения, с получением в порах заготовки свободного пироуглерода, и силицирования – пропиткой науглероженной заготовки расплавом кремния. На рисунке 56 приведена схема эволюции микроструктуры СЛС-заготовок изделий в процессе постобработки по варианту с использованием пироуглеродного уплотнения. В процессе лазерного

спекания формируется пористый каркас, который на этапе пропитки и пиролиза заполняется пироуглеродом, чтобы на этапе силицирования при проникновении по капиллярному механизму расплава кремния в поры с пироуглеродом, при взаимодействии с ним сформировать вторичный каркас из карбида кремния. Такой вариант постобработки наиболее предпочтителен с точки зрения получения наилучших эксплуатационных свойств изделия.

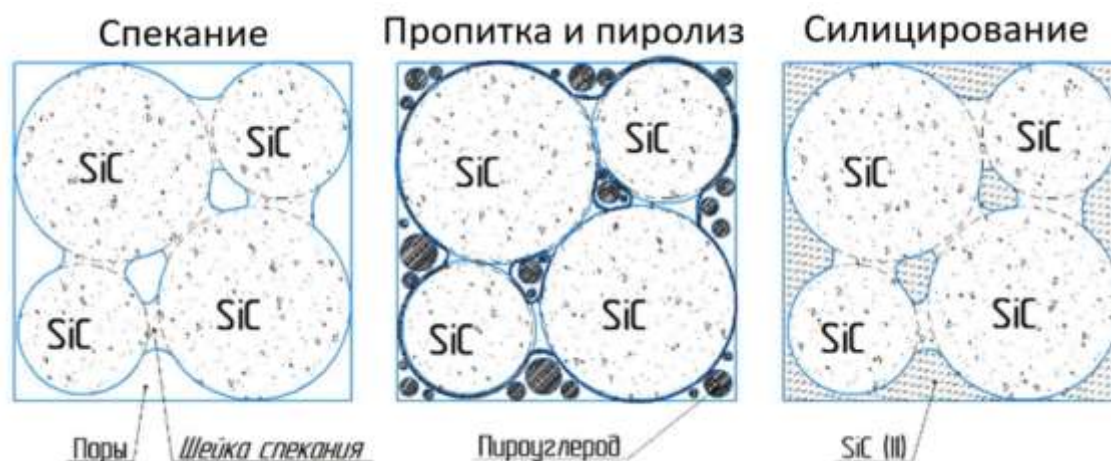


Рисунок 56 – Схема эволюции микроструктуры СЛС – заготовок изделий на каждой из стадий постобработки с пироуглеродным уплотнением

С другой стороны, второй метод силицирования – «LSI» (без предварительного пироуглеродного уплотнения) исходной СЛС-заготовки формирует вторичный каркас свободного кремния на месте пор и является отличной альтернативой с точки зрения повышения прочности и обеспечения высоких показателей истинной плотности с минимальным количеством технологических операций и временных затрат. В случае использования такого метода, высокотемпературная стойкость и коррозионная стойкость получаемых изделий будет ниже. Однако по параметру прочности из-за связывания спеченных частиц карбида кремния более вязкой матрицей кремния будет происходить более эффективное торможение трещин при их возникновении большого содержания свободного кремния в структуре. По параметру теплопроводности кремний имеет сопоставимые значения с поликристаллическим карбидом кремния, что может практически не сказываться на теплопроводности изделия. При этом, содержание свободного кремния может варьироваться в зависимости от плотности исходной заготовки. Такие изделия применяются в парах трения и для высокотемпературных компонентов, но с ограничением по температуре эксплуатации до 1300 °С [160].

#### 4.1.1 Технологические особенности проведения постобработки СЛС-заготовок из SiC

Образцы после постобработки имеют характерный блеск на внешней поверхности (рис. 57), который можно объяснить выделением на поверхность образцов свободного кремния. В процессе пропитки кремний проникает по капиллярному механизму вглубь пористой СЛС-заготовки. Затем Si взаимодействует со спеченным SiC каркасом образца и со свободным углеродом в поровых каналах, который был введен методом PIP. При кристаллизации кремния происходит объемное расширение, что приводит к выдавливанию остатков расплава из объема на поверхность образцов.



Рисунок 57 – Кубические СЛС-заготовки, прошедшие стадии пироуглеродного уплотнения и силицирования [160]

Дополнительно стоит отметить, что глубина проникновения расплава в объем ограничена наличием закрытой пористости, исходной величиной пор и реакционной способностью углерода. На рисунке 58 представлен излом образца, который демонстрирует незначительное проникновение расплава в объем образца на глубину, не превышающую 1-1,5 мм, которое, в данном случае, связано с большой долей закрытой пористости, вызванной избыточным (> 6) количеством циклов пироуглеродного уплотнения (пропитки-пиролиза). Это привело к чрезмерному насыщению образца углеродом, к уменьшению размера пор, а также закупориванию большинства поровых каналов, что сделало невозможным проникновение расплава кремния в глубь пористой СЛС-заготовки. Идентичный эффект наблюдается при постобработке образцов с высокой плотностью (близкой к 90%), поскольку диаметр и общая доля пор ограничивает проникновение расплава в объем и не обеспечивает сквозной пропитки как прекурсором, так и расплавом кремния.



Рисунок 58 – Поперечный излом образца с избыточным количеством циклов пироуглеродного уплотнения после силицирования [160]

Реакция взаимодействия с расплавом произошла лишь в приповерхностной зоне со всех сторон образца, поскольку вся внешняя поверхность контактировала с расплавом. Однако наблюдаемая картина ограниченной степени инфильтрации расплава кремния свидетельствует о том, что расплав проник в объем образца лишь в приповерхностной области равномерно по всему поперечному сечению образца. Исходя из описанного эффекта, наиболее оптимальным, как было установлено по результатам серии экспериментов, является уровень пористости исходной СЛС-заготовки от 40 до 60 %, а количество циклов пироуглеродного уплотнения не больше 5 [160].

#### 4.1.2 Пироуглеродное уплотнение и силицирование

Для проведения постобработки и оптимизации её параметров были отобраны образцы, изготовленные с идентичным набором режимов, но с различной высотой единичного слоя. Так, начальная плотность отобранных образцов, изготовленных с высотой слоя 50 мкм, находится в диапазоне 1,28-1,37 г/см<sup>3</sup>, а для образцов, изготовленных с высотой слоя 30 мкм, начальная плотность на 13-16 % выше и составляет 1,46-1,63 г/см<sup>3</sup>. Такая разница в начальной плотности свидетельствует о более плотной укладке слоя в меньшем по толщине слое и о минимизации температурного градиента на границе «спеченый слой-новый слой», что снижает отслоение и делает более плотным примыкание слоев за счет более полного спекания, в том числе у боковой поверхности.

Пористые кубические СЛС-заготовки были подвергнуты пироуглеродному уплотнению: вакуумной пропитке фурфурилидендиацетоном и карбонизации. Карбонизация представляет собой процесс термического разложения полимера (пиролиз), в результате которого образуется свободный углерод. После проведения каждого цикла пироуглеродного уплотнения все образцы повторно взвешивались для оценки их плотности.

В результате определения плотности были построены графики её изменения в зависимости от количества циклов пироуглеродного уплотнения (рис. 59). Графики приведены для образцов, которые отличаются по технологическому параметру изготовления – высоте единичного спекаемого слоя: а) толщина слоя 50 мкм (образцы 50-1...50-6); б) толщина слоя 30 мкм (образцы 30-1...30-6) [160].

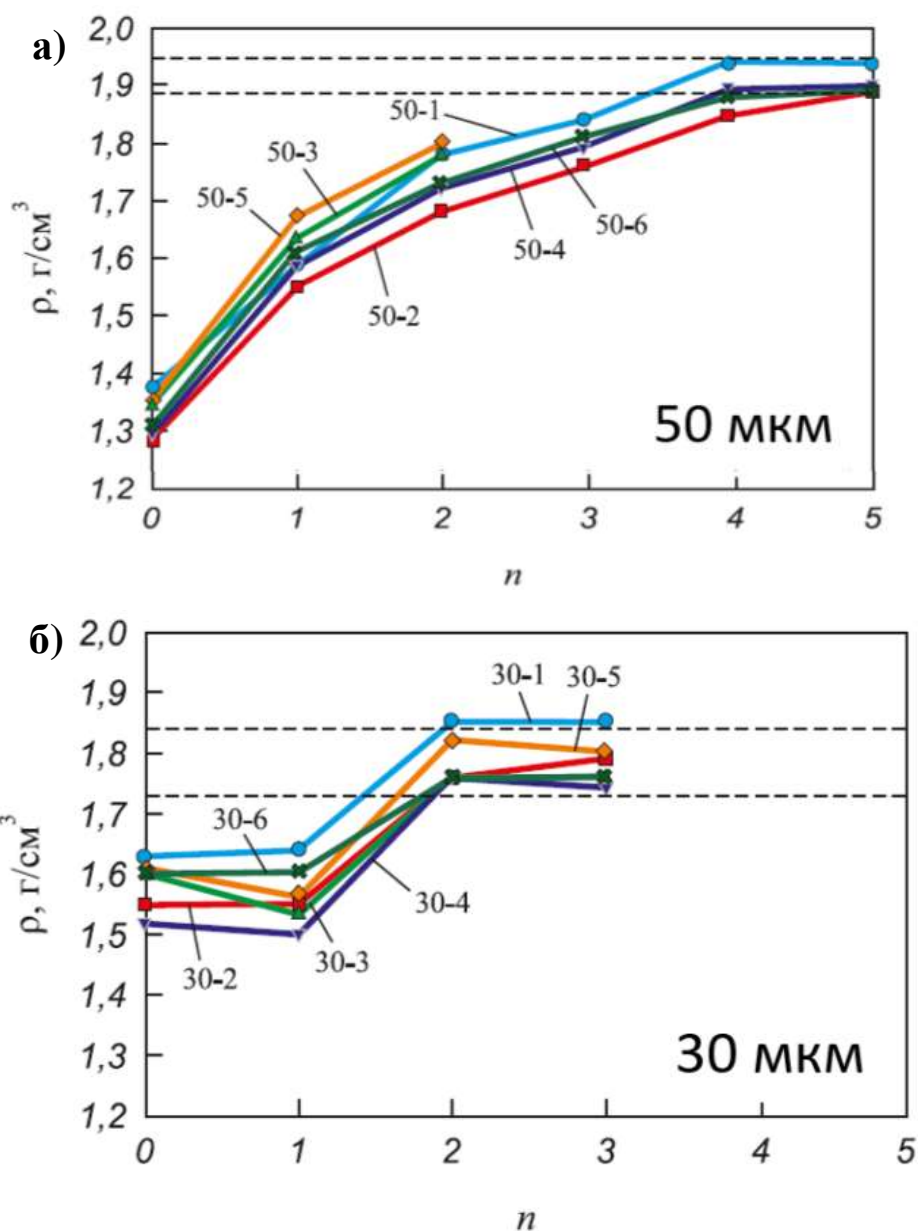


Рисунок 59 — Изменение плотности СЛС-заготовок от количества пропиток:  
а) толщина слоя 50 мкм; б) толщина слоя 30 мкм [160]

На графике (рис. 59 а) показано, что первичный прирост плотности на образцах «50 мкм» после 1 пропитки с 1,28-1,37 г/см<sup>3</sup> до 1,58-1,67 г/см<sup>3</sup>, составляет от 16-24%.

Далее плотность образцов «50 мкм» после 2-ой пропитки увеличилась до 1,68-1,80 г/см<sup>3</sup>, то есть выросла на 7-12 % по сравнению с плотностью после 1 цикла. Далее при прохождении последующих циклов пропитки и пиролиза наблюдается стабильный прирост плотности на 2-5 %.

Из графика (рис. 59 б) для образцов «30 мкм» можно отметить, что плотность после первой пропитки либо практически не возрастала, либо наблюдалось отрицательное изменение плотности, что находится в пределах погрешности измерения. В то же время после 2-ой пропитки плотность образцов «30 мкм» увеличилась до 1,76-1,85 г/см<sup>3</sup>, то есть выросла примерно на 11-16 % по сравнению с 1 циклом.

Заметный прирост массы у образцов «30 мкм» прекращается после 2 цикла PIP, а у образцов «50 мкм» после 4 цикла PIP, что свидетельствует о полном насыщении образцов. Таким образом, предел пироуглеродного уплотнения достигается за 4-5 циклов для образцов «50 мкм» и за 2-3 цикла для образцов «30 мкм». Исходя из разницы необходимого количества циклов до насыщения образцов, изготовленных с разной толщиной слоя, можно сделать вывод о разнице свободных объемов в этих образцах, то есть о разной исходной плотности образцов. Также небезоснователен вывод о влиянии высоты слоя при изготовлении на разницу в размерах пор и поровых каналов, которые могут влиять на пропускную способность и насыщение образцов при их пропитке. Плотность после последней пропитки для отобранных образцов «50 мкм» составляет 1,78-1,94 г/см<sup>3</sup>, а для образцов «30 мкм» составляет 1,59-1,85 г/см<sup>3</sup>.

Далее уплотнённые образцы пропитывались расплавом кремния – силицировались (LSI). На рисунках 60 а и 60 б приведены зависимости плотности образцов от количества пропиток для образцов «50 мкм» и зависимость плотности после силицирования (LSI) от плотности после последней пропитки, соответственно.

Из графика на рисунке 60 а следует, что конечная плотность линейно зависит от количества циклов «пропитка-пиролиз», а также то, что максимальная конечная плотность (до 3,05 г/см<sup>3</sup>) достигается при количестве циклов PIP равному 5. Это связано с тем, что при этом количестве циклов PIP обеспечивается оптимальное наполнение пористости пироуглеродом, который впоследствии реагирует с расплавом кремния, формируя максимально возможное количество вторичного карбида кремния, который имеет значения плотности выше, чем чистый кремний и чистый углерод.

Зависимость конечной плотности образцов после силицирования от плотности образцов после PIP, представленная на рисунке 60 б имеет линейный характер, что также дополняет и подтверждает верность выводов по рисунку 60 а. В свою очередь такая

зависимость дополнительно объясняется тем, что плотность исходного образца в виде СЛС-заготовки влияет на плотность после РИР, которая не может быть значительно увеличена при низкой исходной плотности. Таким образом, чем выше плотность исходной СЛС-заготовки, выше ее плотность после РИР, тем выше ее конечная плотность после силицирования, с учетом оптимального предела пироуглеродного насыщения – 2-3 цикла для образцов «30 мкм» и 4-5 циклов для образцов «50» мкм, во избежание перенасыщения [160].

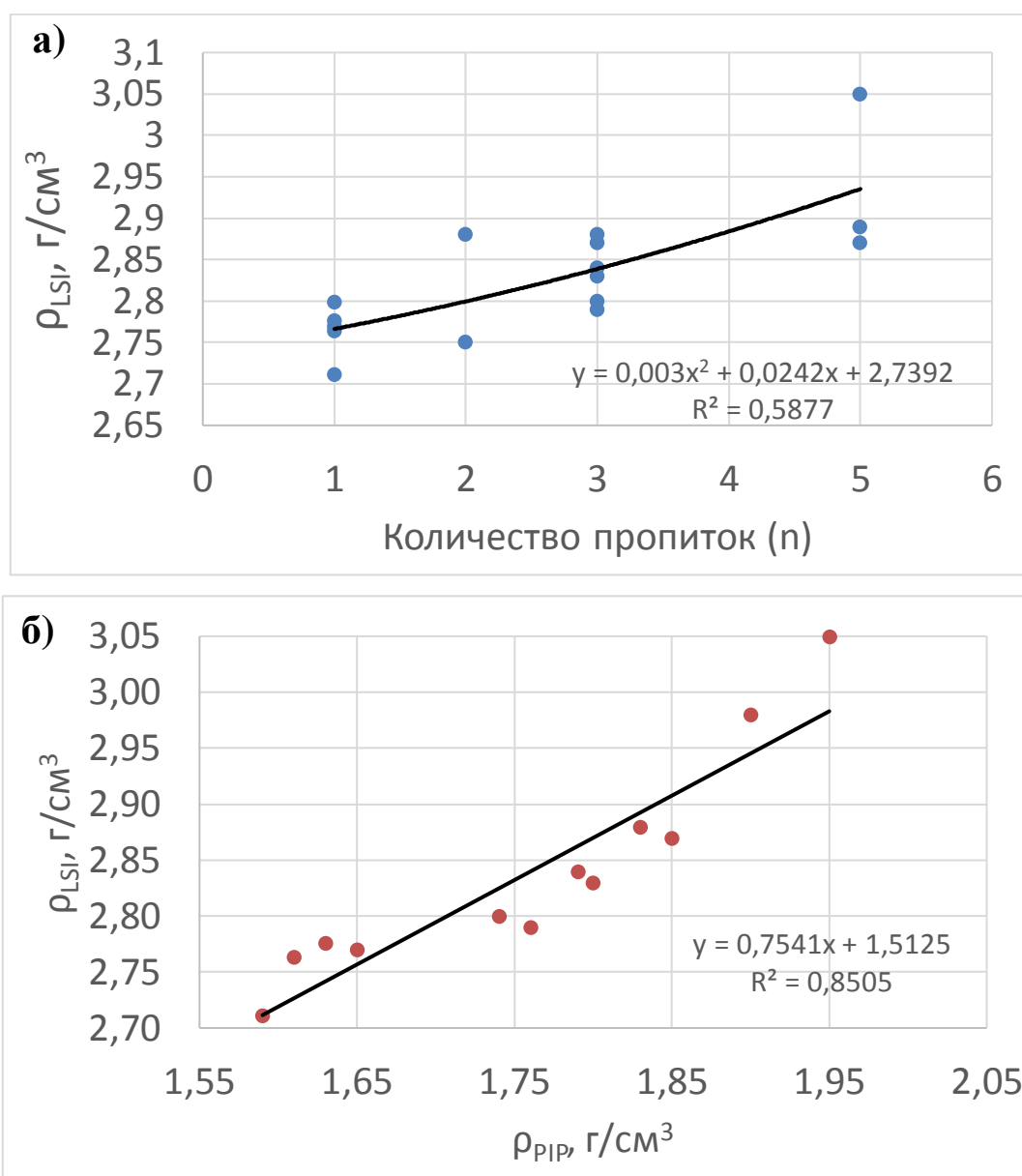


Рисунок 60 - Зависимость плотности образцов «30 мкм» после силицирования: а) от кол-ва предварительных пропиток; б) от плотности после последней пропитки [160]

Дополнительно было проведено силицирование СЛС-заготовок образцов без проведения PIP, после чего было выполнено сравнение плотности образцов изготовленных по одним одинаковым режимам СЛС и прошедших различную постобработку: «LSI» и «PIP+LSI» (рис. 61).

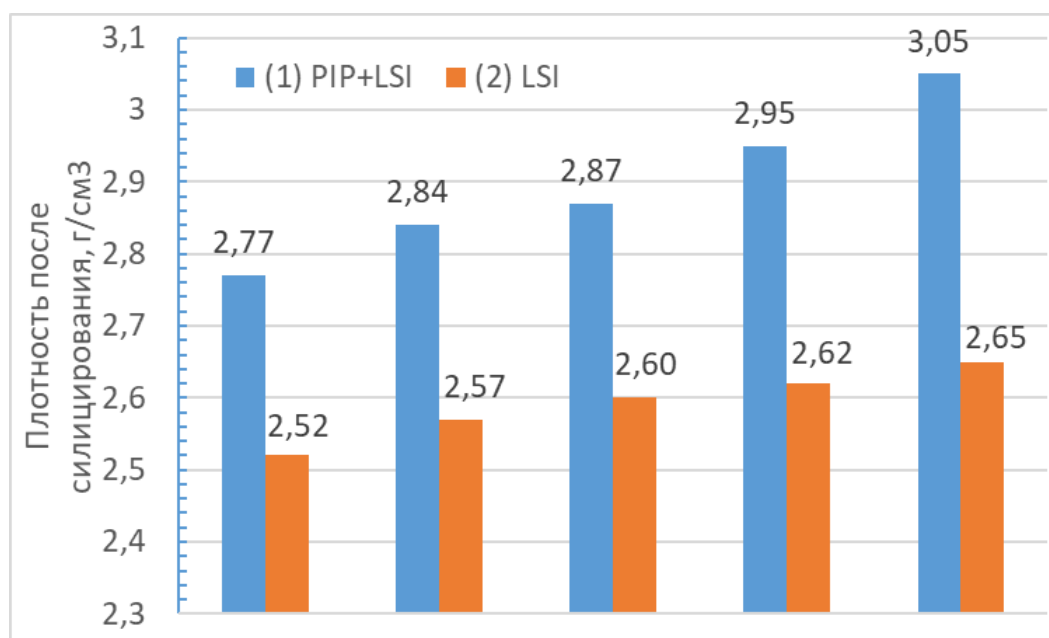


Рисунок 61 – Сравнительная столбчатая диаграмма плотности образцов «50 мкм», прошедших только стадию силицирования («LSI») и образцов после полного цикла уплотнения («PIP+LSI») [160]

По результатам анализа диаграммы (рис. 61) можно сделать вывод о том, что образцы после силицирования имеют плотность 2,52-2,65 г/см³, а образцы после полного цикла уплотнения показали значения плотности на уровне 2,77-3,05 г/см³. Средняя разница значений плотности образцов LSI и PIP+LSI составляет ~10 %.

#### 4.1.3 Микроструктурные исследования

Проведено металлографическое исследование структуры образцов после различных вариантов постобработки - (1) «PIP+LSI» и (2) «LSI» (рис. 62), изготовленных со слоем 50 мкм для определения особенностей распределения карбидокремниевой, кремниевой, углеродной фаз. Дополнительно выполнена томография с целью определения остаточной пористости.

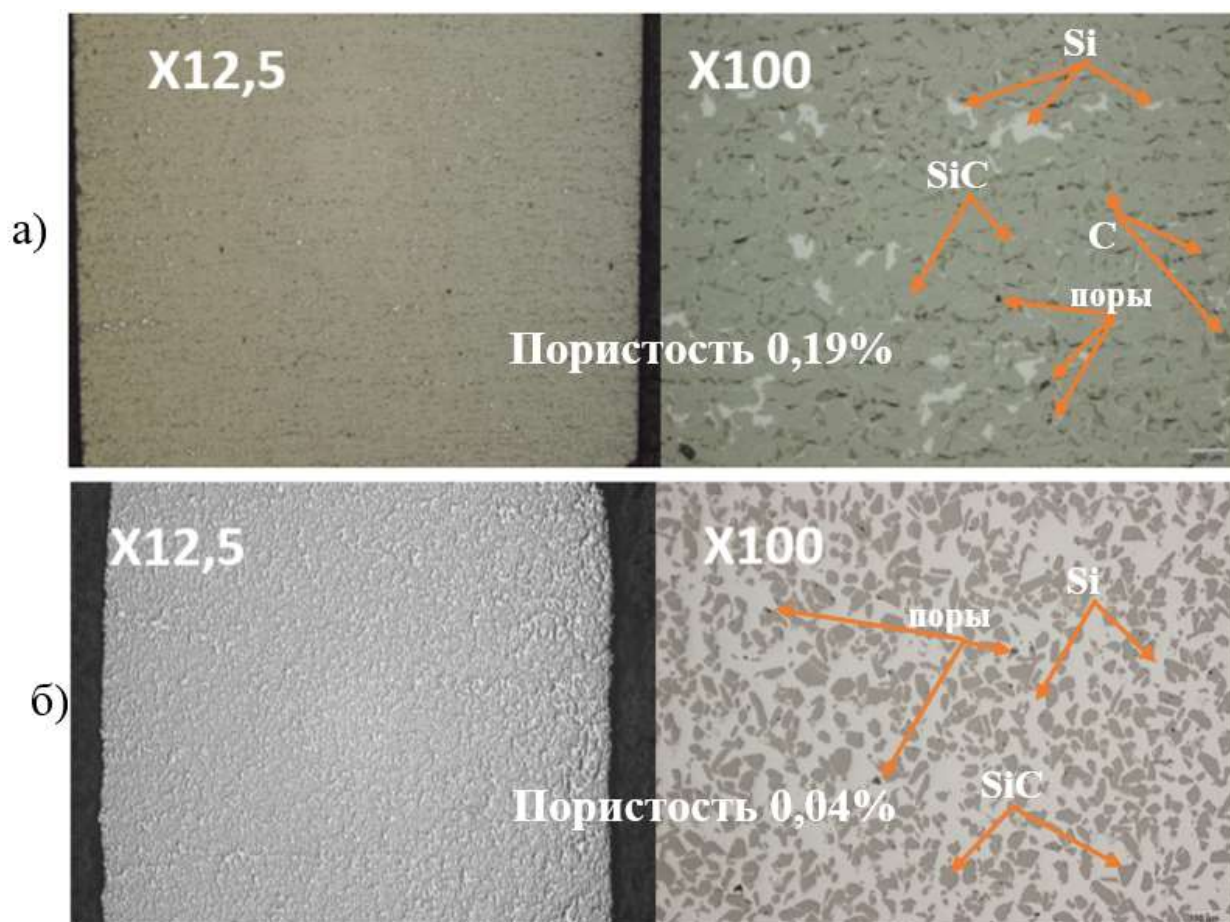


Рисунок 62 – Микроструктура поперечных сечений образцов 50 мкм: а – фотографии структуры образца «PIP+LSI» при увеличениях  $\times 12,5$  и  $\times 100$  изображение образца; б – фотографии структуры образца «LSI» при увеличениях  $\times 12,5$  и  $\times 100$  изображение образца [160]

На приведенных изображениях оптической микроскопии частицы исходного порошка SiC представлены неравноосными темно-серыми зернами, в том числе оскольчатой и игловидной формы, кремний представлен светло-серыми областями.

Частицы углерода выглядят более темными, по сравнению с SiC. Поры на изображениях имеют черный цвет. Вторичный карбид кремния имеет переходной оттенок между исходным SiC и кремнием, то есть более светлый оттенок, чем частицы исходного порошка и более темный, чем свободный кремний. Часть вторичного карбида кремния идентифицируется так же, как исходный SiC, что, может быть связано с превращением из бета-SiC в альфа-SiC, который имеет аналогичную исходному порошку морфологию.

Для образца «PIP+LSI» характерна полосчатая структура, создаваемая распределением неравноосных фаз углерода и кремния. Углерод и поры равномерно

распределены по сечению образца, кремний неравномерно. Относительно крупные включения кремния локализованы в местах скопления углерода. Отмечено начало взаимодействия кремния с углеродом с образованием по периметру включений вторичного карбида кремния (рис. 63). В образце присутствует как регулярная упорядоченная структура, состоящая из регулярных повторяющихся во всех направлениях «ячеек» ромбической формы в виде частиц порошка карбида кремния, иногда окруженных углеродом, так и разупорядоченной разориентированной структурой с более крупными зонами на месте бывших крупных пор, содержащими свободный углерод и кремний в значительном количестве, а также некоторое количество вторичного карбида кремния на границе их взаимодействия.

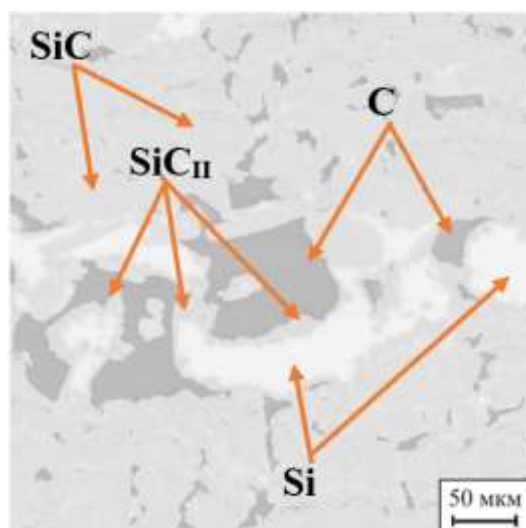


Рисунок 63 – Взаимодействие свободного кремния и углерода с образованием вторичного карбида кремния [160]

Включения углерода, разделенные прожилками кремния сосредоточены в периферийной части образца вблизи поверхности, что, связано с более значительным теплоотводом вблизи поверхности. По высоте образца присутствуют параллельные цепочки пористости со свободным углеродом, которые являются границей спеченных слоев, что находит отражение в измеренных значениях пористости по результатам томографии на уровне 0,19 %.

При рассмотрении образца «LSI» (рис. 62 б) можно сделать вывод о том, что микроструктура представляет равномерно распределённые зерна карбида кремния в кремниевой матрице. Кристаллы SiC имеют правильную, неравноосную форму со строго очерченными границами. Структура образца «LSI» плотная с единичными

порами, локализованными преимущественно в теле кремниевой фазы, о чем также свидетельствует результат оценки пористости при помощи томографии со значением 0,04 %.

Во всех образцах обнаружены углубления с острыми гранями правильной формы. Причиной появления данных углублений, вероятно, является выкрашивание порошковых частиц SiC в процессе приготовления металлографических шлифов.

В результате более детального изучения карбидокремниевой фазы в образце «PIP+LSI» (рис. 64), установлено наличие в отдельных зернах SiC мелкодисперсных округлых микрочастиц близких по составу к SiC и отдельных микрочастиц близких по составу к чистому углероду. Такая морфология поверхности бывшей порошковой частицы может говорить о том, что после проведения постобработки на поверхности бывших порошковых частиц SiC сохраняются сферические микрочастицы с кремниевой матрицей, наполненные нанодисперсными частицами карбида кремния и связываются с новой фазой образованной за счет постобработки.

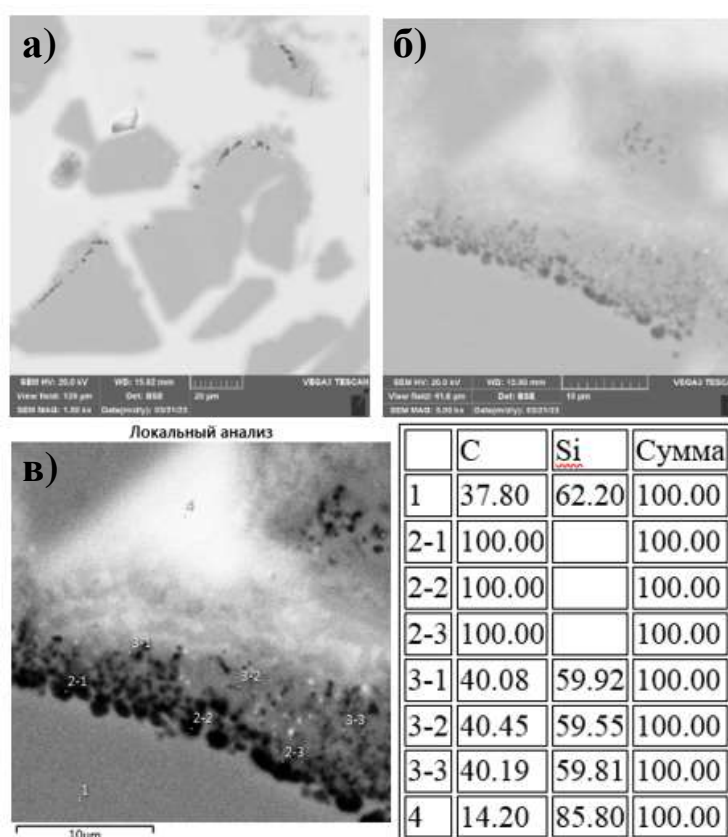


Рисунок 64 - Включения углеродной фазы в SiC фазе: а) – x1500; б) - x5000; в) - x5000, локальный анализ химического состава [160]

В таблице 21 представлено содержание карбидокремниевой фазы, свободного кремния и углерода в образцах «PIP+LSI» и «LSI».

Таблица 21 - Соотношение структурных составляющих в образцах «50 мкм» «PIP+LSI» и «LSI» [160]

Образец	Пористость (%)	Si (%)	C (%)	SiC (%)	Плотность, г/см <sup>3</sup>
СЛС-заготовка	13-40	11-32	0-3	65-89	1,28-2,79
PIP+LSI	<0,19	0-5	0-2	93-100	до 3,05
LSI	<0,04	11-35	-	65-89	до 2,65

При рассмотрении данных таблицы 21 можно сделать вывод, что образцы без предварительной PIP обработки имеют до 35 % меньше SiC фазы в составе, чем образцы после полного цикла постобработки («PIP+LSI»), что связано с отсутствием образования вторичного карбида кремния. Исходя из разницы SiC фазы в образцах «LSI» и «PIP+LSI», можно утверждать, что вторичная фаза SiC (SiC<sub>II</sub>) повышает общую долю SiC в образце с 65-89 % до 93-100 %. При этом, количественно пористость в случае образцов «LSI» ниже, что можно объяснить лучшим проникновением расплава кремния вглубь объема по капиллярному механизму из-за большей величины пор, а также отсутствия закупоривания поровых каналов углеродом. Также, исходя из приведенных изображений микроструктуры (рис. 62 а, рис. 63), дополнительная пористость в образцах «PIP+LSI» может быть связана с неполным смачиванием крупных по размеру фаз остаточного углерода в крупных порах по границам слоев и формированием пустот вблизи контакта с фазой свободного кремния, то есть зон пористости [160].

#### **Выводы по разделу 4.1**

1. Влияние количества циклов PIP на конечную плотность образцов «PIP+LSI» можно описать линейной зависимостью, что тем самым косвенно подтверждает высокую степень конверсии углерода во вторичный карбид кремния и наличие перспектив по улучшению качества материала. Прямым подтверждением преобразования пироуглерода и кремния в SiC<sub>II</sub> является количественный рентгенофазовый анализ, по результатам которого можно сделать вывод, что доля прироста вторичного карбида кремния составляет до 35 %.

2. Образцам «30 мкм» для достижения максимального уплотнения углеродом требовалось 2-3 пропитки. Напротив, для образцов «50 мкм» необходимо было

произвести 4-5 пропиток, что можно связать с разницей значений объемной пористости и также с разницей размеров поперечных сечений поровых каналов в исследованных образцах из-за разной высоты соя при изготовлении, что сказалось на способности к насыщению данных объемов при пропитке.

3. Максимальная плотность составила  $3,05 \text{ г/см}^3$ . Образцы, которые пропитывались один раз, показали наименьший результат ( $2,62\text{-}2,8 \text{ г/см}^3$ ) по конечной плотности после силицирования по сравнению с другими образцами из-за недостаточного формирования доли  $\text{SiC}_{II}$ .

4. Показано, что образцы, полученные методом СЛС, после постобработки в виде силицирования («LSI») без предварительной пропитки (PIP) имеют меньшую относительную плотность, чем с предварительной пропиткой («PIP+LSI»:  $2,52\text{-}2,65 \text{ г/см}^3$ ), но также и значительно меньшую пористость за счет большего диаметра поровых каналов и отсутствия эффекта их закупоривания за счет формирования вторичного карбида кремния, препятствующего инфильтрации расплава кремния.

## **4.2 Определение теплофизических и физико-механических свойств СЛС изделий из SiC после постобработки**

### **4.2.1 Определение теплофизических свойств**

#### **Температурный коэффициент линейного расширения**

Для оценки ТКЛР при помощи дилатометрического анализа из кубических образцов после «LSI» постобработки были вырезаны образцы в вертикальном и горизонтальном направлениях с целью оценки разности значений данного параметра по осям (рис. 65).



Рисунок 65 – Вырезанный образец для дилатометрии из кубического образца после постобработки в виде LSI

На рисунке 66 представлены полученные кривые зависимостей изменения длины образца ( $\Delta L$ ) от температуры. Тепловое расширение вертикальных и горизонтальных образцов демонстрирует сходную нелинейную тенденцию и возрастает во всем диапазоне температур, что характерно для большинства материалов.

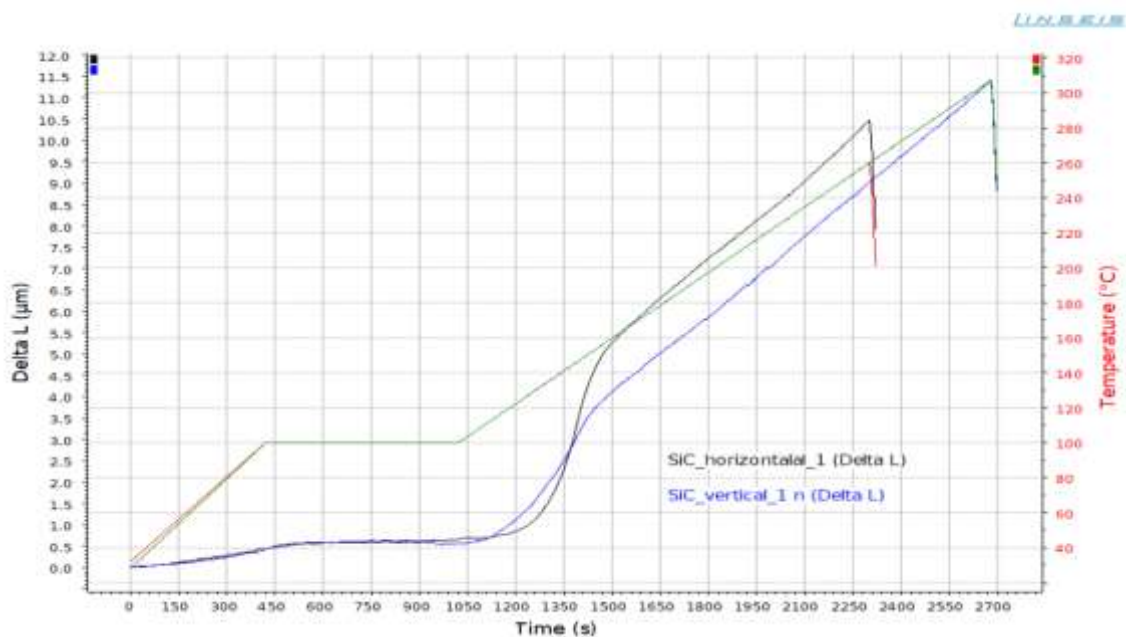


Рисунок 66– Дилатометрические кривые для горизонтального и вертикального образцов SiC относительно оси построения.

Значения ТКЛР для вертикального и горизонтального дилатометрических образцов составили  $3,4 \cdot 10^{-6}$  и  $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , соответственно, что соотносится с литературными источниками для карбида кремния. Одинаковый характер роста  $\Delta L$  и близкие значения параметра ТКЛР говорят об изотропности свойств получаемых образцов независимо от направления относительно оси изготовления, что является преимуществом данного способа получения изделий.

#### Стойкость к окислению

Характеристика стойкости к окислению также важна для оценки высокотемпературной стойкости материала при работе в атмосферных условиях без защитной атмосферы. Для этого образцы предварительно помещались в предварительно отожженные тигли, а затем в печь. После выдержки в печи измерялось изменение массы образцов (рис. 67).



Рисунок 67 – Образцы для определения стойкости к окислению после печи

По результатам измерений получены следующие графики зависимостей, приведенные на рисунке 68.

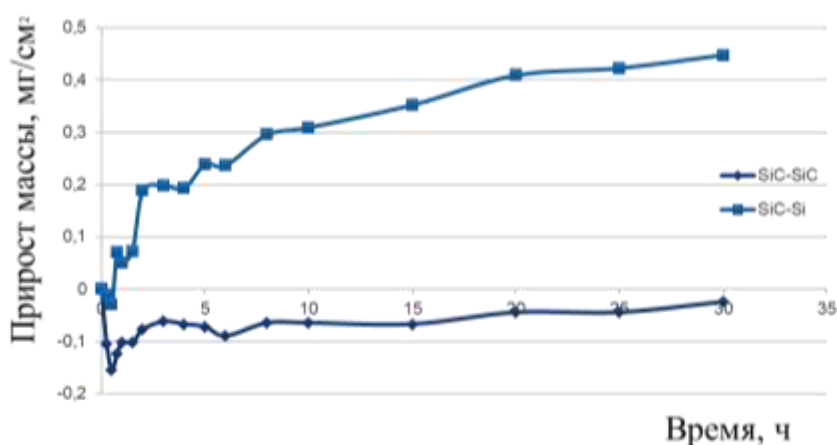


Рисунок 68 – Изменение массы образцов SiC-SiC после полного цикла постобработки («PIP+LSI») и образцов SiC-Si только после силицирования («LSI»)

Как видно из приведенного графика (рис. 68), образцы после различных видов постобработки значительно отличаются по характеру изменения масс. Образец SiC-Si после постобработки в виде силицирования «LSI» демонстрирует значительный прирост к начальной массе на уровне  $0,45 \text{ мг/см}^2$ , по сравнению с образцом SiC-SiC после пропитки и силицирования «PIP+LSI», показывающий отрицательные значения изменения массы на уровне до  $-0,15 \text{ мг/см}^2$  с постепенным увеличением во времени до  $-0,02 \text{ мг/см}^2$ .

Судя по характеру кривой SiC-Si, происходил постепенный прирост массы за счет окисления свободного кремния и формирования его оксидов с соответствующим увеличением массы. С другой стороны, образец SiC-SiC на начальном этапе показал

значительное снижение массы, что, вероятнее всего, связано с удалением остаточной влаги после гидростатического измерения плотности, а дальнейший прирост массы также характеризуется более медленным окислением свободного кремния на поверхности с формированием  $\text{SiO}_2$ , чем в случае с SiC-Si, из-за его значительно меньшего содержания.

### **Теплоемкость и теплопроводность**

Образцы для определения теплоемкости и теплопроводности были вырезаны методом электроэрозионной резки из кубических образцов после различной постобработки (рис. 69). По результатам определения теплофизических характеристик были получены зависимости и данные, представленные на рисунке 70 и в таблице 22.

При анализе результатов определения теплофизических характеристик СЛС - образцов SiC после различных видов постобработки можно отметить, что достигнутый уровень свойств сопоставим со значениями для изделий из SiC, полученных стандартными способами, а некоторые из них превосходит, что делает изделия из SiC, полученные методом СЛС, отличной альтернативой для использования в высокотемпературных областях техники. Также стоит отметить, что образец SiC-Si, с учетом большего содержания кремния в составе, имеет незначительно более низкие характеристики, в пределах  $10 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

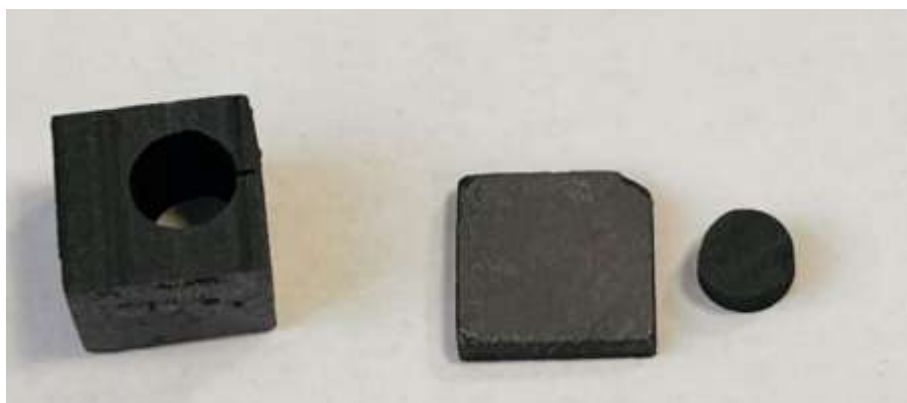


Рисунок 69 – Образцы на теплоемкость и теплопроводность изготовленные из кубического образца

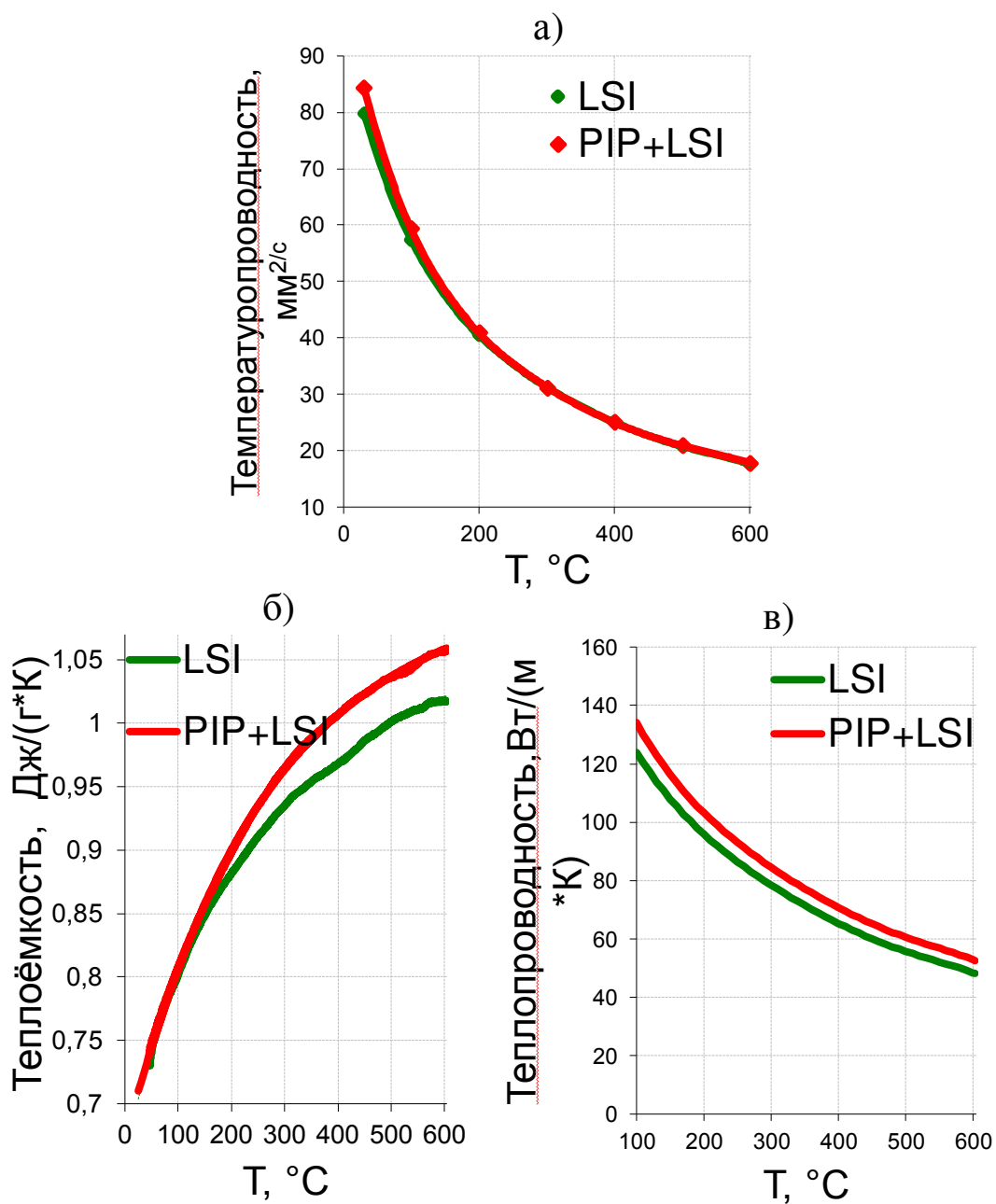


Рисунок 70 – Теплофизические характеристики СЛС-изделий SiC после постобработки: а) температуропроводность, б) теплоемкость, в) теплопроводность.

Таблица 22 – Теплофизические свойства СЛС SiC-изделий при 100 °С

Образец	Температуропроводность, $\text{mm}^2/\text{c}$	Теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{г}^*\text{К})$	Теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}^*\text{К})$
SiC-SiC	59,32	0,8081	134,13
SiC-Si	57,37	0,8016	123,86

#### 4.2.2 Определение физико-механических свойств

По результатам проведенных испытаний образцов в виде СЛС образцов после постобработки «PIP+LSI» на сжатие и трехточечный изгиб получены следующие зависимости, приведенные на рисунке 71.

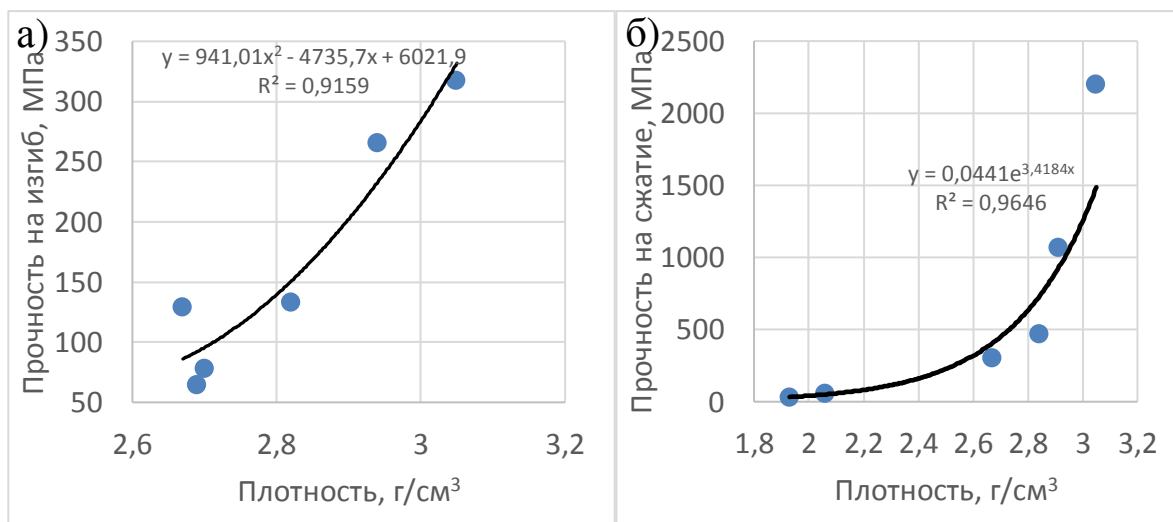


Рисунок 71 – Зависимости прочности на сжатие и изгиб от плотности образцов после постобработки «PIP+LSI»

Исходя из полученных зависимостей можно сделать вывод, что прочность находится в экспоненциальной зависимости от плотности, что соотносится с литературными данными [161], в которых приведены зависимости прочности от обратной для плотности величины – для пористости (рис. 72). Оранжевой пунктирной линией отмечен общий тренд изменения прочностных характеристик в зависимости от пористости.

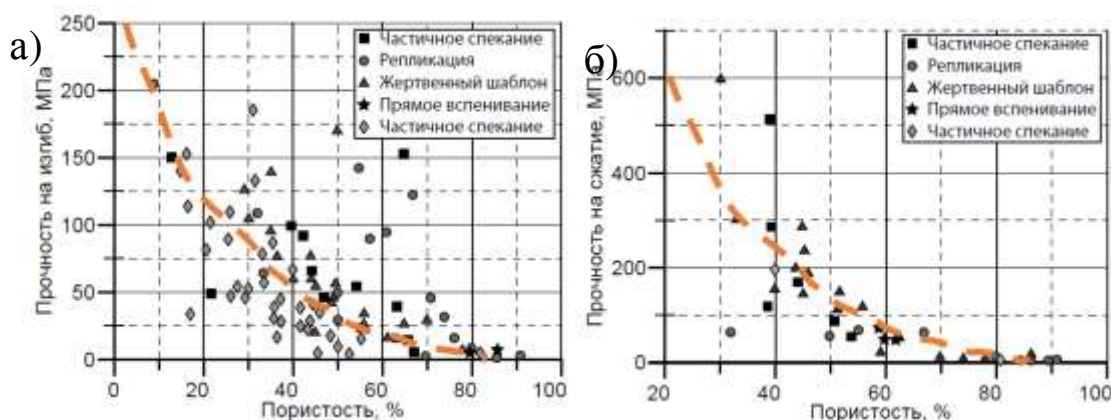


Рисунок 72 – Литературные данные по влиянию плотности изделий из SiC, изготовленных разными методами, на их прочность [161]

Дополнительно было проведено фрактографическое исследование поверхности изломов образцов после испытаний на трехточечный изгиб (рис. 73).

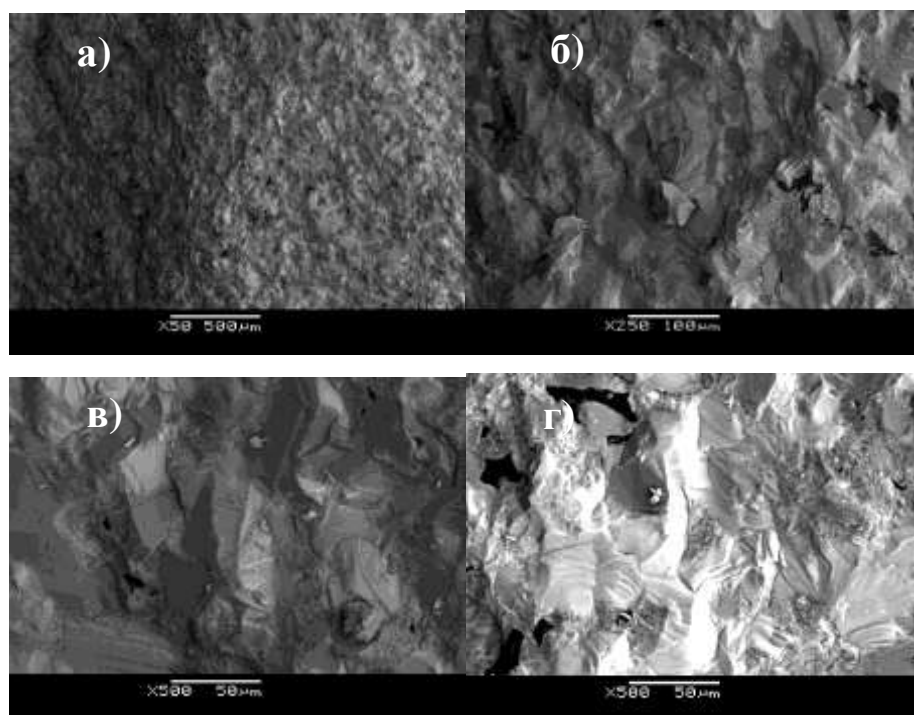


Рисунок 73 – Макроструктура излома образца на трехточечный изгиб

По результатам анализа поверхности излома можно отметить характерные области: незначительную пористость, выкрошенные зерна исходных частиц порошка в лунках поверхности, характерной геометрии исходных частиц порошка, новообразованный вторичный карбид кремния значительно меньшей дисперсности, по границам которого, преимущественно, и проходило разрушение «срезом». Также стоит отметить наличие характерных следов «среза» на части поверхностей исходных крупных частиц SiC, что говорит о смешанном механизме разрушения и о значительной прочности материала, сформированного по механизму реакционного спекания («PIP+LSI»), что обеспечивает формирование каркаса из вторичного карбида кремния в порах СЛС-заготовки, дополнительно связывающего и упрочняющего начальный пористый каркас заготовки детали.

#### 4.2.3 Томография

По результатам томографического анализа были получены 3D модели образцов (рис. 74) вырезанных из кубических образцов после постобработки разными способами

при помощи электроэрозионной резки. Образец SiC-SiC отличается худшим качеством поверхности из-за его низкой электропроводности, что приводило к трудностям при электроэрозионной вырезке.

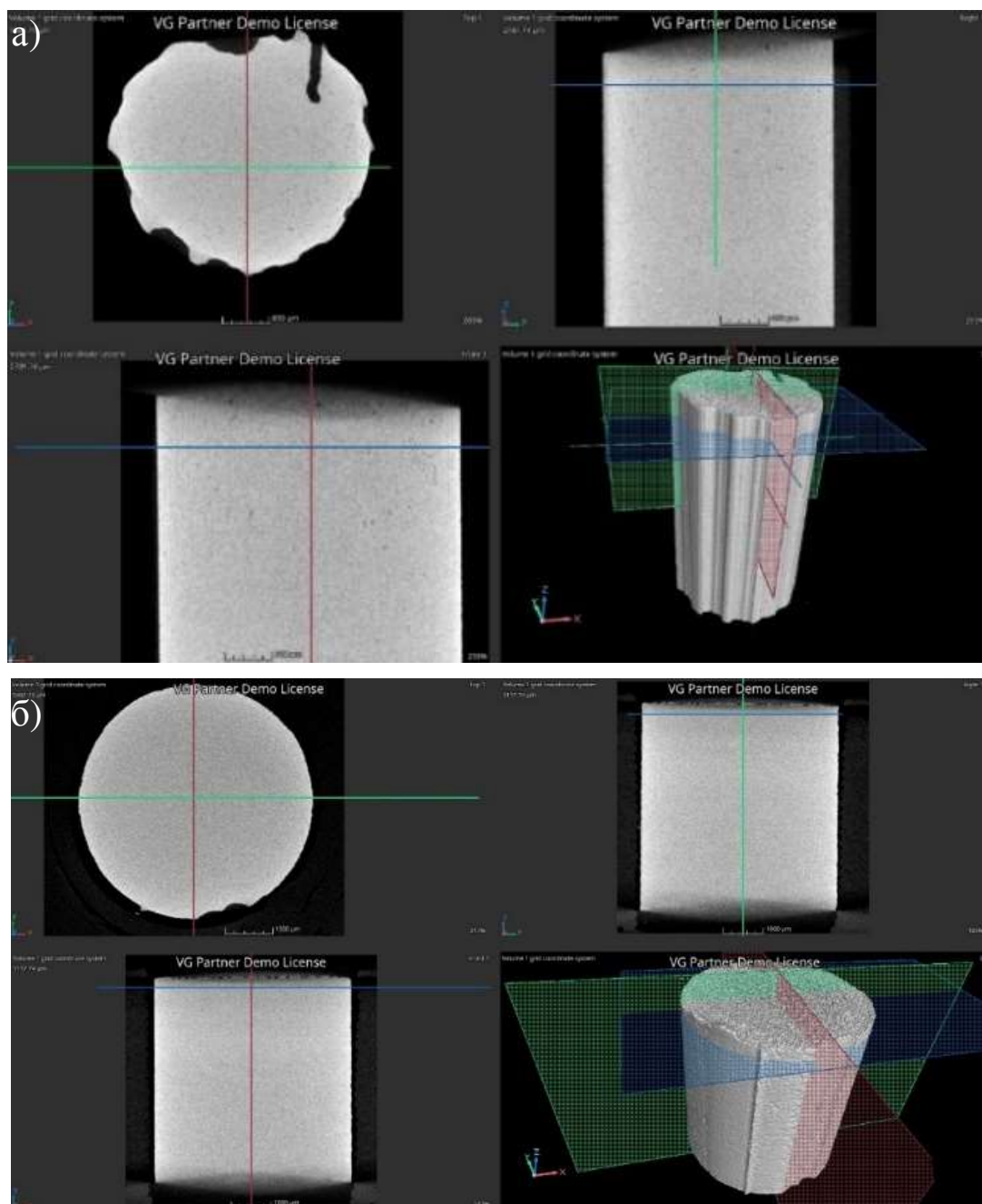


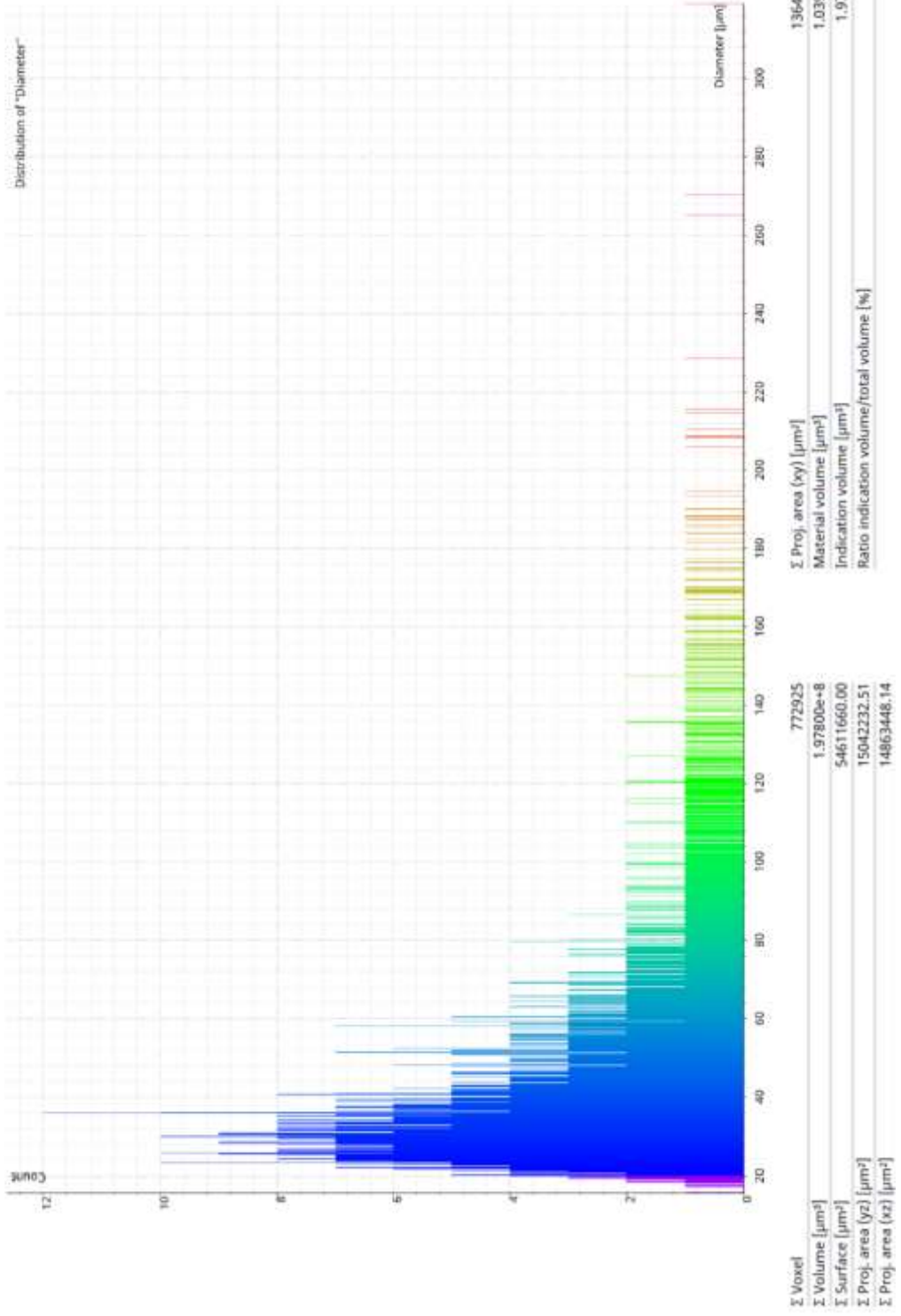
Рисунок 74 –3D модели образцов SiC-SiC («PIP+LSI») и SiC-Si («LSI»)

Далее была проведена статистическая обработка изображений сечений образцов с построением зависимостей количественного распределения пор по размерам в мкм, а также с вычислением объемной доли пористости в % (рис. 75).

a)

Project name: D:\Projects\Ivanov\Ceramic\_11\_04\Long\FdkRecon-ushort-800x800x1300.vgl  
 Scene path: Region 1 > Porosity\Inclusion analysis (VGEasyPore) > Analysis 1  
 Section: Statistics

Date: 4/23/25 8:04 PM  
 Serial number:  
 Object evaluation state: No tolerance  
 Scene evaluation state: No tolerance



б)

Date: 4/23/25 8:12  
 Serial number:  
 Object evaluation state: No tolera  
 Scene evaluation state: No tolera

Project name: D:\Projects\Ivanov\Ceramic\_11\_04\Short\FdkRecon-ushort-900x900x900.vgl  
 Scene path: Region 1 > Porosity/Inclusion analysis (VGEasyPore) > Analysis 3  
 Section: Statistics

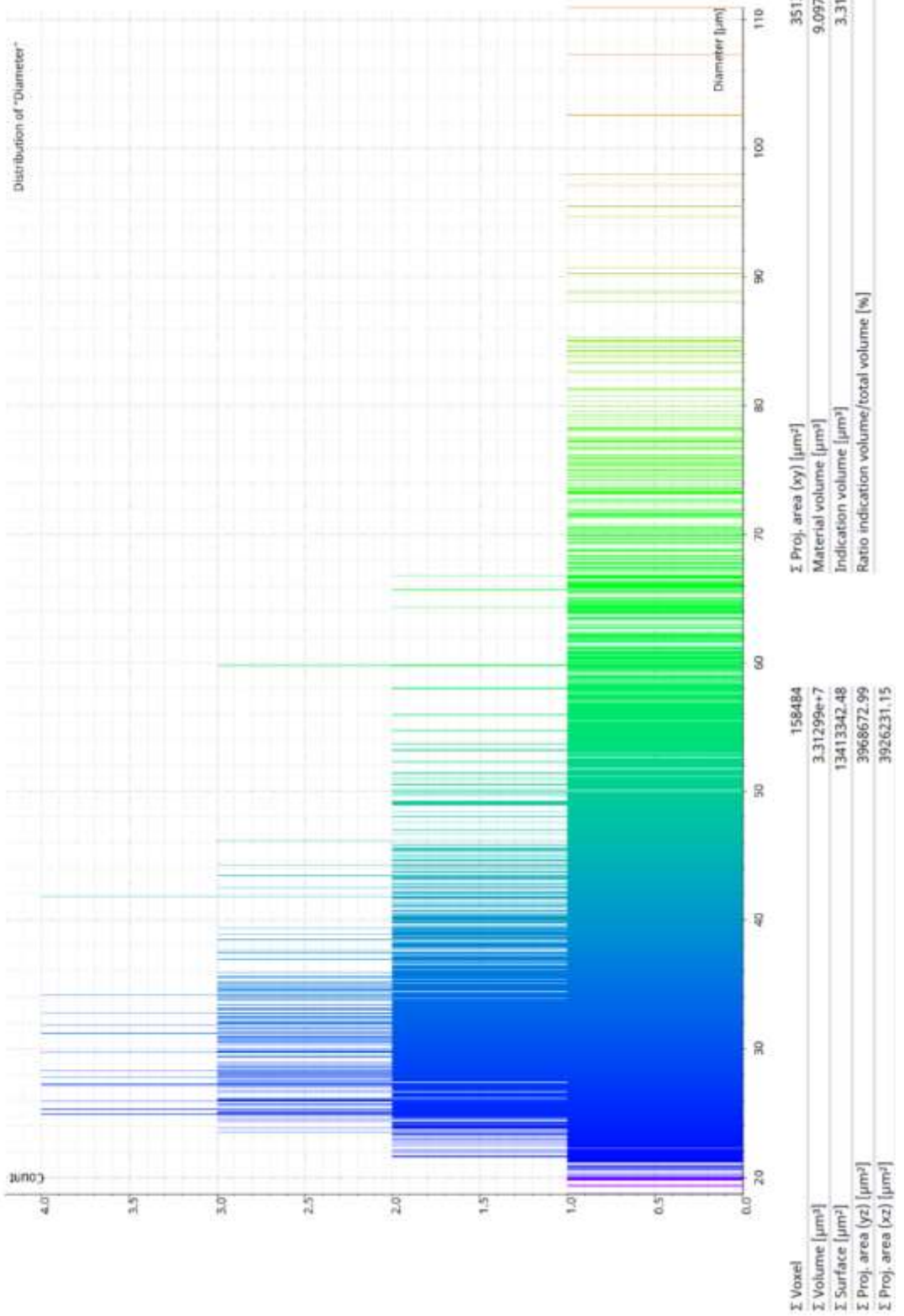


Рисунок 75 – Количественное распределение пор по размеру и объемная доля: а) SiC-SiC, б) SiC-Si.

Исходя из анализа рисунков 74 и 75 можно сделать вывод о том, что наибольшее количество пор сосредоточено у нижней части образца близкой к поддерживающим структурам, что может говорить о наследственном характере таких дефектов из зоны перехода между «поддержками» и «телом» изделия. Также стоит отметить что диаметр пор с наибольшей долей в образцах совпадает после различных постобработок и имеет значение порядка 30 мкм, что говорит о том, что этот размер характеризует основной диаметр порового канала после СЛС. С другой стороны, в образце «LSI» максимальный диаметр пор меньше, чем в образце «PIP+LSI», что свидетельствует о наличии дефектов большего, чем поровый канал диаметра, в исходной СЛС-заготовке и о закрытой пористости, сформированной при постобработке.

По результатам количественного анализа объемная пористость в образце SiC-SiC составила 0,19 %, а в образце SiC-Si составила 0,04 %, что является довольно высокими показателями для данного класса материалов.

#### **Выводы по разделу 4.2**

В процессе разработки технологии СЛС и постобработки изделий из SiC были изготовлены и исследованы как лабораторные образцы, так и целевые тонкостенные сложнопрофильные изделия, в том числе крупногабаритные (до 950 мм) вместе с образцами-свидетелями для испытаний. Таким образом, в результате работы по разработке технологии селективного лазерного спекания сложнопрофильных и тонкостенных изделий из карбида кремния были изготовлены макеты целевых изделий, в том числе с помощью ОО установки СЛС были выполнены НИР в 2022 г. и 2024 г., разработаны технологические инструкции, зарегистрировано ноу-хау, а также получен акт о внедрении. Все разработанные документы, приведены в Приложениях А-Г. Фрагмент целевого изделия оптического назначения с ребрами охлаждения до и после проведения постобработки изображен на рисунке 76. По результатам испытаний получен следующий комплекс свойств (табл. 23).

Таблица 23 – Свойства образцов «PIP+LSI» и «LSI».

Образец	Поры (%)	Si (%)	C (%)	SiC (%)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(м*К)	ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> К	Прочность на изгиб, МПа	Прочность на сжатие, МПа
СЛС-заготовка	13-40	11-32	0-3	65-89	1,28-2,79	-	-	0,3	-
PIP+LSI	<0,19	0-3	0-2	93-100	до 3,05	134	3,4-3,7	320-360	2000-2200
LSI	<0,04	11-35	-	65-89	до 2,65	124	-	-	-
Традиционные методы горячего прессования	<1	-	-	100	2,8-3,18	70-160	3,6-5,12	>100	>1000

Исходя из анализа данных испытаний сводной сравнительной таблицы 23 можно сделать следующие вывод о достигнутом для СЛС-изделий сопоставимом уровне свойств с уровнем свойств изделий, полученных по стандартным технологиям.

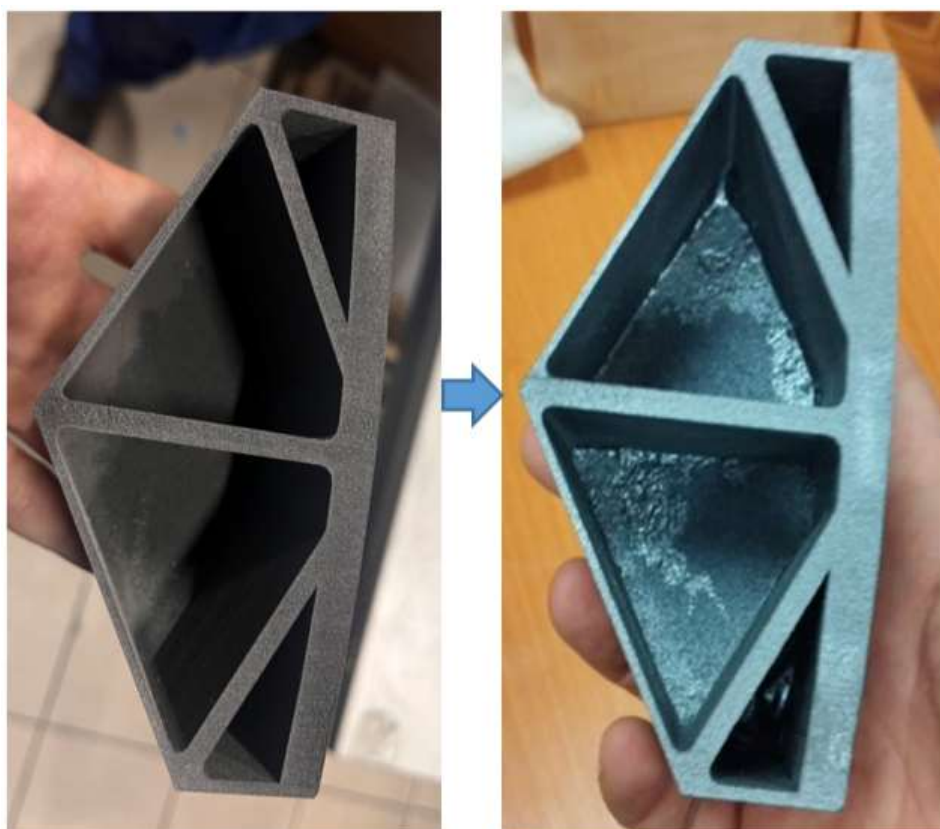


Рисунок 76 – Фрагмент целевого изделия оптического назначения с ребрами охлаждения, изготовленного из SiC с помощью технологии СЛС: до и после проведения постобработки

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлен механизм селективного лазерного спекания порошка карбида кремния, заключающийся в увеличении межчастичных контактов за счет диссоциации SiC в поверхностном слое порошковых частиц, образования кремниевого расплава и последующей кристаллизации на их поверхности двухслойной структуры, толщина которой линейно зависит от плотности энергии лазерного излучения в интервале  $E = 60 - 150 \text{ Дж/мм}^3$ . Поверхностный слой толщиной до 1 мкм состоит из кристаллической матрицы кремния, армированной нанозернами SiC (40-60 нм), а подслоя (3-5 мкм) состоит из аморфного и кристаллического кремния с частицами графитизированного углерода (0,3 - 0,8 мкм).

2. Методом рентгенофазового анализа показано, что в процессе СЛС в диапазоне плотности энергии от 50 до 400 Дж/мм<sup>3</sup> происходит термическое разложение порошковых частиц SiC с формированием свободного кремния (11–32 %), углерода (до 3 %) и SiC (65–89 %). Содержание свободного углерода и кремния обратно пропорционально плотности мощности лазерного излучения.

3. Определены оптимальные параметры селективного лазерного спекания (плотность энергии 80–100 Дж/мм<sup>3</sup>, шаг сканирования 60 мкм, высота слоя 30 мкм), позволяющие получать СЛС-заготовки изделий до 87 %. Изменение шага сканирования в сторону увеличения позволяет изготавливать изделия с управляемой плотностью от 40 до 87 %.

4. Установлено, что свободный углерод, формируемый в результате термической диссоциации SiC в поверхностном слое порошковых частиц в процессе СЛС, участвует в образовании вторичного карбида кремния (SiC<sub>II</sub>) на этапе силицирования совместно с пироуглеродом повышая общую долю карбида кремния до 35%.

5. Разработанные режимы для постобработки в виде пироуглеродного уплотнения и силицирования, обеспечивают получение изделий из SiC сложной формы с плотностью до 3,05 г/см<sup>3</sup>, пористостью до 0,2 %, отсутствием трещин и теплопроводностью 135 Вт/(м·К). Для образцов с высотой слоя 50 мкм требуется 4 цикла пироуглеродного уплотнения, а для высоты 30 мкм достаточно 2 циклов. Теплофизические свойства полученных изделий сопоставимы по уровню со свойствами изделий, полученных по стандартным технологиям.

6. Разработанная технология и аддитивная установка для селективного лазерного спекания SiC внедрены в производственный процесс АО «НИИ НПО «ЛУЧ» (ГК «Росатом») для изготовления сложнопрофильных оптических элементов, что подтверждено свидетельством о «ноу-хау» и техническим актом о внедрении.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Методы аддитивных технологий для изготовления изделий из карбида кремния. Часть 1 / Б. Б. Бубненко, А. С. Жармухамбетов, И. А. Иванов // Тяжелое машиностроение. – 2024. – № 10. – С. 2-9. – EDN NWLVCA.
2. Методы аддитивных технологий для изготовления изделий из карбида кремния. Часть 2 / Б. Б. Бубненко, А. С. Жармухамбетов, И. А. Иванов // Тяжелое машиностроение. – 2024. – № 11-12. – С. 2-11. – EDN ACWWNT.
3. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. Москва: Металлургия, 1977. 215 с.
4. Samsonov G.V. II. The Nature of the Chemical Bond in Borides / G.V. Samsonov, B.A. Kovenskaya // Boron and Refractory Borides. – Berlin: Springer. – 1977. – P. 19-30.
5. A. Majid. A perspective on non-stoichiometry in silicon carbide, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 2, 2018, P. 1277-1283, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.165>.
6. M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, O. Andreyev. Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric b-SiC, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 1466–1470.
7. Cheng C., Wu C., Lin Yung, Yan W., Shih M., Chang J., Wu C., Lee C., Lin G. Strong optical nonlinearity of the nonstoichiometric silicon carbide, (2015). *Journal of Materials Chemistry C*. 3. 10164-10176. DOI 10.1039/C5TC01791B.
8. Choi, I., Jeong, H., Shin, H. et al. Laser-induced phase separation of silicon carbide. *Nat Commun* 7, 13562. (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms13562>
9. Shu, T., Liu, F., Chen, S. et al. Origins of Ultrafast Pulse Laser-Induced Nano Straight Lines with Potential Applications in Detecting Subsurface Defects in Silicon Carbide Wafers. *Nanomanuf Metrol* 5, 167–178 (2022). <https://doi.org/10.1007/s41871-022-00133-x>
10. Özel T., Thepsonthi T., Amarasinghe V., Celler G. Nanosecond Pulsed Laser Processing of Ion Implanted Single Crystal Silicon Carbide Thin Layers. *Physics Procedia*. 2014. 933-943. DOI 10.1016/j.phpro.2014.08.113.
11. D. Perez, L. J. Lewis, Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses, *Phys. Rev.* Vol. 67, Iss. 18, (2003), P. 184102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.184102>
12. G. Lin, T. Lo, L. Tsai, Y. Pai, C. Cheng, C. Wu, P. Wang. Finite Silicon Atom Diffusion Induced Size Limitation on Self-Assembled Silicon Quantum Dots in Silicon-Rich Silicon Carbide. 2012. *Journal of The Electrochemical Society*. 159(2) K35-41. DOI 10.1149/2.014202jes.

13. Cheng C., Tsai L., Lin G. All silicon carbide based p-i-n photovoltaic solar cells with conversion efficiency enhanced by detuning the composition ratio of i-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> layer. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 1343-1345. (2013). DOI 10.1109/PVSC.2013.6744391.
14. Kechouane M. Si-rich a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films by d.c. magnetron co-sputtering of silicon and silicon carbide: Structural and optical properties. Applied Surface Science. 2013; doi:10.1016/J.APSUSC.2012.10.129.
15. Noura D. Alkhaldi, Sajib K. Barman, Muhammad N. Huda. Crystal structures and the electronic properties of silicon-rich silicon carbide materials by first principle calculations. Heliyon 5 (2019) e02908. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02908>
16. Matovic B. Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the. Advanced Ceramics. In: Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties / B. Matovic', T. Yano. – Academic Press: Elsevier Inc., 2013. – 225 p.
17. Olesinski, R.W. The C– Si (carbon-silicon) system / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of alloy phase diagrams. – 1984. – V. 5. – №. 5. – P. 486-489.
18. Dietzel, A. Thermodynamische, röntgenographische, ultrarotspektroskopische und chemische Untersuchungen an technischem Siliziumkarbid / A. Dietzel, H. Jagodzinski, H. Scholz // Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1960. – T. 37. – P. 524-537.
19. Eswar Prasad, K. Hardness and mechanical anisotropy of hexagonal SiC single crystal polytypes / K. Eswar Prasad, K. T. Ramesh // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 770. – P. 158-165. – DOI 10.1016/j.jallcom.2018.08.102. – EDN YKFXFZ.
20. Effects of thermal, elastic, and surface properties on the stability of SiC polytypes / S. Ramakers, A. Maruszczyk, M. Amsler [et al.] // Physical Review B. – 2022. – Vol. 106, No. 7. – P. 075201. – DOI 10.1103/physrevb.106.075201. – EDN MWXDDH.
21. Enhancing electrical conductivity in zirconium-doped SiC ceramics through synergistic effects of crystal structure and free carbon control / J. Jiang, S. Ying, Ch. Wu, Ch. Yang // RSC Advances. – 2024. – Vol. 14, No. 46. – P. 34328-34337. – DOI 10.1039/d4ra06633b. – EDN WWFQSM.
22. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения [Текст] /Т.В. Андреев, Т.С. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Г.Н. Макаренко // М.:Металлургия, - 1985. – 224 с.
23. Н.Н. Kim, C.G. Kang, Study of the microstructure and mechanical properties of Al6061 aluminum alloys rheo-forged by vacuum pump, Materials Science and Engineering: A, Volume

497, Issues 1–2, 2008, Pages 309-321, ISSN 0921-5093,  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.07.007>.

24. Wan, L., Huang, Y. Friction welding of AA6061 to AISI 316L steel: characteristic analysis and novel design equipment. *Int J Adv Manuf Technol* 95, 4117–4128 (2018).  
<https://doi.org/10.1007/s00170-017-1505-5>

25. Ильющенко А. Ф., Витко Ж. А., Осипов В. А., Мадарин А. В., Бабура Д. В. Пайка изделий сложной формы из реакционно-спечённой карбидокремниевой керамики: влияние состава припоя и температурно-временных параметров пайки на прочность паяного шва, исследование структуры / Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси, Минск, 09–11 сентября 2020 года. – Минск: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука", 2020. – С. 363-369. – EDN ZFRKVK.

26. Silicon Carbide Inverter for Off-Road Heavy-Duty Applications: The importance of thermal and thermomechanical design in power electronics packaging / B. Singh, E. Cousineau, P. Paret [et al.] // *IEEE Electrification Magazine*. – 2023. – Vol. 11, No. 3. – P. 54-62. – DOI 10.1109/mele.2023.3291255. – EDN VZWSPZ.

27. Locatelli, M. L. Silicon Carbide Applications in Power Electronics / M. L. Locatelli, D. Planson // *Power Electronics Semiconductor Devices*, 2010. – P. 185-265. – DOI 10.1002/9780470611494.ch4. – EDN SSBFRP.

28. Wellmann, P. J. Power Electronic Semiconductor Materials for Automotive and Energy Saving Applications – SiC, GaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Diamond / P. J. Wellmann // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2017. – Vol. 643, No. 21. – P. 1312-1322. – DOI 10.1002/zaac.201700270. – EDN YINVUA.

29. Optoelectronic devices based on the integration of halide perovskites with silicon-based materials / J. Liu, J. Qu, J. Song, T. Kirchartz // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9, No. 37. – P. 20919-20940. – DOI 10.1039/d1ta04527j. – EDN CWBGLA.

30. A Comprehensive Review of Recent Progress, Prospect and Challenges of Silicon Carbide and its Applications / P. E, P. K. B, Ch. B [et al.] // *Silicon*. – 2022. – Vol. 14, No. 18. – P. 12887-12900. – DOI 10.1007/s12633-022-01998-9. – EDN OFIQRO.

31. Xu, M., Girish, Y. R., Rakesh, K. P., Wu, P., Manukumar, H. M., Byrappa, S. M., ... Byrappa. (2021). Recent advances and challenges in silicon carbide (SiC) ceramic

nanoarchitectures and their applications. *Materials Today Communications*, 28, 102533. doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102533

32. Ю.Е. Лебедева, Н.Е. Щеголева, А.С. Чайникова, В.А. Воронов, А.А. Шавнев | Получение прототипа неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из керамического композиционного материала / Ю. Е. Лебедева, Н. Е. Щеголева, А. С. Чайникова [и др.] // Труды ВИАМ. – 2020. – № 3(87). – С. 58-65. – DOI 10.18577/2307-6046-2020-0-3-58-65. – EDN HEQJHJ.

33. Высокотеплопроводная карбидокремниевая керамика для крупногабаритной космической оптики П. С. Гринчук, Х. Абухимд, А. В. Акулич, М. В. Кияшко, Д. В. Соловей, М. О. Степкин, В. В. Торопов, М. Д. Шашков, А. А. Хорт, М. Ю. Лях <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-223-234>

34. Усовершенствование технологии изготовления крупногабаритных заготовок зеркал из карбида кремния / Ю. П. Химич, В. Д. Стариченкова, Д. Б. Никитин, И. В. Малышев // Оптический журнал. – 2018. – Т. 85, № 6. – С. 39-41. – DOI 10.17586/1023-5086-2018-85-06-39-41. – EDN XZDNDN.

35. Патент на полезную модель № 167669 U1 Российская Федерация, МПК А61F 2/28. Имплантат для хирургического замещения костных дефектов : № 2016122553 : заявл. 07.06.2016 : опубл. 10.01.2017 / С. К. Гордеев, О. В. Барзинский, С. Б. Корчагина. – EDN UMYRYK.

36. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.

37. Патент 492767, США. Production of artificial crystalline carbonaceous material. Заявка: 432,482, 10.03.1892, Опубл.: 28.02.1893 / G. Acheson. – 4 с.

38. Гаршин А.П. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства: Учеб. Пособие / А.П. Гаршин, С.М. Федотова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 1010 с.

39. Chaira D., Mishra B.K., Sangal S., (2007), Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill, *Materials Science and Engineering A*, 460–461, pp: 111–120

40. Varma A. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications / A. Varma // *Advances in chemical engineering*. Academic Press. – 1998. – V. 24. – P. 79-226.

41. Rodeghiero, E.D. Sol–gel synthesis of ceramic matrix composites / E.D. Rodeghiero, E.P. Giannelis // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – V. 244. – №. 1. – P. 11-21. 28.
42. Klein, L.C. Kinetics of the sol/gel transition / L.C. Klein, G.J. Garvey // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1980. – V. 38. – P. 45-50. 30.
43. Shur Ed.M. SiC Materials and Devices / Ed.M. Shur, S. Rumyantsev, M. Levinstein – V. 1. – Singapore: World Scientific, 2007. – 334 p.
44. Minato, K. Chemical vapor deposition of silicon carbide for coated fuel particles / K. Minato, K. Fukuda // *Journal of Nuclear Materials*. – 1987. – V. 149. – №. 2. – P. 233-246.
45. Kavecký, Š. Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system / Š. Kavecký, B. Janeková, J. Madejová, P. Šajgalík // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – V. 20. – №. 12. – P. 1939-1946.
46. Yiyuan Wang, Shun Dong, Xiutao Li, Changqing Hong, Xinghong Zhang, Synthesis, properties, and multifarious applications of SiC nanoparticles: A review, *Ceramics International*, Volume 48, Issue 7, 2022, Pages 8882-8913, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.208>.
47. Surface morphology of  $\alpha$ -SiC coatings deposited by RF magnetron sputtering / H. Tang, S. Tan, Z. Huang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 197, No. 2-3. – P. 161-167. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2004.11.036. – EDN KJLMKH.
48. Paneerselvam, E., Lakshmi Narayanan, V.K., Vasa, N.J. et al. Laser Assisted Doping of Silicon Carbide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *J. Electron. Mater.* 48, 3468–3478 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07097-7>
49. Laser Assisted Doping of Silicon Carbide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition / E. Paneerselvam, V. K. Lakshmi Narayanan, N. J. Vasa [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 48, No. 6. – P. 3468-3478. – DOI 10.1007/s11664-019-07097-7. – EDN JVOTAC.
50. Giuseppe Magnani, Giancarlo Beltrami, Gian Loris Minocari, Luigi Pilotti, Pressureless sintering and properties of  $\alpha$ SiC–B<sub>4</sub>C composite, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, Issue 5, 2001, Pages 633-638, ISSN 0955-2219, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00244-2).
51. P. Šajgalík, J. Sedláček, Z. Lenčes, J. Dusza, H.-T. Lin, Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics—A material with exceptional mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 36, Issue 6, 2016, Pages 1333-1341, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.013>.

52. Daniel J. Magagnosc, Brian E. Schuster, Fracture strength of hot-pressed silicon carbide at the microscale, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 765, 2019, 138297, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138297>.
53. Кардашова, Г. Д. Получение керамики на основе карбида кремния методом плазменно-искрового спекания / Г. Д. Кардашова, Г. К. Сафаралиев, С. У. Ризаханова // Полупроводниковые материалы в современной микро- и нанoeлектронике : Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции, посвященной памяти д.ф.-м.н., профессора Б.А. Билалова, Махачкала, 23–24 ноября 2020 года. – Махачкала: Типография ФОРМАТ, 2020. – С. 51-55. – EDN VTDLPX.
54. Кардашова, Г. Д. Возможности технологии искрового плазменного спекания для получения высокоплотных керамических материалов на основе карбида кремния / Г. Д. Кардашова, Д. П. Шорников // Актуальные проблемы физики конденсированного состояния : Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Грозный, 29 февраля 2020 года. – Грозный: Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова, 2020. – С. 46-51. – EDN DEYZTN.
55. S. Nayun, V. Paris, R. Mitrani, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, E. Zaretsky, N. Frage, Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS), *Ceramics International*, Volume 38, Issue 8, 2012, Pages 6335-6340, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.003>.
56. Агеев, С. В. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии / С. В. Агеев, В. Л. Гиршов // Металлообработка. – 2015. – № 4(88). – С. 56-60. – EDN VCFSDP.
57. Руднева, В. В. Компактирование карбида кремния и композиций на его основе: анализ отечественного и зарубежного опыта / В. В. Руднева, Г. В. Галевский, Е. К. Юркова // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2009. – № 3. – С. 56-60. – EDN KКОВРJ.
58. Перспективный метод получения изделий сложной геометрии из жаростойкого керамического материала на основе карбида кремния / М. А. Марков, С. Н. Перевислов, Д. А. Дюскина [и др.] // Вестник РГАТА имени П. А. Соловьева. – 2023. – № 2(65). – С. 47-52. – EDN FVEERJ.
59. Особенности формования изделий из карбида кремния методом горячего шликерного литья / М. Г. Фролова, А. В. Леонов, Ю. Ф. Каргин [и др.] // Материаловедение. – 2017. – № 12. – С. 32-36. – EDN ZWLKEN.

60. Беляков, А. Н. Получение сложнопрофильных деталей триботехнического назначения из композиционной керамики на основе карбида кремния / А. Н. Беляков // Нанозифика и наноматериалы : Сборник научных трудов Международного симпозиума, посвященного 110-летию В.Б. Алесковского и 115-летию Л.А. Сена, Санкт-Петербург, 23–24 ноября 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 52-60. – EDN KDKHTD.
61. Филиппова, М. С. Горячее шликерное литье карбида кремния / М. С. Филиппова // Неделя науки-2023 : Сборник тезисов XIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) в рамках мероприятий 2023 года по проведению в Российской Федерации Десятилетия науки и технологий, Санкт-Петербург, 11–13 апреля 2023 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2023. – С. 190. – EDN RCBVZK.
62. Ленточное литье - перспективный метод получения тонколистовых порошковых материалов / А. Ф. Ильющенко, А. И. Марукович, О. А. Прохоров, Н. В. Кривуленко // Перспективные материалы и технологии : Сборник материалов международного симпозиума, Брест, 27–31 мая 2019 года / Под общей редакцией В.В. Рубаника. – Брест: Витебский государственный технологический университет, 2019. – С. 203-206. – EDN VYCHZE.
63. Федорук, Р.М. Исследования влияния добавок графита и удельной поверхности кремния на теплопроводность и другие свойства реакционносвязанных карбидкремниевых изделий / Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина, Е.В. Полтарак // Сборник научных трудов. – 2004. – Т. 104. – С. 31-38.
64. Патент 4154787. США. Method for manufacturing silicon carbide bodies. Заявка: 921,402. Оpubл.: 03.07.1978 / W.G. Brown – 6 p.
65. Влияние режимов реакционного спекания на структуру и свойства карбидной керамики / Е. В. Звонарев, А. Ф. Ильющенко, Ж. А. Витко [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2018. – Т. 63, № 4. – С. 407-415. – DOI 10.29235/1561-8358-2018-63-4-407-415. – EDN YYFXIL.
66. Влияние дисперсного состава SiC на физико-механические свойства реакционно-спекенного карбида кремния / С. Н. Перевислов, М. В. Томкович, М. А. Марков [и др.] // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2020. – № 6. – С. 61-68. – DOI 10.31857/S0235711920060073. – EDN MVVVDA.

67. Курлов, В.Н. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / В.Н. Курлов, С.Л. Шикунов // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – №. 12. – С. 1871-1878.
68. Шикунов, С. Л. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87, № 12. – С. 1871-1878. – DOI 10.21883/JTF.2017.12.45212.2291. – EDN ZVMKPV.
69. Нитрид кремния как прекурсор карбида кремния при силицировании углерод-углеродных композиционных материалов / А. Н. Тимофеев, К. В. Михайловский, И. А. Тимофеев [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – № 1. – С. 11-16. – EDN OWCIRL.
70. Хатунцева, О. Н. Аналитический метод определения профиля скорости турбулентного течения жидкости в плоской задаче Пуазейля / О. Н. Хатунцева // Труды МАИ. – 2019. – № 106. – С. 4. – EDN KQZWJJ.
71. Патент № 2720579 С1 Российская Федерация, МПК G21С 3/62, В32В 17/12, С04В 35/00. Разработанные SiC-SiC композит и монолитные слоистые SiC структуры : № 2019106307 : заявл. 08.08.2017 : опубл. 12.05.2020 / К. П. Дек, Ц. Чжан, К. Бэк, Д. Д. Шидер ; заявитель ДЖЕНЕРАЛ АТОМИКС. – EDN HEСMKC.
72. S. Prochazka, “The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide”; pp. 171–81 in Special Ceramics 6. Edited by P. Popper. Br. Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, U.K., 1975.
73. A. Zangvil and R. Ruh, “Phase Relationships in the Silicon Carbide–Aluminum Nitride System,” J. Am. Ceram. Soc., 71 [10] 884–90 (1988).
74. I. B. Cutler, P. D. Miller, W. Rafaniello, H. K. Park, D. P. Thompson, and K. H. Jack, “New Materials in the Si-C-Al-O-N and Related Systems,” Nature (London), Phys. Sci., 275 [5679] 434–35 (1978).
75. M. Keppeler, H.-G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. Aldinger, “High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide,” J. Eur. Ceram. Soc., 18, 521–26 (1998).
76. M. Nader, F. Aldinger, and M. J. Hoffmann, “Influence of the SiC Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide,” J. Mater. Sci., 34, 1197–204 (1999).

77. M. Keppeler, H.-G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann, and F. Aldinger, "High Temperature Mechanical Behaviour of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 521–26 (1998).
78. Song, S., Gao, Z., Lu, B., Bao, C., Zheng, B. & Wang, L. (2019). Performance optimization of complicated structural SiC/Si composite ceramics prepared by selective laser sintering. *Ceramics International*, 46, pp. 568–575.
79. Liu, R., Chen, G., Qiu, Y., Chen, P., Shi, Y., Yan, C. & Tan, H. (2021). Fabrication of Porous SiC by Direct Selective Laser Sintering Effect of Boron Carbide. *Metals*, 11, p. 737.
80. Шабанов, Ш. Ш. Технология, структура и упругие модули керамических материалов на основе карбида кремния / Ш. Ш. Шабанов, Г. Д. Кардашова // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки.* – 2018. – Т. 33, № 3. – С. 46-53. – DOI 10.21779/2542-0321-2018-33-3-46-53. – EDN VKVJMQ.
81. Армирование керамики на основе карбида кремния / К. А. Ким, А. С. Лысенков, Д. Д. Титов [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2018. – Т. 32, № 2(198). – С. 89-90. – EDN YOHMEN.
82. Гришина, О. И. Влияние диаметра волокон карбида кремния на механические свойства композиционных материалов (обзор) / О. И. Гришина, В. М. Серпова // *Труды ВИАМ.* – 2018. – № 5(65). – С. 55-63. – DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-5-55-63. – EDN UPSRSO.
83. Перевислов, С. Н. Механические свойства реакционно-спеченного карбида кремния, армированного карбидокремневыми волокнами / С. Н. Перевислов, Л. Е. Афанасьева, Н. И. Бакланова // *Неорганические материалы.* – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 446-451. – DOI 10.31857/S0002337X20040120. – EDN SESBCV.
84. Керамический композит на основе карбида кремния, армированный волокнами SiC / М. Г. Фролова, Ю. Ф. Каргин, А. С. Лысенков [и др.] // *Неорганические материалы.* – 2020. – Т. 56, № 9. – С. 1039-1044. – DOI 10.31857/S0002337X20090055. – EDN CTLGES.
85. Модифицирование карбидо-кремниевой керамики иерархическими системами «Многослойные углеродные нанотрубки - кремний» / А. В. Загорин, С. И. Мосеев, А. Н. Серкова, В. Л. Кузнецов // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии.* – 2023. – Т. 16, № 4. – С. 434-449. – EDN RIQJUZ.
86. Снегирева, А. В. Об использовании нитевидных кристаллов в конструкционных материалах / А. В. Снегирева, С. Н. Мартыновская // *Машиностроение: новые концепции*

и технологии : Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Красноярск, 23 октября 2020 года. – Красноярск: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2020. – С. 139-142. – EDN IOADQF.

87. Шестаков, А. М. Волокна карбида кремния и нитевидные кристаллы для композиционных материалов с керамической матрицей (обзор) / А. М. Шестаков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87, № 8. – С. 51-63. – DOI 10.26896/1028-6861-2021-87-8-51-63. – EDN QALXBA.

88. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.:ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.

89. Гаршин, А. П. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния : учебник для вузов / А. П. Гаршин, В. М. Шумячер, О. И. Пушкарев. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 182 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-04993-0. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/563471> (дата обращения: 26.02.2022).

90. Klocke, F.. (1997). Modern Approaches for the Production of Ceramic Components. *Journal of the European Ceramic Society*, (1997) 17. 457-465. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00163-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00163-X)

91. Y.X. Wang, S.H. Tan, D.L. Jiang, The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si, *Ceram. Int.* 30 (2004) 435–439, [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00128-7)

92. D. Zhu, M. Gao, H. Pan, Z. Hong, B. Zhao, S. Li, H. Ge, Y. Liu, Y. Pan, Fabrication and mechanical properties of SiCw/MoSi<sub>2</sub>-SiC composites by liquid Si infiltration of pyrolyzed rice husk preforms with Mo additions, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 35 (2012) 152–158, <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2012.05.008>

93. A. Sommers, Q. Wang, X. Han, C.T 'Joen, Y. Park, A. Jacobi, Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems — a review, *Appl. Therm. Eng.* 30 (2010) 1277–1291, <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2010.02.018>.

94. Y. Zhou, K. Hirao, K. Watari, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Thermal conductivity of silicon carbide densified with rare-earth oxide additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 265–270, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00236-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00236-X).

95. D.M. Liu, B.W. Lin, Thermal conductivity in hot-pressed silicon carbide, *Ceram. Int.* 22 (1996) 407–414, [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00125-5](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00125-5)
96. B.K. Jang, Y. Sakka, Influence of microstructure on the thermophysical properties of sintered SiC ceramics, *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 493–497, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2007.09.055>
97. H. Nakano, K. Watari, Y. Kinemuchi, K. Ishizaki, K. Urabe, Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3685–3690, <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2003.12.019>
98. G.-D. Zhan, M. Mitomo, R.-J. Xie, A.K. Mukherjee, Thermal and electrical properties in plasma-activation-sintered silicon carbide with rare-earth-oxide additives, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2448–2450, <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2001.TB01033.X>
99. W. Du, X. Ren, C. Ma, Z. Pei, Binder jetting additive manufacturing of ceramics: a literature review, *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo. Proc.* 14 (2018), <https://doi.org/10.1115/IMECE2017-70344>
100. H. Xia, J. Wang, J. Lin, G. Liu, G. Qiao, Thermal conductivity of SiC ceramic fabricated by liquid infiltrating molten Si into mesocarbon microbeads-based preform, *Mater. Char.* 82 (2013) 1–8, <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2013.04.011>
101. Tang S, Hu C. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra- high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *J Mater Sci Technol* 2017;33:117–30. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
102. He X, Zhou Y, Jia D, et al. Effect of sintering additives on microstructures and mechanical properties of short-carbon-fiber-reinforced SiC composites prepared by precursor pyrolysis-hot pressing. *Ceram Int* 2006;32:929–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.07.007>
103. R.K. Nishihora, P.L. Rachadel, M.G.N. Quadri, D. Hotza, Manufacturing porous ceramic materials by tape casting-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 988–1001. <http://doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047>
104. M.D. Vlajic, V.D. Krstic, Strength and machining of gelcast SiC ceramics, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2943–2947. <http://doi:10.1023/A:1016064913446>.
105. A. Ortona, C. D'Angelo, S. Gianella, D. Gaia, Cellular ceramics produced by rapid prototyping and replication, *Mater. Lett.* 80 (2012) 95–98, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.050>.
106. A. Bagheri, J. Jin, Photopolymerization in 3D printing, *ACS Appl. Polym. Mater.* 1 (4) (2019) 593–611 <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>

107. J.Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, R.C. Advincula, 3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography, *Macromol. Mater. Eng.* 302 (9) (2017). <https://doi.org/10.1002/mame.201600553>
108. O. Dufaud, S. Corbel, Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography, *Chem. Eng. J.* 92 (1–3) (2003) 55–62. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00115-8)
109. M.L. Griffith, J.W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions, *J. Appl. Phys.* 81 (6) (1997) 2538–2546 <https://doi.org/10.1063/1.364311>
110. S.P. Gentry, J.W. Halloran, Light scattering in absorbing ceramic suspensions: effect on the width and depth of photopolymerized features, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (6) (2015) 1895–1904, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12>.
111. R. He, G. Ding, K. Zhang, Y. Li, D. Fang, Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis, *Ceram. Int.* 45 (11) (2019) 14006–14014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.100>
112. G.J. Ding, R.J. He, K.Q. Zhang, N.P. Zhou, H. Xu, Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror, *Ceram. Int.* 46 (11) (2020) 18785–18790 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.196>
113. R. Chen, Q. Lian, X. He, J. Wang, D. Li, A stereolithographic diamond-mixed resin slurry for complex SiC ceramic structures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (7) (2021) 3991–3999 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.014>
114. X. Bai, G. Ding, K. Zhang, W. Wang, N. Zhou, D. Fang, R. He, Stereolithography additive manufacturing and sintering approaches of SiC ceramics, *Open Ceramics* 5 (2021) 100046, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100046>
115. R. Chen, Q. Lian, D. Li, X. He, S. Wang, J. Zhuang, Stereolithographic additive manufacturing diamond/SiC composites with high thermal conductivity for electronic 3D-packaging applications, *Ceram. Int.* 47 (01) (2021) 14009–14020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.270>
116. H. Zhang, Y. Yang, K. Hu, B. Liu, M. Liu, Z. Huang, Stereolithography-based additive manufacturing of lightweight and high-strength Cf/SiC ceramics, *Addit. Manuf.* 34 (2020), 101199, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101199>
117. Zheng C., Lee J.-K., Nettleship I. Three-dimensional characterization of the pore structures in SiC formed by binder jet 3D printing, polymer infiltration and pyrolysis (PIP). *Journal of the European Ceramic Society.* 2023; 43(10):4255–4262. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.041>

118. S. Hu, K. Feng, Q. Wang, J. Sun, J. Yuan, Y. Mao, D. Cai, W. Jiang, C. Ye, Q. Wei, Lightweight Cf/SiC Composites with High Fiber Content Fabricated by Binder Jetting Additive Manufacturing and Liquid Silicon Infiltration, *Additive Manufacturing Frontiers*, 2024; 3(1), 200116, <https://doi.org/10.1016/j.amf.2024.200116>
119. C.L. Cramer, A.M. Elliott, E. Lara-Curzio, A. Flores-Betancourt, M.J. Lance, L. Han, J. Blacker, A.A. Trofimov, H. Wang, E. Cakmak, K. Nawaz, Properties of SiC-Si made via binder jet 3D printing of SiC powder, carbon addition, and silicon melt infiltration, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 5467–5478, <https://doi.org/10.1111/jace.17933>
120. R. G. Munro; Material Properties of a Sintered -SiC. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1 September 1997; 26 (5): 1195–1203. <https://doi.org/10.1063/1.556000>
121. Lu, Z.L., Lu, F., Cao, J.W. et al. Fabricating hollow turbine blades using short carbon fiber-reinforced SiC composite. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 69, 417–425 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5049-z>
122. Christian M. Petrie, Adrian M. Schrell, Donovan N. Leonard, Ying Yang, Brian C. Jolly, Kurt A. Terrani Embedded sensors in additively manufactured silicon carbide *Journal of Nuclear Materials* 552 (2021) 153012, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153012>
123. J. Thomas, M. Banda, W. Du, W. Yu, A. Chuang, D. M. France, D. Singh, Development of a silicon carbide ceramic based counter-flow heat exchanger by binder jetting and liquid silicon infiltration for concentrating solar power, *Ceramics International*, Volume 48(16), 2022, 22975-22984, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.269>
124. K. Feng, S. Hu, L. Li, Y. Mao, Y. Heng, J. Yuan, J. Wu, Q. Wei, Preparation of low residual silicon content Si-SiC ceramics by binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration, *Journal of the European Ceramic Society*, 43(13), 2023, 5446-5457, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.038>
125. Polozov I, Razumov N, Masaylo D, Silin A, Lebedeva Y, Popovich A. Fabrication of Silicon Carbide Fiber-Reinforced Silicon Carbide Matrix Composites Using Binder Jetting Additive Manufacturing from Irregularly-Shaped and Spherical Powders. *Materials*. 2020; 13(7):1766. <https://doi.org/10.3390/ma13071766>
126. J.T. Muth, P.G. Dixon, L. Woish, L.J. Gibson, J.A. Lewis, Architected cellular ceramics with tailored stiffness via direct foam writing, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. A.* 114 (2017) 1832–1837 <https://doi.org/10.1073/pnas.1616769114>
127. Q. Liu, W. Zhai, Hierarchical porous ceramics with distinctive microstructures by emulsion-based direct ink writing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 32196–32205 <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03245>

128. S. Sun, Q. Xia, D. Feng, Z. Qin, H. Ru, Combining robocasting and alkali-induced starch gelatinization technique for fabricating hierarchical porous SiC structures, *Addit. Manuf.* 56 (2022) 102938–102947. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102938>
129. C. Minas, D. Carnelli, E. Tervoort, A.R. Studart, 3D printing of emulsions and foams into hierarchical porous ceramics, *Adv. Mater.* 28 (2016) 9993–9999 <https://doi.org/10.1002/adma.201603390>
130. S. Ma, X. Liu, S. Fu, S. Zhao, P. He, X. Duan, Z. Yang, D. Jia, P. Colombo, Y. Zhou, Direct ink writing of porous SiC ceramics with geopolymer as binder, *Journal of the European Ceramic Society*, 42(15), 2022, 6815-6826, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.004>
131. L. Wahl, M. Lorenz, J. Biggemann, N. Travitzky, Robocasting of reaction bonded silicon carbide structures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 4520–4526, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.049>
132. S. Qian, H. Liu, D. Mei, Y. Wang, Direct ink writing of hierarchical porous SiC ceramics as catalyst support for hydrogen production, *Ceramics International*, 50(6), 2024, 8742-8750, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.191>.
133. Haichao Xu, Yong Liu, Yuju Che, Zhonghua Chen, Combination of direct ink writing and reaction bonded for rapid fabrication of SiCw/SiC composites, *Ceramics International*, 49(1), 2023, 392-402, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.002>
134. R. Xue, P. Liu, Z. Zhang, N. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, Improvement of toughness of reaction bonded silicon carbide composites reinforced by surface-modified SiC whiskers, *Ceram. Int.* 47 (2021) 18150–18156, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.133>
135. C.M. Larson, J.J. Choi, P.A. Gallardo, S.W. Henderson, M.D. Niemack, G. Rajagopalan, R.F. Shepherd, Direct ink writing of silicon carbide for microwave optics, *Adv. Eng. Mater.* 18 (1) (2016) 39–45 <https://doi.org/10.1002/adem.201500298>
136. G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, C. Mattevi, Direct Ink writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (7) (2016) 1589–1594 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.047>
137. Получение материала на основе нитрида кремния методом селективного лазерного спекания первые результаты / И. Г. Михайлов, В. С. Зайцев, М. Г. Лисаченко [и др.] // Аддитивные технологии: настоящее и будущее : Сборник докладов III Международной конференции, Москва, 23 марта 2017 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2017. – С. 8. – EDN YLJHVR.

138. Kejie Wang, Chonggao Bao, Chengyu Zhang, Yinghong Li, Rongzhen Liu, HaiMan Xu, Haiqiang Ma, Jiyou Man, Suocheng Song, Preparation of high-strength Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> antenna window using selective laser sintering, *Ceramics International*, Volume 48, Issue 2, 2022, Pages 2903-2911, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.307>.
139. Zheng-Hua Wei, Li-Jin Cheng, Yi-Xin Ma, An-Nan Chen, Xiao-Feng Guo, Jia-Min Wu, Yu-Sheng Shi, Direct fabrication mechanism of pre-sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic with ultra-high porosity by laser additive manufacturing, *Scripta Materialia*, Volume 173, 2019, Pages 91-95, ISSN 1359-6462, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.046>.
140. Christian Berger, Gabriela Schimo-Aichhorn, Stefan Gronau, Franziska Saft, Sarah Seiringer, Uwe Scheithauer, Potential and challenges for Powder Bed Fusion – Laser Beam (PBF-LB) in industrial ceramic additive manufacturing, *Open Ceramics*, Volume 18, 2024, 100614, ISSN 2666-5395, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100614>.
141. Rosa Taurino, Stefano Martinuzzi, Elisa Padovano, Stefano Caporali, Federica Bondioli, Laser additive manufacturing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-based eutectic ceramic oxide: An overview, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 45, Issue 5, 2025, 117133, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.117133>.
142. Jincheng Lei, Qiurui Zhang, Yihao Wang, Haobo Zhang, Direct laser melting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic paste for application in ceramic additive manufacturing, *Ceramics International*, Volume 48, Issue 10, 2022, Pages 14273-14280, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.315>.
143. Физика лазеров [Текст]: учебное пособие / В.С. Айрапетян, О.К. Ушаков. – Новосибирск: СГГА, 2012 – 134 с.
144. J. Huebner, S. Pfeiffer, P. Rutkowski, Ł. Wójcik, D. Kata, T. Graule, Spray drying as a one-step production method of SiC-based granulates for direct reactive laser sintering of Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSiC), *Open Ceramics*, 16, 2023, 100492, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100492>.
145. Дигонский, С. В. Новый высокоплотный жаростойкий материал на основе карбида кремния и кремния / С. В. Дигонский, В. В. Тен // Композиты и наноструктуры. – 2010. – № 2(6). – С. 36-55. – EDN MTZUMV.
146. S. Song, Z. Gao, B. Lu, C. Bao, B. Zheng, L. Wang, Performance optimization of complicated structural SiC/Si composite ceramics prepared by selective laser sintering, *Ceramics International* 46 (9) (2020) 568–575, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.004>

147. K. Liu, J. Wang, T. Wu, H. Sun, Effects of carbon content on microstructure and mechanical properties of SiC ceramics fabricated by SLS/RMI composite process, *Ceramics International* 46 (7) (2020) 22015–22023 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.185>
148. H. Windsheimer, N. Travitzky, A. Hofenauer, P. Greil, Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4515–4519, <https://doi.org/10.1002/adma.200700789>
149. Voronin G.F., Kutsenok I.B. Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solid // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58. № 7. P. 2083–2094.
150. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum // *Calphad*, 2018, 61, 50-61.
151. Zhang K, Liu T, Liao W, Zhang C, Zheng Y, Shao H. Simulation of the thermal behavior and analysis of solidification process during selective laser melting of alumina. In: *Solid Freeform Fabrication 2018: Proceedings of the 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*. Austin: University of Texas; 2018. p. 1234-1245.
152. Лисенков, В. В. Численное исследование распространения лазерного излучения в порошковых средах / В. В. Лисенков, В. В. Платонов, Е. В. Тихонов // *Оптика атмосферы и океана*. — 2024. — Т. 37, № 4. — С. 324–329. — DOI: 10.15372/AOO20240409
153. Патент № 2 643 288 Российская Федерация, СПК В22F 9/02 (2006.01); В82В 3/0004 (2006.01). Способ получения нанопорошка неметалла : № 016115415 ; заявл. 25.10.2017 ; опубл. 31.01.2018 / Иванов М.Г., Калинина Е.Г., Крутикова И.В.; заявитель ИЭФ УрО РАН. — 8 с. : ил.
154. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс для специальности 1-48 01 01 "Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий" / Белорусский государственный технологический университет, Кафедра технологии стекла и керамики ; [сост.:Е. Е. Трусова]. - Минск : БГТУ, 2017.
155. Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Юдин А.В., Такташов А.Е., Старков А.М., Шарапов И.С., Алексеева Е.М. Исследование влияния технологических параметров на свойства образцов из SiC, получаемых методом селективного лазерного спекания. Часть 1 // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 18 (3) (2024) 71–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-71-84>

156. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
157. Alejandro Monton Zarazag, Mohamed Abdelmoula, Gökhan Küçüktürk, Francis Maury, David Grossin, Marc Ferrato. Experimental and numerical study for direct powder bed selective laser processing (sintering/melting) of silicon carbide ceramic. *Materials Research Express*. 2021; 8: 045603. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abf6fc>
158. Di Wang, Yongwei Feng, Linqing Liu, Xiongmin Wei, Yongqiang Yang, Pan Yuan, Yang Liu, Changjun Han, Yuchao Bai. Influence Mechanism of Process Parameters on Relative Density, Microstructure, and Mechanical Properties of Low Sc-Content Al-Mg-Sc-Zr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*. 2022; 1(4):100034. <https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2022.100034>
159. Min Xie, Fei Li, Shengfeng Zhou, Liangliang Lu, Fan Peng, Longjiang Zhang, Yaozhong Zhang, Yang Lu. Effect of laser energy density on microstructure and properties Cu-Fe-P immiscible alloys fabricated by laser selective melting: heterogeneous and high strength and magnetic. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023; 26: 2759-2769. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.080>
160. Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Шарапов И.С., Веселков С.Н. Повышение плотности пористых СЛС-заготовок из карбида кремния пропиткой, пиролизом и силицированием // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 19 (5) (2025) 80–93. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-80-93>
161. Попенко, В. А. Карбид кремния. Свойства. Синтез. Материалы / В. А. Попенко. — Красноярск, 2021. — 896 с. — «Издательские решения», г. Екатеринбург.





## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Приказ о регистрации ноу-хау

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТЕХНОЛОГИИ МАШИНОСТРОЕНИЯ»  
(ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ»)

### П Р И К А З

25.12.2024

Москва

№ 234/342-11

О признании результата интеллектуальной деятельности секретом  
производства (ноу-хау)

На основании решения о форме правовой охраны от 19.12.2024  
№ 227-101-13/10933 и уведомления о создании РИД от 25.10.2024 № 112.

Реквизиты Государственного контракта/договора: от 13.05.2024  
№ 227/6707- Д/240090.11.КО.000.

Заказчик: Акционерное общество «Научно-исследовательский  
институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ» (АО «НИИ НПО  
«ЛУЧ»).

Исключительное право на РИД принадлежит:

АО «Росатом Наука» в соответствии с п. 9.1  
№ 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024

#### ПРИКАЗЫВАЮ:

1. Признать результат интеллектуальной деятельности «Технология  
изготовления макета целевого изделия с применением ОО установки СЛС»  
секретом производства (ноу-хау).

2. Ввести режим коммерческой тайны в отношении секрета  
производства (ноу-хау) в соответствии с паспортом секрета производства  
(ноу-хау) (приложение).

3. Руководителю работ по договору от 13.05.2024 № 227/6707-  
Д/240090.11.КО.000 Иванову И.А. направить заверенную копию настоящего  
приказа и второй экземпляр паспорта секрета производства в АО «Росатом  
Наука» и в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» и обеспечить размещение на каждом  
экземпляре документированных материалов секрета производства,  
находящихся на хранении в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» грифа:

«Коммерческая тайна.

АО «Росатом Наука»

Старомонетный пер., д. 26, Москва, 119180»

Срок – 25.12.2024.

4. Заместителям генерального директора — директорам институтов Козлову П.А., Иванову И.А. и Евтушенко С.Г. обеспечить ознакомление работников институтов с приказом.

Срок — 27.12.2024.

5. Контроль за исполнением настоящего приказа возложить на первого заместителя генерального директора Ефимова С.В.

Генеральный директор



В.В. Орлов

Носов Даниил Петрович  
(495) 675-89-00, доб. 3041



ЦНИИТМАШ  
РОСАТОМ

Приложение  
к приказу АО «НПО «ЦНИИТМАШ»  
от «25» 12 2024 № 234/342-17

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТЕХНОЛОГИИ МАШИНОСТРОЕНИЯ»  
(ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ»)**

**ПАСПОРТ СЕКРЕТА ПРОИЗВОДСТВА (НОУ-ХАУ)**

**Технология изготовления макета целевого изделия с применением ОО  
установки СЛС**

Дата регистрации секрета производства в Реестре сведений, составляющих коммерческую тайну  
Организации: « 25 » декабря 2024 г.

Регистрационный № 182-КТ в соответствии с записью в Реестре сведений, охраняемых с  
использованием режима коммерческой тайны Организации.

Реквизиты решения о форме правовой охраны: от 19.12.2024 г. № 227-101-13/10933 (вх. № 234-  
01/11858 от 19.12.2024)

1. Номер и дата приказа о признании сведений (в том числе о результатах интеллектуальной  
деятельности в научно-технической сфере) в качестве секрета производства (ноу-хау):

Приказ от «25» 12 2024 г. № 234/342-17

2. Вид (категория) сведений, к которым относится секрет производства (ноу-хау):

- производственные;
- технические;
- экономические;
- организационные;
- способы осуществления профессиональной деятельности

3. Краткое изложение сведений, в том числе краткое описание результата интеллектуальной  
деятельности, в объеме, достаточном для идентификации данного секрета производства (ноу-  
хау) из числа аналогичных производственных, технических, экономических, организационных  
или иных сведений и решений, без указания сведений, составляющих коммерческую тайну:

Подготовка порошкового материала SiC к печати. Контроль по химическому и  
гранулометрическому составу. Просев металлопорошковой композиции на установке типа  
«вибрационное сито» в защитной атмосфере. Расположение 3D-модели макета целевого изделия  
и образцов-свидетелей в виртуальном пространстве с заданием поддерживающих структур.  
Генерация управляющего файла. Печать заготовки макета целевого изделия и образцов-  
свидетелей из керамического материала на основе карбида кремния методом селективного  
лазерного спекания с применением кластерной системы лазерно-оптического сканирования на  
ОО установки СЛС. Извлечение заготовок изделий из рабочей камеры. Отделение заготовок от  
платформы и поддерживающих структур. Контроль качества заготовок изделий.

4. Перечень документации, содержащей сведения о секрете производства (ноу-хау), отражающие сущность секрета производства (ноу-хау):

№ 013.010.11-0008-2024 ТИ, 04831-24, 56 стр.

5. Место хранения документации, содержащей сведения о секрете производства (ноу-хау):

Сейф технической библиотеки АО «НПО «ЦНИИТМАШ».

6. Правоустанавливающий документ, в соответствии с которым Организации принадлежат права секрет производства, охраняемый в режиме коммерческой тайны: Договор на выполнение НИОКР от 13.05.2024 № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 п.9.1 - Исключительное право принадлежит АО «Росатом Наука».

7. Наименование подразделения, в котором были получены сведения (создан результат интеллектуальной деятельности в научно-технической сфере), отнесенные к секрету производства:

АО «НПО «ЦНИИТМАШ», ИМиМ, Лаборатория аддитивных технологий.

8. Авторы результата интеллектуальной деятельности в научно-технической сфере, отнесенного к секрету производства(ноу-хау):

Фамилия, имя, отчество автора	Должность и место работы (подразделение, производство, участок и т.п.)	Доля творческого участия автора в создании результата и соглашение авторов о распределении вознаграждения	Служебные основания создания результата интеллектуальной деятельности	Наименование, реквизиты, шифр и другие идентификационные данные темы, проекта или работы, при выполнении которых создан результат
Юдин Артем Викторович	АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Институт Металлургии и Машиностроения, заместитель директора ИМиМ по новым технологиям	Юдин Артем Викторович	Трудовой договор от 4 мая 2016 г. №22/16	Договор на выполнение НИОКР № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024
Бубиенков Богдан Борисович	АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Институт Металлургии и Машиностроения, научный специалист	Бубиенков Богдан Борисович	Трудовой договор от 01 марта.2021 г. №16/21	Договор на выполнение НИОКР № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024
Свиштунов Евгений Игоревич	АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Институт Металлургии и Машиностроения, главный технолог	Свиштунов Евгений Игоревич	Трудовой договор от 08.10.2018. №77/18	Договор на выполнение НИОКР № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024
Жармухамбетов Алес Савирович	АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Институт Металлургии и Машиностроения, лаборатория аддитивных технологий, ведущий лабораторией аддитивных технологий ИМиМ	Жармухамбетов Алес Савирович	Трудовой договор от 10 августа 2020 г. №75/20	Договор на выполнение НИОКР № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024

9. Продукция, объект техники, технология, участок производства или иное место использования (планируемого использования) секрета производства (ноу-хау) в Организации: Планируется для изготовления макета целевого изделия из керамического материала на основе карбида кремния методом селективного лазерного спекания с применением кластерной системы лазерно-оптического сканирования на ОО установки СЛС на территории цеха АО "НИИ НПО "ЛУЧ".

10. Данные, подтверждающие действительную или потенциальную коммерческую ценность сведений секрета производства для Организации, обусловленную их неизвестностью третьим лицам<sup>2</sup>:

Одним из возможных способов применения ноу-хау является регулярное изготовление изделий из керамического материала карбида кремния с применением кластерной системы лазерно-оптического сканирования на ОО установки СЛС.

11. График проведения инвентаризации секрета производства (ноу-хау):

Дата									
Отметка о проведении									

12. Сведения об отмене режима коммерческой тайны в отношении секрета производства:

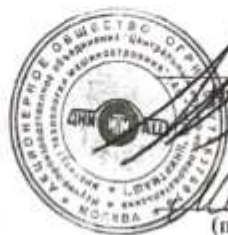
12.1. Дата решения об отмене режима коммерческой тайны в отношении секрета производства

Организации: № \_\_\_\_\_, дата « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

12.2. Основания отмены режима коммерческой тайны в отношении охраняемого секрета производства: \_\_\_\_\_

Подписи:

Заместитель генерального директора — директор ИМиМ



(подпись)

/ Иванов И.А.

(Фамилия И.О.)

М.П.

Начальник правового управления

(подпись)

/ Молчанов М.А.

(Фамилия И.О.)

Главный специалист правового управления

(подпись)

/ Носов Д.П.

(Фамилия И.О.)

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г**  
**АКТ О ВНЕДРЕНИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора  
по науке

АО «НИИЦПО «ЛУЧ»

А.А. Мокрушин



2025 г.

**ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ О ВНЕДРЕНИИ**

В ходе выполнения научно-исследовательской работы (НИР) «Изготовление лабораторных образцов керамического композиционного материала на основе реакционно-спеченного карбида кремния (печать образцов)» по договору № 227/4900-Д/220693.38.KO.000 от 26.10.2022 г. и в ходе выполнения научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы (НИР и НИОКР) «Разработка и изготовление оборудования для селективного лазерного спекания с применением кластерной лазерно-оптической системы сканирования» по договору №227/5828-Д/230639.11.KO.000 от 20.10.2023 г. и по договору № 227/6707-Д/240090.11.KO.000 от 13.05.2024 г. получены следующие результаты:

1. Разработаны технологические рекомендации: по выбору и подготовке исходного материала, по проведению селективного лазерного спекания (СЛС), постобработке в виде пропитки, пиролиза (PIP) и силицирования (LSI), а также по механической обработке изделий, получаемых из порошка SiC. Технологические рекомендации оформлены виде: отчета о НИР («Изготовление лабораторных образцов керамического композиционного материала на основе реакционно-спеченного карбида кремния (печать образцов)» от 10.11.2022 г., Инв.№ 006/002/11-0011-2022), в виде отчетов о НИР и НИОКР («Разработка и изготовление оборудования для селективного лазерного спекания с применением кластерной лазерно-оптической системы сканирования» от 20.06.2024 инв. № 04344-24 и 22.11.2024 г., инв. № 04543-24), а также в виде технологических инструкций «Селективное лазерное спекание карбидокремниевых материалов» от 10.11.2022 г. инв. № 006.002.11-0012-2022 и в ТИ «Технология изготовления макета целевого изделия с применением ОО установки СЛС» от 25.10.2024 г. инв. № 04831-2024, которая признана ноу-хау (рег. № 112

заявки дата рег. заявки 25.10.24 г., дата решения о форме правовой охраны 19.12.2024 г.)  
дата признания РИД секретом производства (ноу-хау) 25.12.2024 г.

2. Создана методика оптимизации режима селективного лазерного спекания SiC, которая позволила рекомендовать комбинацию технологических параметров, позволяющую получать крупногабаритные сложнопрофильные тонкостенные изделия методом СЛС из порошка карбида кремния.

3. В соответствии с разработанной технологией из порошка карбида кремния изготовлен сегмент опытного макета крупногабаритного зеркала с разветвленной системой тонкостенных ребер охлаждения. Полученные данные испытаний и опыт производства легли в основу конструирования специализированной установки для выпуска данных изделий.

Указанные выше технологические рекомендации и методика разработаны, опробованы, внедрены при активном участии научного сотрудника АО «НПО «ЦНИТМАШ» Бубиенкова Б.Б.

Заместитель директора отделения  
- начальник лаборатории ЛиАТ



Шаралов И.С.