

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС»**

Бубнёнков Богдан Борисович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО
СПЕКАНИЯ ТОНКОСТЕННЫХ И СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
На соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
канд. физ.-мат. наук
Иванов Иван Алексеевич

Москва, 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Карбид кремния обладает уникальным сочетанием характеристик, таких как-высокая твердость, высокая теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, жаростойкость, коррозионная и радиационная стойкость, низкая удельная масса и низкий коэффициент трения. Помимо нагревателей и абразивов, изделия на основе SiC применяются в парах трения, как изолирующие уплотнения для агрессивных сред, в узлах с большими перепадами температур для аэрокосмической отрасли, для обеспечения низкого теплового расширения в изделиях тяжелого и энергетического машиностроения, в качестве материала с высокими оптическими характеристиками в лазерной технике, а также в качестве материала с высокими электрофизическими свойствами в электронике, фотонике и микроэлектронике. Однако изготовление сложнопрофильных изделий из заготовок с помощью стандартных «вычитающих» субтрактивных технологий не реализуется из-за высокой твердости, низкой трещиностойкости, высокой дороговизны и большой доли брака, что значительно снижает конкурентоспособность таких изделий и ограничивает их применение.

Стандартные методы изготовления изделий из SiC керамики основаны на горячем прессовании, при котором может быть реализован механизм твердофазного, жидкофазного или реакционного спекания. Другим распространенным способом получения изделий на основе SiC является силицирование (LSI - liquid silicon infiltration) предварительно спрессованных углеродных пористых заготовок, реализуемый за счет механизма реакционного спекания. Ключевыми ограничениями данных методов является изготовление изделий с внутренними каналами, тонкостенных, с изогнутыми сечениями и комбинированной толщиной сечений, что во многом ограничивает применение данного материала с уникальным сочетанием характеристик в существующих и новых конструкциях.

Для производства изделий сложной формы из SiC-керамики известны попытки применения технологий, использующих связующий компонент: ленточное литье, гелевое литье, шликерное литье. Эти методы характеризуются большой длительностью процесса постобработки для удаления связующего, а также низким выходом годного из-за деформаций, а также трещинообразования при газообразовании в ходе пиролиза связующего. В связи с этим, чрезвычайно непростой задачей является изготовление изделий с изогнутыми тонкостенными поверхностями, а также с комбинированной толщиной сечений: от 1...3 мм, до более 10 мм. Существенными ограничениями при производстве стандартными методами и методами на основе связующего являются: толщина стенок изделия, которая не может быть менее 2...3 мм, отсутствие возможности формирования разношироких изогнутых сечений и систем внутренних каналов, а также крупногабаритных изделий с такой геометрией [1].

Использование методов SLA, BJ, DIW современных аддитивных технологий (АТ) позволяет найти решение подобных задач, обеспечивая широкое разнообразие геометрической формы и размеров изделий. Однако, данные методы также основаны на использовании связующего компонента с характерными недостатками. Постобработка после формирования заготовок изделий такими методами, как правило, включает стадии отверждения, удаления связующего полимерного компонента и уплотнение нескольких циклов пропитки и пиролиза высокоуглеродным полимером для формирования свободного углерода в порах, силицирования для формирования вторичной кристаллической структуры в порах в виде вторичного карбида кремния [1, 2].

Метод селективного лазерного спекания - SLS (рус. СЛС) наиболее успешно применяется для получения геометрически сложных изделий из металлических сплавов, а также из оксидных и нитридных керамик, поскольку использует в качестве исходного материала порошок без добавок, обеспечивает минимальный коэффициент усадки относительно CAD-модели, исключает поковки и трещинообразование, вызванные

газовыделением. Этот метод перспективен для точного получения сложнопрофильных изделий, в том числе с толщиной стенок менее 2 мм и более 10 мм [2], с минимальным использованием поддерживающих структур для нависающих поверхностей благодаря эффекту самоподдержки спечённого слоя предыдущими неспечёнными слоями. При использовании СЛС сокращены стадии подготовки исходного связующего полимера/смеси, отверждение заготовки и удаление связующего полимера. Использование преимуществ метода СЛС для производства изделий из SiC позволит расширить номенклатуру жаростойких, жаропрочных, коррозионностойких и радиационностойких изделий, сократить объем механической обработки.

Традиционные технологии изготовления изделий из SiC используют температурный диапазон спекания $T = 1600 - 2300$ °C [3], основываясь на фазовой диаграмме, которая говорит о том, что физическая природа SiC, исключает плавление и требует длительного нагрева для реализации спекания за счет твердофазной взаимной диффузии порошковых частиц SiC. Однако накопленный в последние годы опыт исследователей процесса СЛС керамических порошков Al_2O_3 и Si_3N_4 позволил выдвинуть, и на примере СЛС изделий из SiC подтвердить гипотезу об оптимальных температурно-временных условиях воздействия лазерного излучения (ЛИ), которые обеспечивают спекание порошковых частиц SiC при изготовлении изделий. Отсутствие при СЛС внешнего механического давления, как в случае стандартных методов, а также отсутствие ванны расплава, позволило также предположить и затем подтвердить гипотезу о том, что плотность получаемого методом СЛС изделия из SiC будет незначительно увеличиваться относительно насыпной плотности исходного порошка, что для повышения плотности потребует использование методов постобработки на основе силицирования.

Актуальность диссертационной работы определяется востребованностью эффективной технологии производства сложнопрофильных и тонкостенных изделий из карбида кремния, детальных исследований влияния лазерного излучения на формирование микроструктуры и изменение фазового состава порошка карбида кремния, механизма спекания порошка SiC в условиях краткосрочного воздействия ЛИ, оптимизации режимов СЛС (температурно-временных условий воздействия ЛИ) для спекания порошка SiC, и режимов постобработки.

Актуальность диссертационной работы и ее основных положений подтверждена в ходе реализации проектов, посвященных разработке технологии получения тонкостенных изделий сложной формы из карбида кремния в рамках комплексной научной программы Госкорпорации «Росатом»:

1) Договор № 227/4900-Д/220693.3810000 от 26.10.2022 «Изготовление лабораторных образцов керамического композиционного материала на основе реакционно-спеченного карбида кремния (печать образцов)»;

2) Договор № 227/6707-Д/240090.11.КО.000 от 13.05.2024 «Разработка и изготовление оборудования для селективного лазерного спекания с применением кластерной лазерно-оптической системы сканирования» Этап 2 (заключительный).

Цель работы - разработка технологии получения тонкостенных и сложнопрофильных изделий из порошка карбида кремния методом СЛС, включающая операции их постобработки в виде пропитки, пиролиза и силицирования.

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

1. Выбор исходных порошковых материалов для проведения СЛС и исследование их технологических свойств. Расчет технологических параметров СЛС для изготовления лабораторных образцов из выбранного порошка и составление матрицы начальных технологических параметров.

2. Проведение экспериментов по воздействию ЛИ на порошковый слой с разной плотностью энергии для оценки влияния и выявления закономерностей формирования микроструктуры. Исследование механизма спекания SiC под воздействием ЛИ.

3. 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.

4. Определение и оптимизация ключевых технологических параметров методов постобработки полученных СЛС-заготовок, влияющих на плотность, фазовый состав, и теплофизические свойства изделий.

5. 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/мм³. 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) Обнаружена экстремальная зависимость относительной плотности СЛС-заготовок (ρ) от плотности энергии лазерного излучения, заключающаяся в достижении максимально значения $\rho=87\%$ при $E=90 \pm 10$ Дж/мм³ и позволяющая управлять плотностью в интервале $\rho=40-87\%$. При $E \geq 130$ Дж/мм³ вследствие интенсивной диссоциации SiC образуются расслойные трещины, а ниже 60 Дж/мм³ 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 опытного образца 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. В реестре ГНЦ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» зарегистрировано ноу-хау №182-КТ 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 производства

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 с существующими промышленными методами изготовления изделий.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены 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 и механизм спекания порошка карбида кремния в ходе 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».

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность работы, сформулированы основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технической литературы. Первый раздел литературного обзора посвящен атомно-кристаллической структуре и свойствам материалов на основе SiC, способу получения, их основным применениям и перспективам. Показано, что применение данного материала с уникальным сочетанием таких характеристик как низкая удельная плотность, высокая жаростойкость, стойкость к окислению и износостойкость, может значительно увеличивать долговечность и КПД изделий ответственного назначения.

Второй раздел посвящен анализу и сравнению стандартных технологий изготовления изделий из порошка SiC и композиций на его основе. Рассмотрены методы получения плотных и пористых изделий. Дополнительно проанализирована эффективность способов повышения плотности пористых изделий механическими и физико-химическими методами для повышения эксплуатационных свойств. В результате установлены режимы изготовления изделий, свойства и основные геометрические ограничения стандартных методов.

Третий раздел состоит в систематизации данных по применению аддитивных технологий (SLA – stereolithography / DLP - digital light processing; BJ – binder jetting; DIW – direct ink writing) для керамических материалов и SiC в частности. Оценена производительность, точность, механические свойства, геометрические ограничения получаемых изделий. Выполнено сравнение со стандартными технологиями прессования и шликерного литья. Рассматривается опыт использования СЛС технологии к другим керамическим материалам и с точки зрения возможности применения для изготовления изделий из SiC. Рассмотрен механизм спекания других керамик при лазерном воздействии. Проведенный анализ показал, что по сравнению со стандартными методами, методы АТ обладают более широкими возможностями по получению сложной геометрии изделий.

В четвертом разделе в ходе анализа применимости сделан вывод о том, что метод СЛС является перспективным для изготовления изделий из SiC с точки зрения отсутствия ограничений по получаемой геометрии и в связи с возможностью использования исходного порошка без смешивания с полимерным связующим, позволяя избежать коробления и дефектообразования из-за отсутствия необходимости удаления связующего. Изложена основная гипотеза работы - об оптимальном энергетическом вкладе за счет воздействия лазерным излучением в процессе СЛС, обеспечивающем локальный нагрев, способствующий спеканию порошка SiC и формированию изделий, в том числе сложнопрофильных и тонкостенных с последующим уплотнением для улучшения их характеристик.

Проведенный анализ литературных данных подтверждает актуальность и высокий потенциал к практическому применению разработки технологии получения сложнопрофильных и тонкостенных изделий из карбида кремния на основе метода СЛС в сочетании с постобработкой.

Во второй главе приведено описание исходных материалов, технологического и аналитического оборудования, а также методик исследований.

В качестве исходных материалов для селективного лазерного спекания рассмотрены порошки карбида кремния F280, F320, F360, F1000 и гранулированный SiC.

С целью определения текучести порошков использована воронка Холла по ГОСТ 20899-98. Подготовленную порцию порошка высыпали в воронку с выходным отверстием 5 мм. В соответствии со стандартом, было выполнено три измерения из трех проб порошка по 50 г [4].

При определении насыпной плотности был использован волюмометр Скотта. Такой способ был выбран для обеспечения единства измерений, поскольку не все порошки обладали удовлетворительной текучестью для использования воронки Холла. Было

проведено по три измерения на трех навесках каждого порошка из пробы объемом 100 см³, согласно ГОСТ 19440-94 [4].

Для определения среднего размера частиц, а также кривой их распределения использован лазерный анализатор гранулометрического состава Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch GmbH, Германия) по ГОСТ Р 8.777-2011. Блок диспергирования позволял проводить измерения твердых материалов и суспензий в водной среде. Производилось по 2-5 измерений гранулометрического состава исследуемых порошков, впоследствии за результаты измерений принимались их усредненные значения. Форма частиц была оценена при помощи микроскопа Neophot 21 (Carl Zeiss Jena, Германия) и анализатора микроструктуры SIAMS (ООО «СИАМС», Екатеринбург) по ГОСТ 25849-83 [4].

При входном контроле на этапе поставки и при повторном просеве оборотного порошка для отделения целевой фракции использован ситовой анализатор АСВ-200 (НПК «Механобр-техника», Санкт-Петербург) с набором сит номиналом от 26 до 100 мкм [4].

Перед проведением процесса СЛС влага удалялась из порошка путем сушки в печи НК 7.7.7/3.5 (ЗАО «Накал – промышленные печи», Солнечногорск) при температуре 100-150 °С [4].

В качестве установки для СЛС использованы российские установки MeltMaster3D-160 и MeltMaster3D-1000 (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Москва). 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. Во избежание окисления (формирования SiO₂) при высокотемпературном воздействии в процессе СЛС рабочая камера заполнялась аргоном чистоты 6.0 (99,9999%), с постоянной прокачкой для поддержания уровня кислорода в камере не выше 700 ppm. Плотность энергии (ПЭ) (Е, Дж/мм³) является комплексной величиной, характеризующей лазерное излучение (ЛИ) и зависящая от заданных технологических параметров работы СЛС-установки определяется по формуле (1):

$$E = \frac{P}{v \cdot h \cdot d} , \quad (1)$$

где P – мощность лазера, Вт;

v – скорость сканирования, мм/с;

h – шаг сканирования, мкм;

d – высота слоя, мкм.

Оборудование для постобработки.

Пропитка углеродным полимером-прекурсором

Пропитка проводилась в фурфурилидендиацетоне, в фурановой смоле и других полимерах под воздействием вакуума. После пропитки проводилась сушка для отверждения полимера в порах при температуре 150 °С.

Пиролиз (карбонизация) проводился в инертной атмосфере Ar, в печи («Карболит 241»). СЛС-заготовки нагревали со скоростью менее 2 °С/мин до 1000 °С 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 2 до 6 раз.

Силицирование в вакуумной печи

После карбонизации образцы помещали в тигель из SiC, поверхность которого была покрыта нитридом бора (BN) для предотвращения агрегации кремния. Засыпали образцы в виде пористых СЛС-заготовок порошком кремния марки Кр00 с $d_{50} = 14$ мкм, масса которого в 1,2 раза превышала массу пористой СЛС-заготовки. Тигель помещали в графитовую печь сопротивления. Силицирование проводилось в вакуумной среде при уровне вакуума менее 0,01-0,001 Па. Сначала температура повышалась со скоростью 20 °С/мин до 1000 °С. СЛС-заготовки выдерживали в течение 1 часа при 700-1000 °С для пиролиза оставшегося полимера. Впоследствии температуру повышали до 1450 - 1650 °С при скорости нагрева 50 °С/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.

Оценка плотности изготовленных образцов

Для определения плотности образцов проводились измерения массы методом гидростатического взвешивания для образцов после СЛС и пироуглеродного уплотнения по ГОСТ 15139-69 (формула (2)) из-за наличия открытой пористости, а для образцов после финальной стадии постобработки (силицирования) по ГОСТ 25181-82 (формула (3)) [4].

$$\rho = \frac{M_1 \cdot \rho_3 \cdot \rho_{\text{ж}}}{(M_2 - M_3) \cdot \rho_3 - M_4 \cdot \rho_{\text{ж}}}, \quad (2)$$

где M_1 – масса образца на воздухе 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; ρ_3 – плотность рабочей жидкости, г/см³; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность материала защитного слоя, г/см³.

$$\rho = \frac{M_1 \cdot \rho_{\text{ж}}}{(M_1 - M_2)}, \quad (3)$$

где M_1 ; M_2 – масса образца на воздухе, масса образца в жидкости, г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости (воды), г/см³.

Микроструктурные исследования – РЭМ, ПЭМ и ЭДС анализ проводились с целью определения закономерностей спекания и влияния технологических параметров на микроструктуру получаемых образцов. Растровая электронная микроскопия выполнялась при помощи микроскопа Zeiss EVO 50 XVP (Carl Zeiss AG, Германия). Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) FEI Tecnai G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный состав определяли при помощи рентгеновского энергодисперсионного спектрометра EDAX. Кристаллографическую идентификацию фаз проводили методом одиночных рефлексов [1]. Идентификацию кольцевых электронограмм проводили с помощью программного обеспечения рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV при пересчёте масштаба электронограммы к длине волны Cu-K α [4].

Рентгенофазовый анализ конечного фазового состава образцов проводился на дифрактометрах ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) и D8 Discover (Bruker Optic GmbH, Германия) при использовании излучения CuK α . Полученные дифрактограммы расшифровывались с использованием базы данных JCPDS и ICDD PDF-2 и специализированного программного обеспечения [4].

Температурный коэффициент линейного расширения

Для определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) плотных образцов после силицирования и прошедших полный цикл постобработки, а также для 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, Германия) в диапазоне температур от 25 до 300°C при скорости нагрева 10°C/мин. Размер испытуемых образцов составлял 10 мм. Изменение длины при каждой температуре во время процедуры нагрева регистрировалось программным обеспечением Linseis.

ТКЛР при температуре T может быть вычислен с помощью следующего уравнения (4):

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (4)$$

где L_0 - номинальная длина при комнатной температуре, ΔL - изменение длины образцов, а ΔT - изменение температуры.

Окислительную стойкость СЛС образцов SiC после постобработки определяли согласно ГОСТ Р 57927—2017 путем изотермического отжига на воздухе при температуре 1000 °C в течение 30 ч в электрической печи шахтного типа марки СНОЛ 2.42/12,5-И1 с периодической фиксацией изменения массы исследуемых образцов на аналитических весах с дискретностью измерения 10^{-5} г.

Теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность компактных образцов определяли методами лазерной вспышки с использованием прибора LFA447 и дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (оба - Netzsch Германия).

Механические испытания

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 с нагрузкой до 100 кН.

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 при скорости нагружения 1 мм/мин. В результате испытаний строился график зависимости нагрузки от перемещения. Испытания продолжались до момента разрушения образцов.

Образцы, использованные для определения прочности на сжатие имели размер 10*10*10 мм, согласно ГОСТ 57606-2017.

В третьей главе описаны результаты по выбору исходных материалов, расчету начальной матрицы технологических параметров, их апробации и определению механизма спекания порошка SiC в процессе СЛС. Представлены результаты работ по исследованию влияния технологических параметров селективного лазерного спекания на плотность и микроструктуру получаемых образцов, и результаты по оптимизации технологических параметров.

Исходные материалы (SiC F280, F320, F360, F1000, гранулированный SiC) в качестве кандидатного сырья для СЛС SiC оценивались с точки зрения: формуемости порошкового слоя, морфологии, текучести, насыпной плотности и гранулометрического состава. Ключевыми параметрами при выборе являлись: текучесть - поскольку порошковый

материал должен беспрепятственно подаваться в рабочую зону за счет собственной текучести при открытии клапана системы подачи; формуемость слоя (отсутствие агломератов) - поскольку в процессе СЛС перед спеканием разравниватель должен формировать сплошной бездефектный порошковый слой SiC. Результаты оценки технологических свойств исходных порошковых материалов представлены в таблице 1.

По результатам сравнения порошковых материалов наилучшими показателями обладает порошок F360, однако он оказался коммерчески недоступен. Для дальнейшего использования в работе были выбраны порошки F280 и F320 близкие по свойствам в пределах погрешности измерения и обладающие удовлетворительной текучестью и формуемостью. Порошки более мелких фракций F1000 и гранулированный SiC не показали возможности формирования бездефектного порошкового слоя, поскольку имеют склонность к агломерации, независимо от их степени влажности. Морфология порошка SiC F320, выбранного в качестве основного исходного материала представлена на рисунке 1 [4].

Таблица 1 – Технологические свойства исходных порошковых материалов

№	Порошковый материал	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, 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	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	-
5	Гранулированный SiC	14-16	1,15	отсутствует	Нет, комкование	Округлая 85-88% Пластинчатая 6-11% Угловатая 2-3%

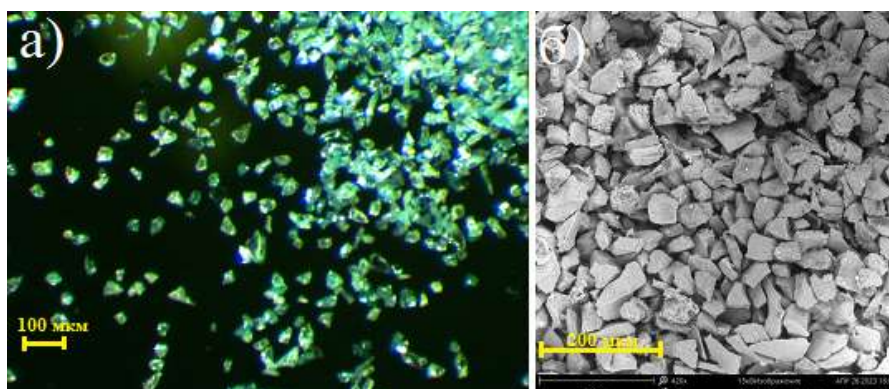


Рисунок 1 – Морфология порошка SiC F280: а) изображение со светового микроскопа x100; б) изображение с электронного микроскопа x420.

На начальном этапе формирования матрицы эксперимента был использован опыт исследователей по селективному лазерному спеканию керамического порошка Al_2O_3 . 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, с учетом различия теплопроводности в 3-6 раз в зависимости от температуры. Согласно (5), для SiC требуется в ~6 раз меньше плотность энергии, чем для Al₂O₃ (рис. 2, табл. 2).

$$Q(E) = \Delta T \cdot \sqrt{c \cdot \rho \cdot \lambda \cdot \tau}, \tag{5}$$

где Q(E)-плотность энергии, ΔT-изменение температуры, c-теплоемкость, ρ-плотность вещества, λ-теплопроводность, τ-время воздействия.

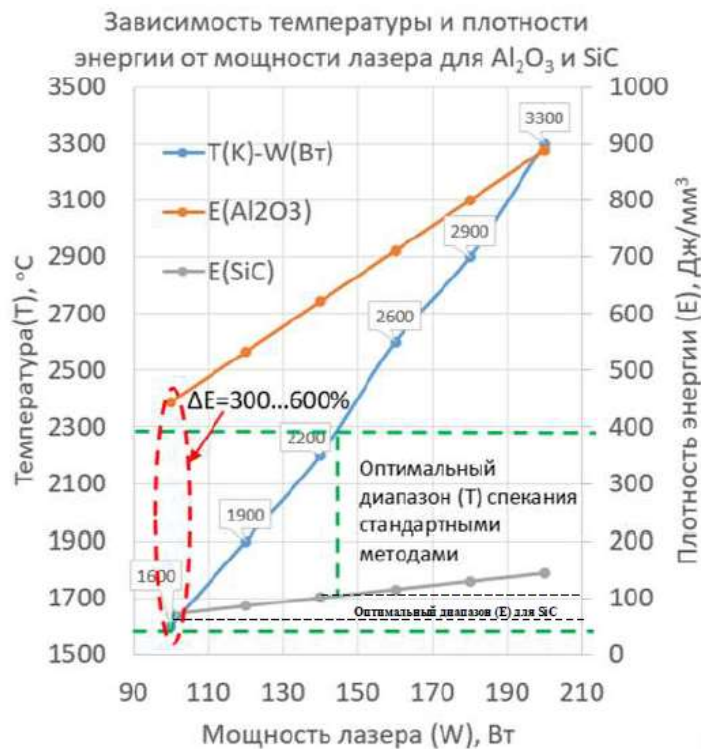


Рисунок 2 – Расчет плотности энергии для лазерного нагрева SiC порошка, исходя из данных по Al₂O₃

Таблица 2 - Расчет плотности энергии и технологических параметров для лазерного нагрева SiC порошка, исходя из данных по Al₂O₃

	Мощность, Вт	Скорость сканирования, мм/с	Температура, °C	ПЭ, Дж/мм ³	Шаг, мкм	Высота слоя, мкм
Al ₂ O ₃	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		2100	101		
	160		2600	115		
	180		2900	129		
	200		3300	144		

Спекание SiC требует в ~6 раз меньшей плотности энергии, чем для Al_2O_3 . Для попадания в оптимальный температурный диапазон спекания 1600-2300 °С требуется использовать плотность энергии (ПЭ) 70-100 Дж/мм³ с соответствующими технологическими параметрами. С целью установления влияния величины ПЭ лазерного излучения на микроструктуру и фазовый состав порошка SiC были проведены опыты по спеканию нескольких порошковых слоев с рассчитанными значениями плотности энергии и со значениями выше и ниже расчетного диапазона (рисунок 3, 4).

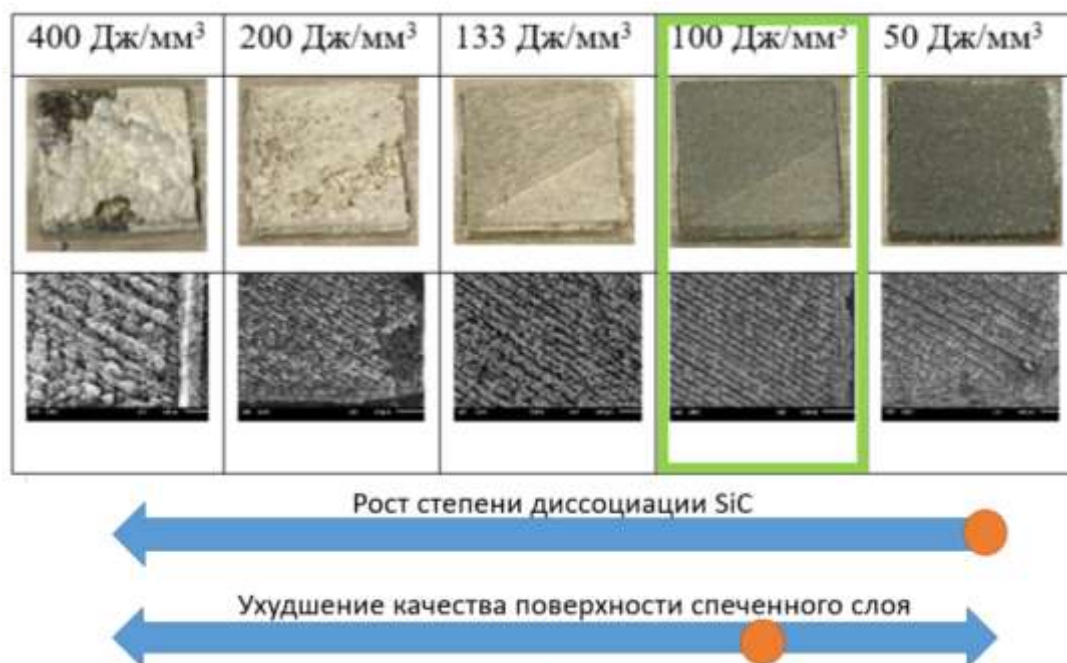


Рисунок 3 - Влияние плотности энергии на качество и степень диссоциации получаемой поверхности порошкового слоя SiC

Рисунок 3 наглядно демонстрирует влияние плотности энергии на качество поверхности, а также степень диссоциации SiC. При мощности 400 Дж/мм³, типичной для металлических материалов, наблюдается значительная диссоциация на поверхности образца. Цвет поверхности изменился с изначального серебристо-серого на светло-серо-белый, что связано с выделением кремния и образованием оксидов. Поверхность имеет вспененный, пузырчатый вид ввиду значительного перегрева, активной диссоциации SiC и газовыделением в процессе испарения материала. При таком тепловом воздействии порошковый слой имеет значительный рельеф в вертикальном направлении, что не позволяет бездефектно нанести и спечь последующие слои, что приводит к разрушению поверхности и невозможности формирования образца с помощью данного режима. Также на фотографиях (рис.3) стоит отметить агломераты порошковых частиц, что также, связано с переизбытком энергии и с локальным образованием ванн расплава кремния, которые приводят к такому явлению, как агломерация вокруг себя порошковых частиц, что также наблюдается при сплавлении порошков металлических материалов.

Со снижением плотности энергии наблюдается уменьшение дефектности порошкового слоя после спекания, а также уменьшение интенсивности светлого оттенка поверхности, вызванного диссоциацией SiC. При снижении плотности энергии до порогового значения порядка 100 Дж/мм³ и ниже наблюдается равномерный темный цвет поверхности образцов после лазерного воздействия. Наилучшее качество поверхности спекленного порошкового слоя достигается при ПЭ 100 Дж/мм³, что связано с возрастающей степенью диссоциации выше данного значения. При снижении ПЭ до 50 Дж/мм³ из-за недостатка энергии не

происходит надежного спекания порошковых частиц, что приводит к дефектам при нанесении последующего слоя.

Рисунок 4 с данными об изменении фазового состава в зависимости от ПЭ подтверждает возрастающую степень диссоциации SiC с повышением ПЭ. При возрастающей ПЭ в диапазоне от 50 до 400 Дж/мм³ происходит линейное снижение доли фазы SiC с одновременным ростом доли продуктов диссоциации – фаз свободных Si от 11,2 до 29,0 % и C от 0,3 до 2,9 %.

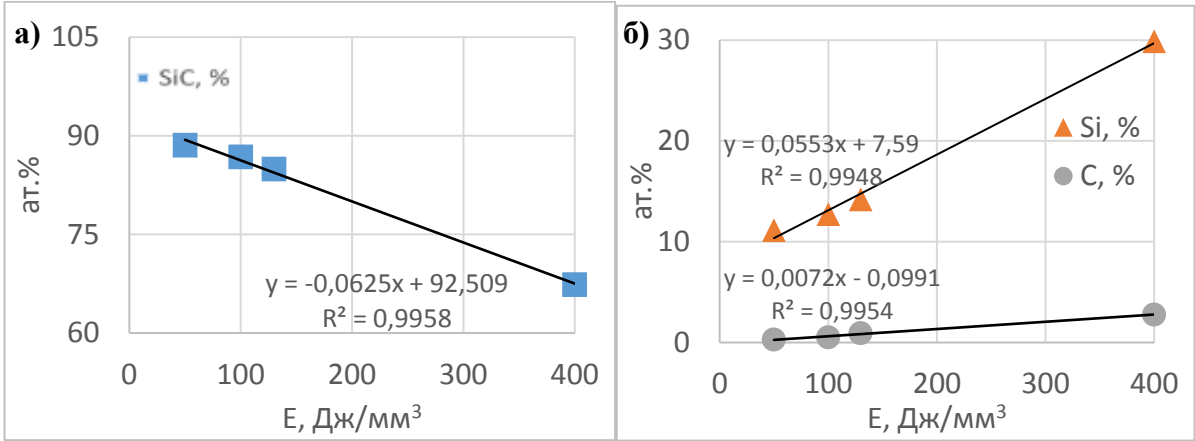


Рисунок 4 - Зависимость фазового состава СЛС-заготовок от плотности энергии при их формировании (по данным РФА)

На следующем этапе проводился микроструктурный анализ с целью установления закономерностей эволюции ее морфологии, химического и фазового состава. На рисунке 5 приведены микрофотографии порошковых частиц SiC и их поверхности после лазерного спекания при различных увеличениях.

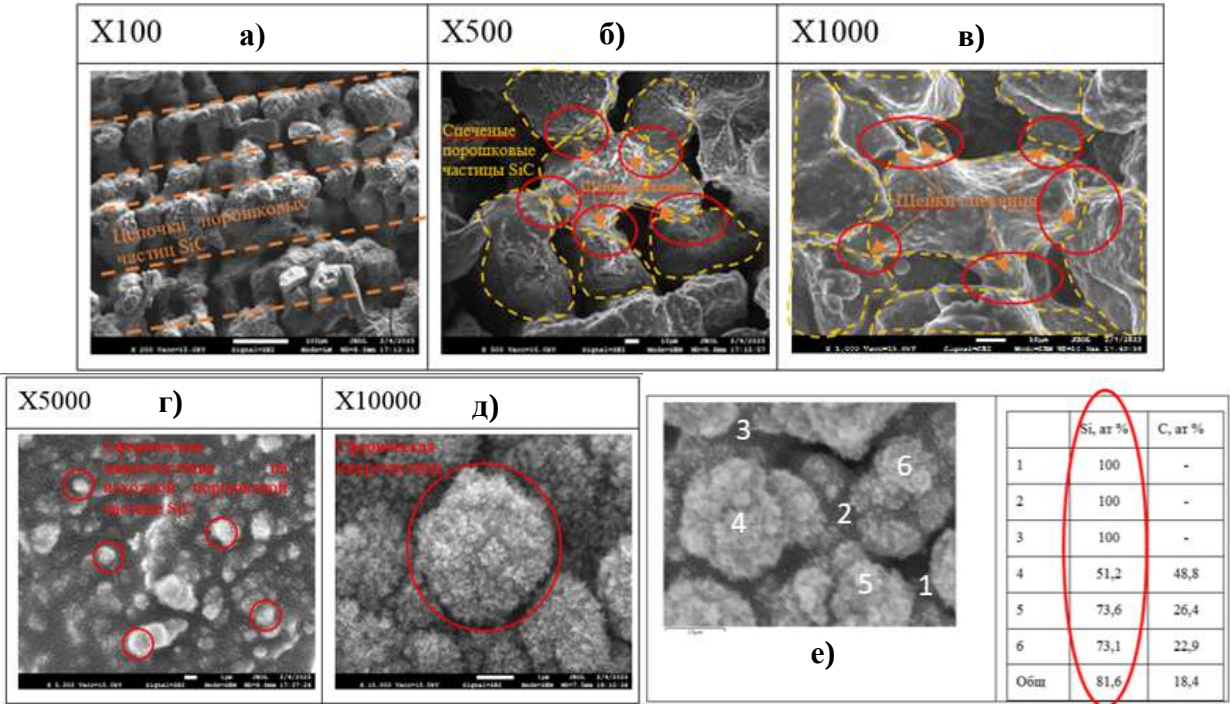


Рисунок 5 - Микрофотографии порошковых частиц SiC и их поверхности после лазерного спекания

На микрофотографии при увеличении x100 (рис. 5) изображена поверхность спеканного порошкового слоя, на которой можно наблюдать исходные порошковые

частицы SiC со средним размером 50 мкм, изначально выстроенные в цепочки в ходе нанесения порошкового слоя. Границы контактов порошковых частиц имеют плавный переход – шейку, которая образовалась в результате спекания при лазерном температурном воздействии. Поскольку исходные порошковые частицы, в основном, имели неравноосную оскольчатую форму, то из-за неплотной укладки и отсутствия дополнительного давления в процессе спекания, порошковый слой после СЛС имеет значительные пустоты между спеченными частицами, и, соответственно, плотность сопоставимую с начальной плотностью укладки слоя. Каждая из частиц после спекания морфологически изменилась, исчезли острые углы характерные для оскольчатой формы, на поверхности сформировались сферические микрочастицы размером 1-7 мкм.

При увеличениях $\times 5000$ и $\times 10000$ видна важная особенность, изменившейся после СЛС микроструктуры: появление на поверхности исходных порошковых частиц поверхностных сферических микрочастиц. В составе сформированных сферических микрочастиц по данным ЭДС анализа преобладает кремний, визуально они также отличаются значительно более светлым оттенком, чем поверхность исходной порошковой частицы SiC, на которой они сформировались.

На рисунке 6 представлена зависимость морфологии поверхности исходных порошковых частиц SiC от плотности энергии лазерного излучения. Желтые пунктирные линии - границы исходных порошковых частиц SiC, красные сплошные линии – сферические микрочастицы, сформированные на поверхности исходных частиц SiC. Из рисунка 6 следует, что такие параметры, как: размер, количество, плотность распределения сферических микрочастиц имеют линейную зависимость от плотности энергии при лазерном воздействии. Как и в случае с агломерацией порошковых частиц при высокой плотности энергии (рис. 3), аналогичный эффект наблюдается и в случае со сферическими микрочастицами - происходит их агломерация, сокращение общего количества и увеличение среднего размера.

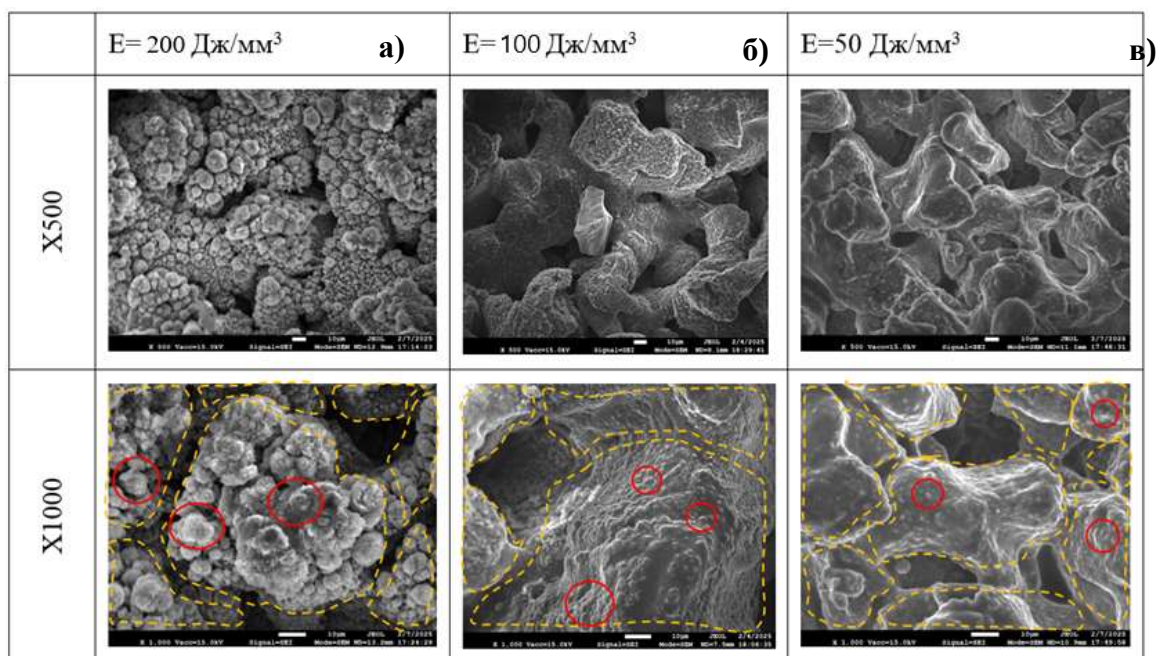


Рисунок 6 - Морфология поверхности исходных порошковых частиц SiC в зависимости от плотности энергии лазерного излучения (E , Дж/мм³)

После лазерного воздействия с высокой плотностью энергии ($\geq 200 \text{ Дж/мм}^3$) происходит увеличение размера сферических микрочастиц вплоть до 7 мкм и их агломерация. С понижением плотности энергии наблюдается значительное сокращение

количества таких агломератов, вплоть до их исчезновения, а также сокращение общего количества самих сферических микрочастиц и их среднего размера до 1 мкм.

Преобладание кремния в составе микрочастиц на поверхности исходных порошковых частиц и наличие областей свободного кремния свидетельствует о том, что при в результате высокоскоростного нагрева происходила локальная диссоциация SiC в поверхности исходных порошковых частиц с формированием расплава на основе Si и сферических микрочастиц при его кристаллизации.

С целью углубленного анализа и определения закономерностей изменения химического и фазового состава по сечению единичной порошковой частицы SiC при лазерном воздействии, была выбрана подходящая область и произведена вырезка ламели с помощью FIB (ФИП) для дальнейшего исследования поперечного сечения порошковой частицы SiC (рис. 7а) при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Толщина модифицированного лазером поверхностного слоя частицы карбида кремния составляет 6-7 мкм. Условно измененный слой можно разделить на два подслоя – приповерхностный и промежуточный, схема представлена на рисунке 7б. Жёлтой пунктирной линией отмечены условные границы слоев в измененной поверхности порошковой частицы SiC.

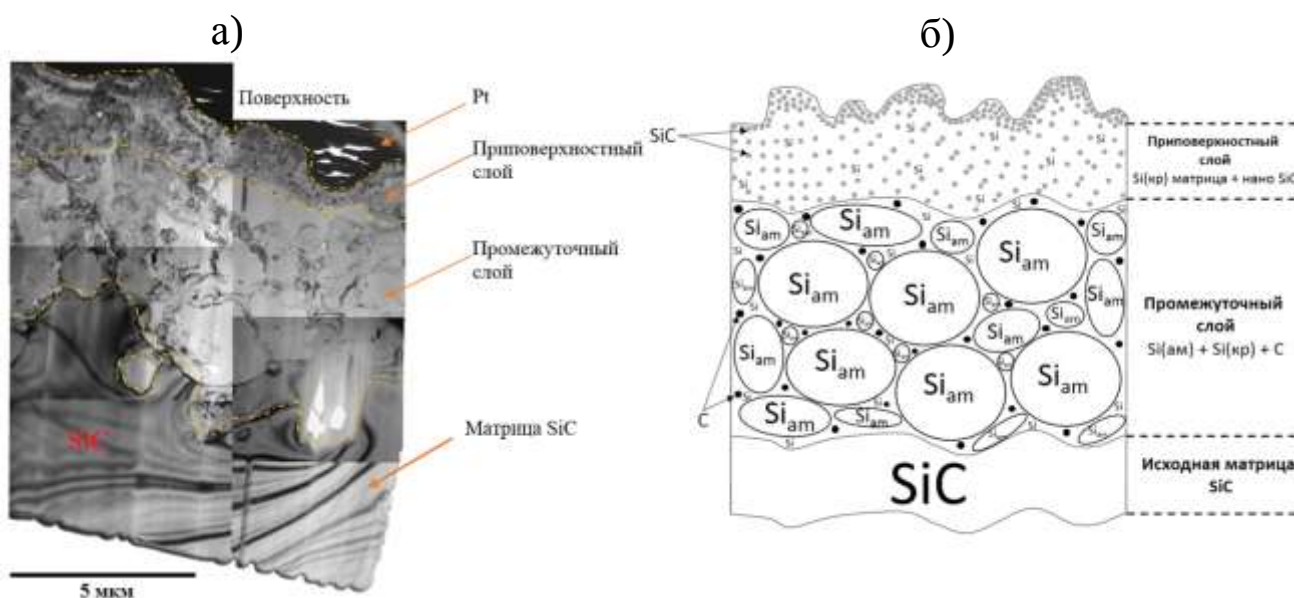


Рисунок 7 - Сечение трансформированного поверхностного слоя порошковой частицы SiC после лазерного воздействия: а) – микрофотография; б) – схема.

В приповерхностном слое (рис. 8а) обнаружены дисперсные частицы близкие по периоду решетки к SiC (PDF# 01-073-1665, решётка F43m, $a = 4,348 \div 4,359 \text{ \AA}$). Матрицу, в которой расположены эти частицы, формирует кристаллический кремний (PDF# 00-901-3108, решётка Fd3m, $a = 5,452 \text{ \AA}$). На кольцевой электронограмме отражения (2 2 0) SiC и (2 2 2) Si накладываются друг на друга из-за близости межплоскостных расстояний. Так же и с отражениями (3 1 1) SiC и (4 0 0) Si. Гранулометрический анализ дисперсных частиц SiC установил, 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.

В промежуточном слое (рис. 8б) 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 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, зачастую имеющих радиальный контраст. Размер частиц графита составляет 0,3-0,8 мкм.

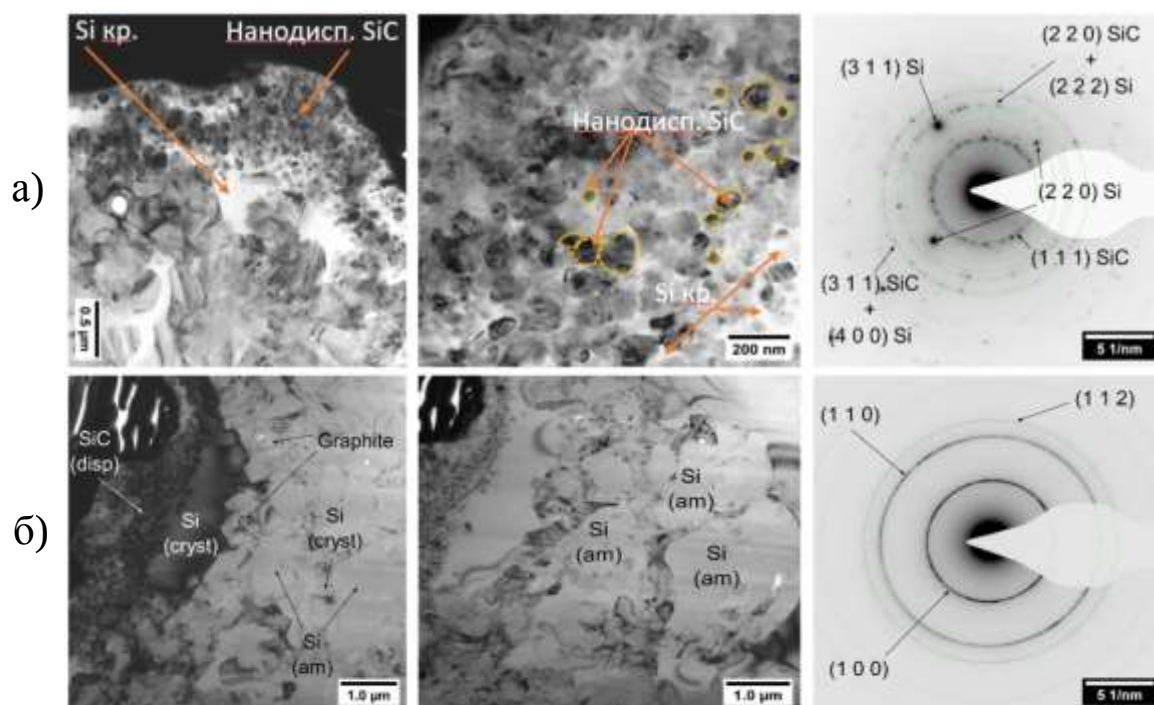


Рисунок 8 - Микроструктура трансформированной лазерным излучением поверхности исходной порошковой частицы SiC: а) - приповерхностного слоя; б) – промежуточного слоя.

Исходя из анализа рисунков 7 и 8 можно сделать следующие выводы:

1) Приповерхностный слой текстурирован сферическими областями размером до 7 мкм, и представлен кристаллическим Si, армированным 40 - 60 нм кристаллами SiC на глубину до 1-2 мкм, образованными продуктами диссоциации исходных SiC частиц - Si и C, соответственно.

2) Промежуточный слой 3 - 5 мкм характеризуется смесью аморфного и кристаллического Si с единичными частицами графитизированного углерода 0,3 - 0,8 мкм. Таким образом воздействие Yb лазерного излучения ($\lambda = 1070 \text{ нм}$) в среде Ar (6.0) на порошок SiC обеспечивает спекание за счет протекания диссоциации на поверхности исходных порошковых частиц SiC с формированием композитного слоя с двухслойной структурой на основе Si и формированием шеек спекания в областях межчастичных контактов порошковых частиц в сформированном слое (рис. 9).

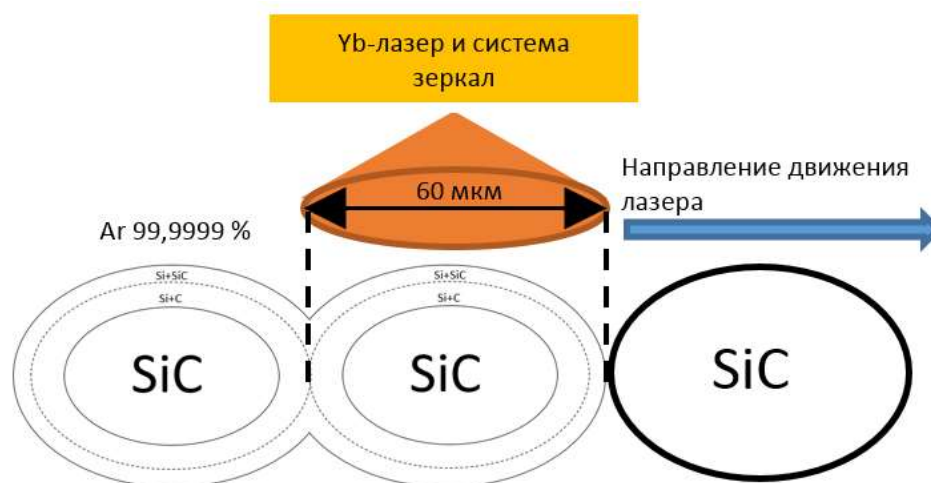


Рисунок 9 - Схема эволюции структуры SiC в процессе СЛС

Ключевым свойством получаемых изделий, на которое ориентировались при оптимизации технологических параметров являлась плотность, поскольку целью является изготовление плотных изделий со сложной геометрией. В свою очередь, как было показано в предыдущей главе, структура спеченного слоя образцов на основе предварительно рассчитанных параметров имеет несплошный вид со значительными пустотами между дорожками (треками) при проходе лазера, что негативно отражается на плотности СЛС-заготовок изделий и потребует большего количества циклов пироуглеродного уплотнения для насыщения пористости.

Таким образом, на первом этапе оптимизации технологических параметров была оценена ширина единичной области спекания, которая составила 60 мкм (рис. 10а) и исходя из чего был выбран шаг сканирования, то есть интервал между дорожками (треками) при проходе лазера на уровне 60 мкм, соответственно (схема на рис. 10б). Такое значение шага сканирования обеспечивает плотное примыкание спеченного трека при каждом новом проходе лазера, обеспечивая надежное спекание и наиболее высокую плотность спеченного порошкового слоя и изделия в целом.

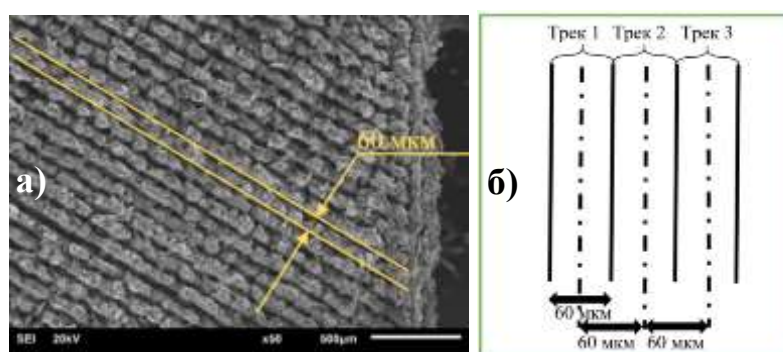


Рисунок 10 – Ширина единичной области (трека) спекания при воздействии ЛИ на порошок карбида кремния:

Поскольку при лазерном воздействии перпендикулярно порошковому слою частицы находятся в зоне прямого контакта с лазерным пятном, то примыкание треков друг другу обеспечивает надежное формирование шеек спекания в горизонтальном направлении. Однако также необходимо было обеспечить надежную адгезию порошковых слоев между собой, то есть спекание нового слоя с предшествующим, который находится вне зоны прямого воздействия лазерного излучения. Говоря о влиянии высоты слоя, стоит отметить поэтапность выбора оптимального значения этой величины в ходе проведенной работы. Экспериментально опробовано значение высоты слоя от 100 до 30 мкм и скорректировано

до диапазона 50-30 мкм, при котором обеспечивается полное «перекрытие» тепловым воздействием границы нового и предыдущего слоев. Оптимальное значение высоты слоя составило 30 мкм (рисунок 11), поскольку способствовало увеличению плотности образцов и снижению расслоения между спекаемыми слоями, улучшению качества боковой поверхности образцов.

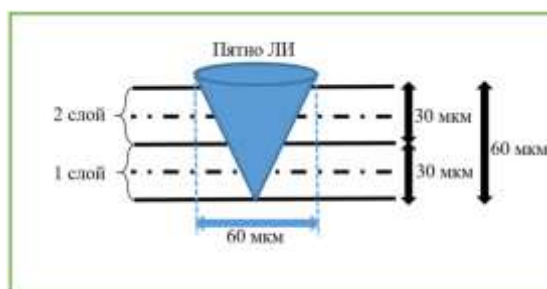
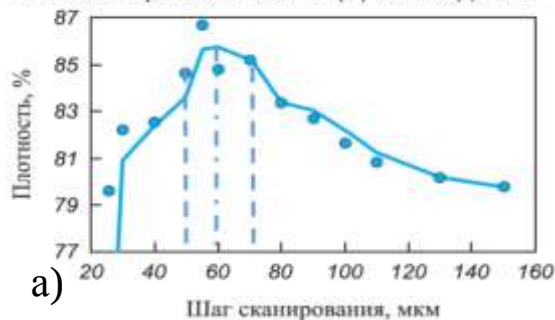


Рисунок 11 – Высота единичной области спекания при воздействии ЛИ на порошок карбида кремния.

Таким образом, в качестве постоянных параметров для достижения наибольшей плотности изделий приняты шаг сканирования на уровне 60 мкм, высота слоя 30 мкм и рассчитанный по температуре воздействия параметр плотности энергии на уровне 70-100 Дж/мм³. Переменными параметрами были мощность лазерного излучения и скорость сканирования порошкового слоя, ограниченные характеристиками СЛС-установки. С целью установления зависимостей были проведены эксперименты по влиянию величины шага и ПЭ на плотность получаемых СЛС-заготовок, отличающихся от расчетных. Исходя из полученных экспериментальных данных построены график зависимости относительной плотности от технологических параметров – шага сканирования и плотности энергии (рисунок 12 а и б). Из рис.12а следует, что плотность образцов нелинейно зависит от шага сканирования. Наблюдается рост плотности с увеличением шага сканирования с достижением пика при значении 50 - 70 мкм. Это связано с тем, что при меньшем значении шага наблюдается переизбыток тепловой энергии, что отражается на дефектности слоев из-за диссоциации (рис. 3), а при значениях выше данного диапазона шага сканирования наблюдаются неспеченные области между треками, влияющие на плотность всего изделия. Что характерно, для данного материала шаг существенно влияет на плотность образцов и может быть использован для управления плотностью изделий в сечении или для формирования изделия с заданной плотностью. Для плотности энергии, как и для шага сканирования, существует определенное пиковое значение (рисунок 12б), после которого рост уровня плотности сменяется его снижением, что характерно и для других материалов [4]. Оптимальный диапазон значений ПЭ определен на уровне 90±10 Дж/мм³, при котором обеспечивается наибольшая плотность получаемых СЛС-заготовок изделий до 87%.

Влияние шага сканирования и высоты слоя на плотность при величине ПЭ (Е) 80-100 Дж/мм³



Рабочий диапазон ПЭ (Е) для СЛС SiC и максимально достижимая относительная плотность (ρ) при соответствующей ПЭ

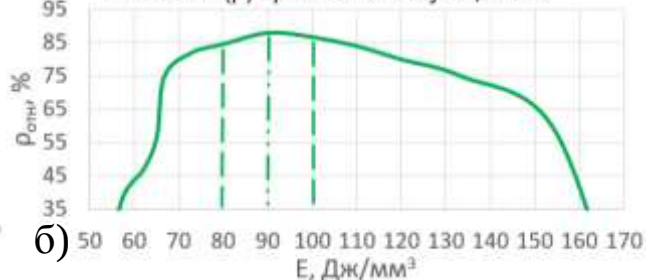


Рисунок 12 – Основные зависимости плотности образцов из карбида кремния от шага сканирования (а) и плотности энергии (б)

Полученная величина плотности превосходит значения, приведенные в зарубежных публикациях. Стоит отметить, что в работе использовался чистый порошок SiC без связующего, а форма частиц порошка была неравноосной с большим отношением сторон друг другу (до 1:5). Несмотря на это удалось достичь достаточно высоких для данного материала и технологии значений плотности получаемых образцов. Для дальнейшего увеличения плотности образцов разработана технология постобработки на основе пироуглеродного уплотнения и силицирования [4].

В пятой главе представлены работы по изучению и оптимизации технологических параметров различных методов постобработки СЛС-заготовок с исследованием микроструктуры, определением фазового состава и свойств получаемых изделий. Приведены результаты исследования влияния высоты слоя при СЛС на процесс постобработки и плотность получаемых изделий.

На рисунке 13 приведена схема технологического процесса получения изделий по комплексной технологии, включающей СЛС и два варианта постобработки: (1) – представляет сочетание пироуглеродного уплотнения (PIP – precursor impregnation and pyrolysis – пропитка прекурсором и пиролиз) с жидкофазным силицированием (LSI - liquid silicon infiltration - пропитка расплавом кремния). Пироуглеродное уплотнение представляет собой насыщение пористой СЛС-заготовки полимером с высоким выходом углерода при пиролизе, что обеспечивает насыщение пористости свободным углеродом и обычно реализуется за несколько повторяющихся циклов «пропитка-пиролиз». На этапе силицирования при взаимодействии свободного пироуглерода с расплавом кремния на месте сети пор и межпоровых каналов происходит формирование вторичной кристаллической структуры в виде каркаса вторичного карбида кремния (SiC_{II}) (рис.14). Альтернативным способом постобработки является использование силицирования для устранения пористости без предварительного цикла пироуглеродного уплотнения. Такой способ постобработки значительно сокращает временные затраты на процесс постобработки, однако приводит к повышенному содержанию свободного кремния в структуре конечного изделия, что, в свою очередь, влияет на характеристики получаемых изделий. Таким образом, в зависимости от назначения изделия и требуемых теплофизических или механических свойств, может быть выбран соответствующий способ постобработки.



Рисунок 13 - Схема технологического процесса производства изделий из SiC

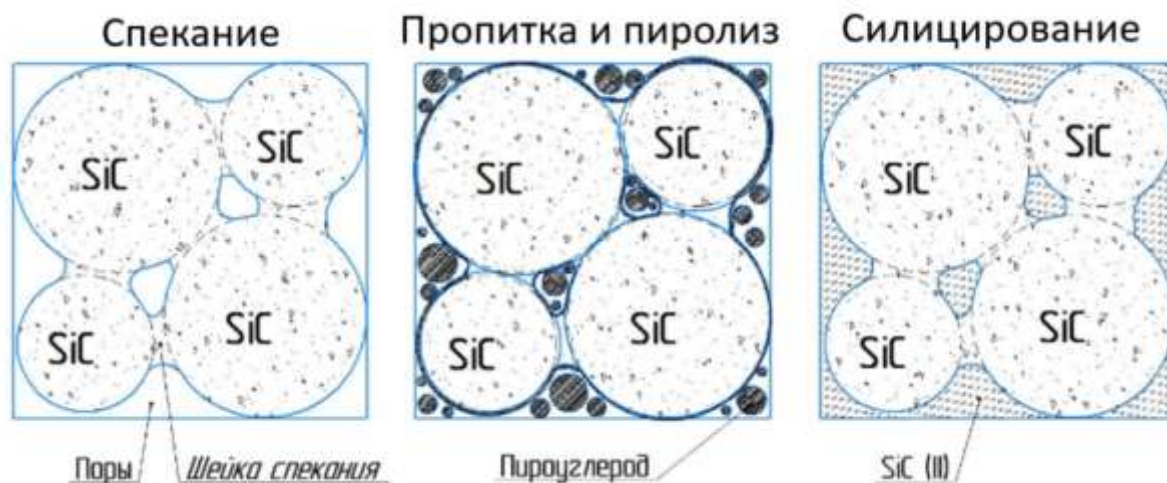


Рисунок 14 – Схема стадий постобработки СЛС-изделий

В результате проведения постобработки СЛС-заготовок были получены плотные образцы. Образцы имеют характерный блеск, который можно объяснить выделением на внешней поверхности свободного кремния. В процессе пропитки кремний проникает по капиллярному механизму вглубь пористой СЛС-заготовки. Затем он взаимодействует с пироуглеродом в порах, а также со спеченным первичным карбидокремниевым каркасом образца. При кристаллизации кремния происходит объемное расширение до 11 %, фронт затвердевания движется к поверхности, сопровождаясь выдавливанием расплава кремния из объема на поверхность образцов, поэтому окончательное затвердевание расплава Si происходит вблизи поверхности [5].

Дополнительно стоит отметить, что глубина проникновения расплава в объем СЛС-заготовки ограничена наличием закрытой пористости, величиной пор и реакционной способностью углерода. Избыточное количество циклов пироуглеродного уплотнения приводит к чрезмерному насыщению образца углеродом и, уменьшению размера пор, а также закупориванию большинства поровых каналов, что впоследствии делает невозможным проникновение расплава кремния вглубь СЛС-заготовки и ограничивается поверхностной пропиткой на глубину от 1 до 1,5 мм. [5].

На рисунке 15 показана зависимость начальной плотности от числа циклов пироуглеродного уплотнения для образцов, изготовленных с высотой слоя 50 и 30 мкм. Как правило, у образцов с высотой слоя 50 мкм она ниже на 13-16 %, чем у образцов с высотой слоя 30 мкм. Такая разница в начальной плотности может свидетельствовать о более плотной укладке слоя и более полном протекании процесса спекания в меньшем по высоте слое [5].

Пористые СЛС заготовки были подвергнуты пироуглеродному уплотнению (вакуумной пропитке раствором фурановой смолы и карбонизации). Заметный прирост массы у образцов «30 мкм» прекращается со 2 цикла РПР (рис. 15б), а у образцов «50 мкм» после 4 цикла РПР (рис. 15а), что свидетельствует о полном насыщении образцов. Таким образом, для образцов «50 мкм» предел пироуглеродного уплотнения достигается за 4-5 циклов, а для образцов «30 мкм» за 2-3 цикла. 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 плотности образцов, что также подтверждается измерениями плотности. Разница в размерах пор и поровых каналов определяет их пропускную способность и влияет на насыщение образцов при их пропитке: плотность после последнего цикла пироуглеродного уплотнения для образцов «50 мкм» составляет 1,78-1,94 г/см³, для образцов «30 мкм» 1,59-1,85 г/см³ [5].

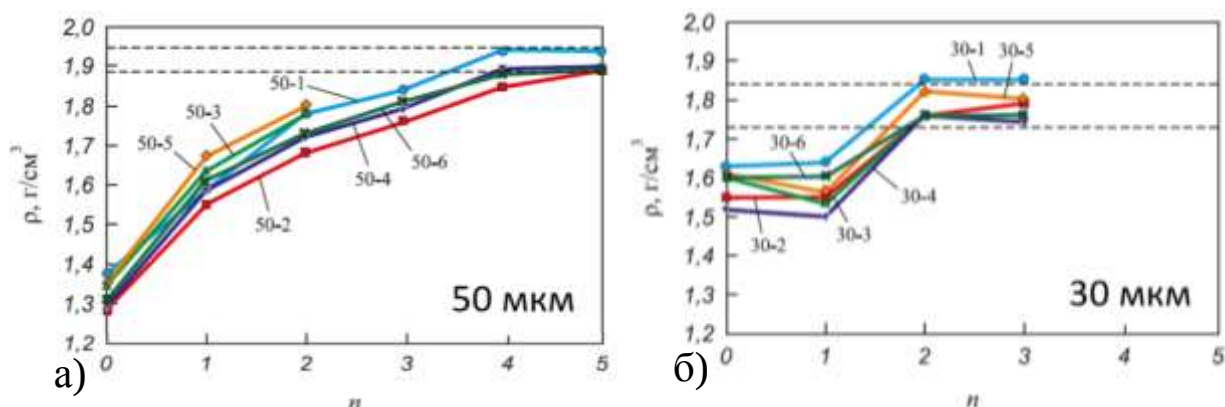


Рисунок 15 — Изменение плотности образцов, подвергнутых пироуглеродному уплотнению, в зависимости от количества циклов PIP: а) высота порошкового слоя 50 мкм; б) высота порошкового слоя 30 мкм.

Образцы после пироуглеродного уплотнения пропитывались жидким кремнием – силицировались. На рисунках 16а и 16б приведены зависимости плотности образцов от количества пропиток и зависимость плотности после силицирования от плотности после последнего цикла PIP, соответственно [5]. Из приведенных графиков следуют следующие выводы: 1) – количество пропиток влияет на конечную плотность изделия, однако линейная зависимость не в полной мере описывает это влияние, что связано с наличием других факторов, таких как размер пор закрытая пористость и влияющие на насыщение и перенасыщение заготовки изделия пироуглеродом; 2) – плотность конечного изделия линейно зависит от плотности после пироуглеродного уплотнения, что при возрастающем количестве пироуглерода в порах объясняется формированием на этапе силицирования большей доли вторичного карбида кремния в объеме образца.

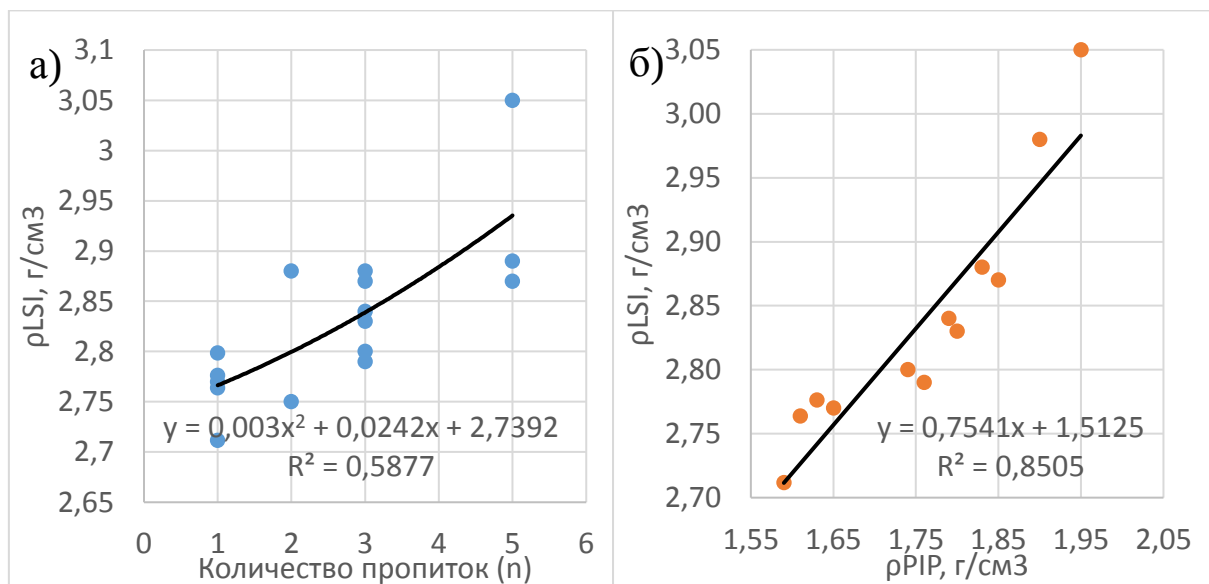


Рисунок 16 – Общие зависимости плотности образцов после силицирования: а) от кол-ва предварительных пропиток; б) от плотности после последней пропитки

Дополнительно было проведено сравнение плотности образцов изготовленных по одним технологическим режимам СЛС и прошедших различную постобработку: LSI и PIP+LSI (рис. 17) [5].

По результатам анализа диаграммы 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 ~10-15 % [5].

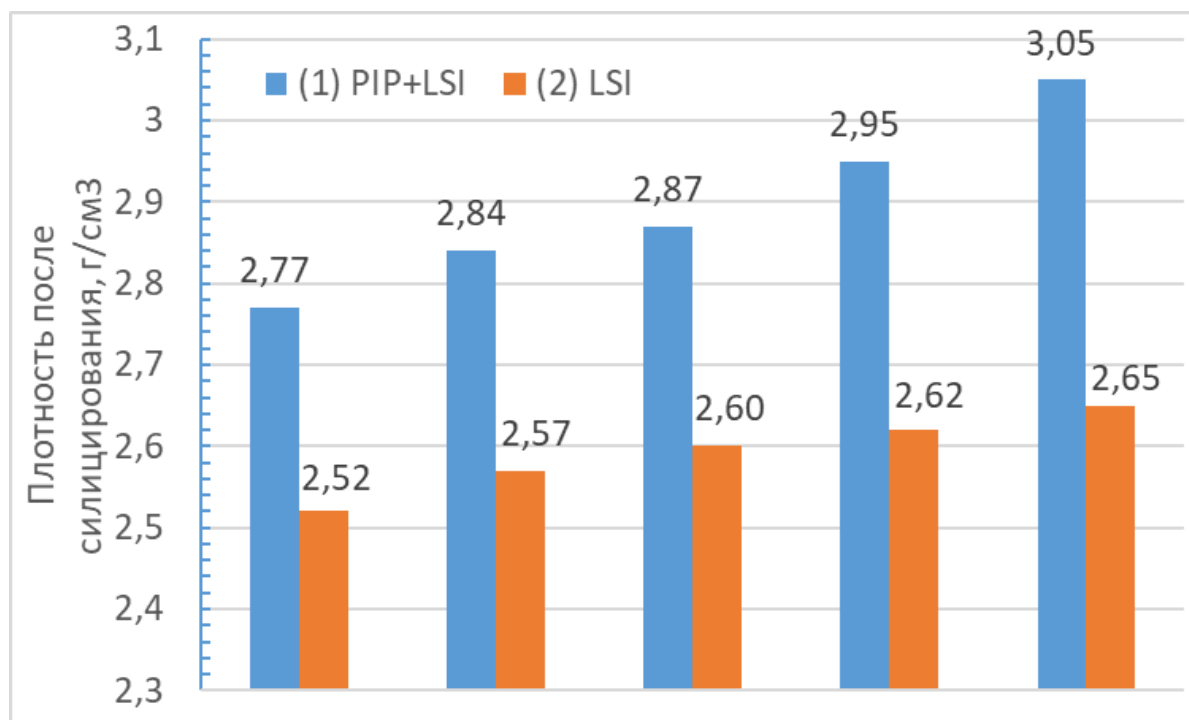


Рисунок 17 – Сравнительная столбчатая диаграмма плотности образцов 30 мкм, образцов после полного цикла (PIP+LSI) и прошедших только стадию силицирования (LSI).

При анализе микрофотографий образцов, прошедших разные варианты постобработки (рис. 18) следует иметь ввиду, что частицы исходного порошка SiC представлены неравноосными темно-серыми частицами оскольчатой и игловидной формы, кремний выглядит как светло-серые области, частицы непрореагировавшего пироуглерода по сравнению с SiC более темные, поры на изображениях имеют черный цвет, вторичный карбид кремния имеет более светлый оттенок, чем частицы исходного порошка, и более темный, чем свободный кремний [5].

Для образца «PIP+LSI» (рис. 18а) характерна пятнистая структура, создаваемая разрозненным распределением свободного кремния в матрице карбида кремния. Углерод и поры равномерно распределены по сечению образца, кремний неравномерно [5].

Для образца «LSI» (рис. 18б) после силицирования характерна структура, где равномерно распределены частицы исходного порошка SiC и свободный кремний привнесённый на этапе силицирования на место бывших пор. Структура всех LSI-образцов плотная с единичными порами, локализованными преимущественно в теле карбидокремниевой фазы, что связано с выкрашиванием при приготовлении металлографических шлифов.

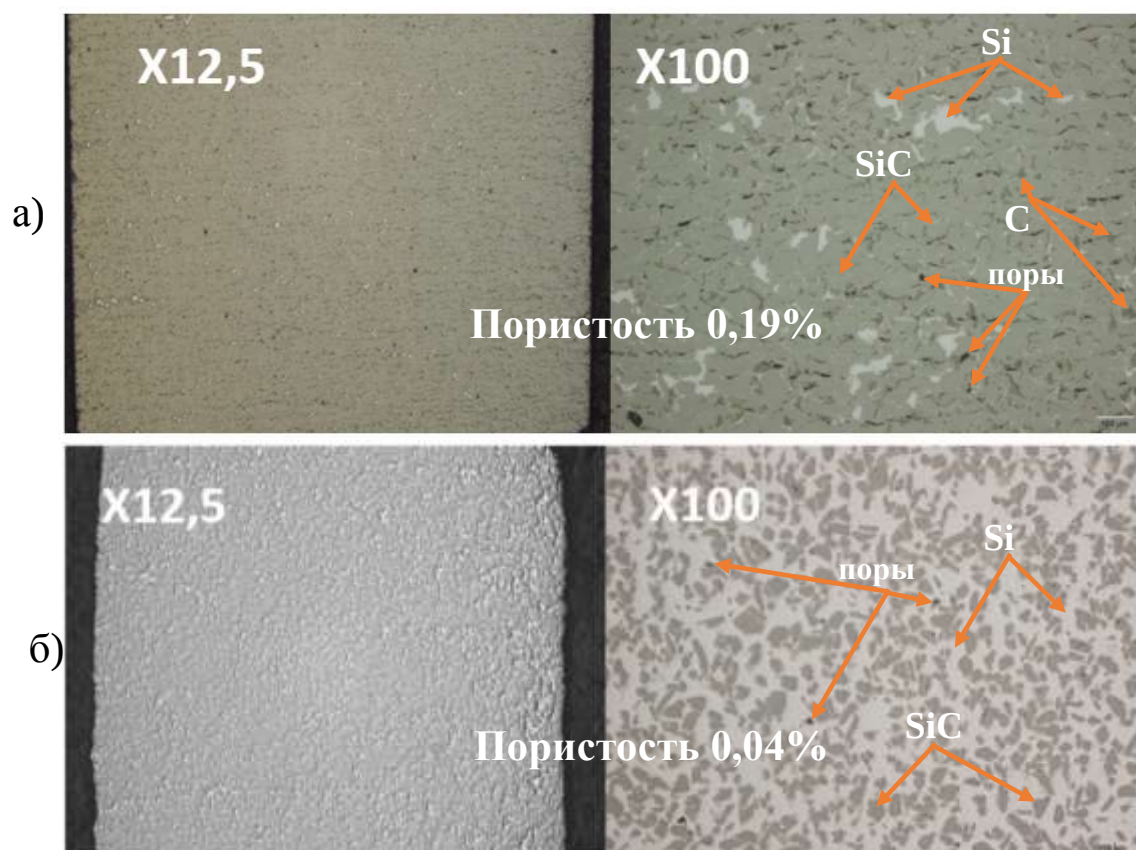


Рисунок 18 – Микроструктура поперечных сечений образцов 50 мкм: а – исходное изображение LSI образца; б – изображение LSI образца с окрашенными структурными составляющими; в – исходное изображение образца PIP+LSI; г – изображение образца PIP+LSI с окрашенными структурными составляющими

На рисунке 19 приведен пример образца, в котором произошло неполное превращение свободного пироуглерода и кремния во вторичный карбид кремния. Можно отметить начало взаимодействия кремния с углеродом с образованием на границе их взаимодействия кристаллов вторичного карбида кремния.

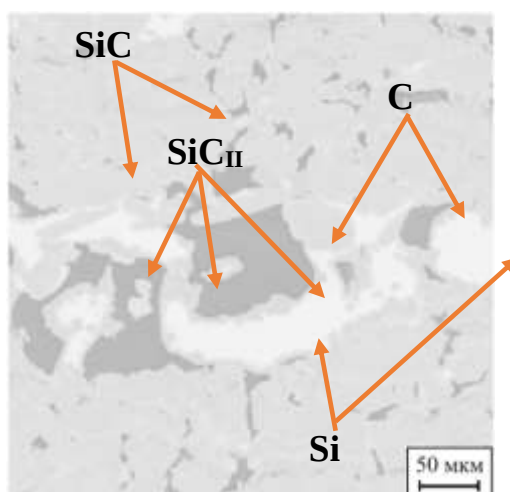


Рисунок 19 – Взаимодействие свободного кремния и углерода с образованием вторичного карбида кремния

При более детальном анализе карбидокремниевой фазы (порошковых частиц SiC), установлено наличие в отдельных зернах SiC мелкодисперсные микрочастицы близкие по составу к SiC, а отдельные к чистому углероду (рис. 20). 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 образованной за счет постобработки фазой. Углеродная фаза представляет собой цепочку точечных включений, локализованных в приграничной области карбидных кристаллов. Совокупность данных факторов в сочетании с ранее обнаруженными единичными частицами графитизированного углерода в трансформированном слое порошковых частиц SiC после лазерного воздействия дает основание говорить об участии данного свободного углерода в формировании фазы SiC, наряду с пироуглеродом, совместно обеспечивая повышение доли SiC от 11 до 35 % [5].

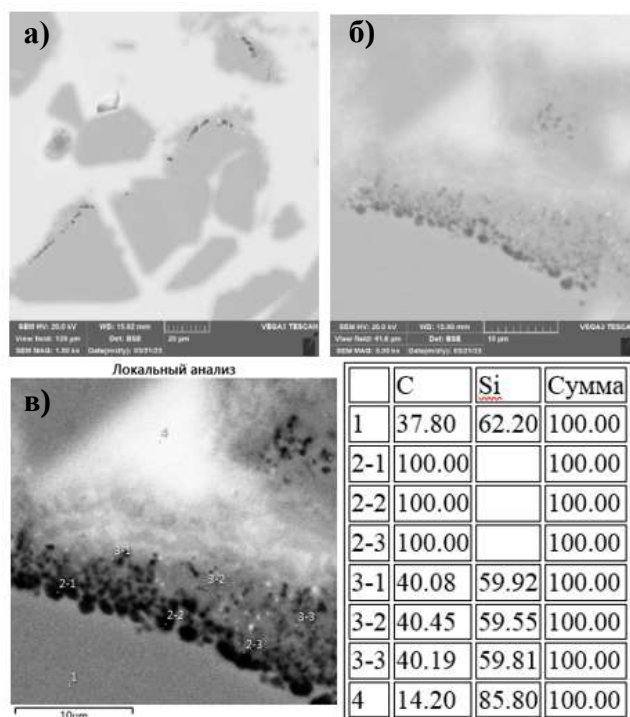


Рисунок 20 - Выделения углеродной фазы в SiC включениях: а) – x1500; б) - x5000; в) - x5000, локальный анализ химического состава.

В таблице 3 представлено содержание карбидокремниевой фазы, свободного кремния и углерода в образцах «PIP+LSI» и «LSI». По данным проведенной томографии пористость в образцах LSI составляет до 0,04 %, а в образцах PIP+LSI до 0,19 % [5].

Таблица 3 – Фазовый состав и свойства образцов «PIP+LSI» и «LSI».

Образец	Поры (%)	Si (%)	C (%)	SiC (%)	Плотность, г/см ³	Теплопроводность, Вт/(м*К)	ТКЛР, 10 ⁻⁶ К
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	134	3,4-3,7
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

При рассмотрении данных таблицы 3 можно сделать вывод, что образцы без предварительной PIP обработки имеют до 35 % меньше SiC фазы в составе, чем образцы после полного цикла (PIP+LSI), что связано с отсутствием образования вторичного карбида кремния. Исходя из разницы SiC фазы в образцах LSI и PIP+LSI, можно утверждать, что при полном цикле постобработки, включающем пироуглеродное уплотнение и силицирование вторичная фаза SiC (SiC_{II}) повышает общую долю SiC в образце с 65-89 % до 93-100 %, а также теплофизические свойства материала. При этом, количественно пористость в случае образцов LSI ниже, что можно объяснить лучшим проникновением расплава кремния вглубь объема по капиллярному механизму из-за не изменившейся величины пор, по причине отсутствия закупоривания поровых каналов углеродом.

Пример сложнопрофильного изделия, прошедшего после СЛС цикл пироуглеродного уплотнения и силицирования представлен на рисунке 21.

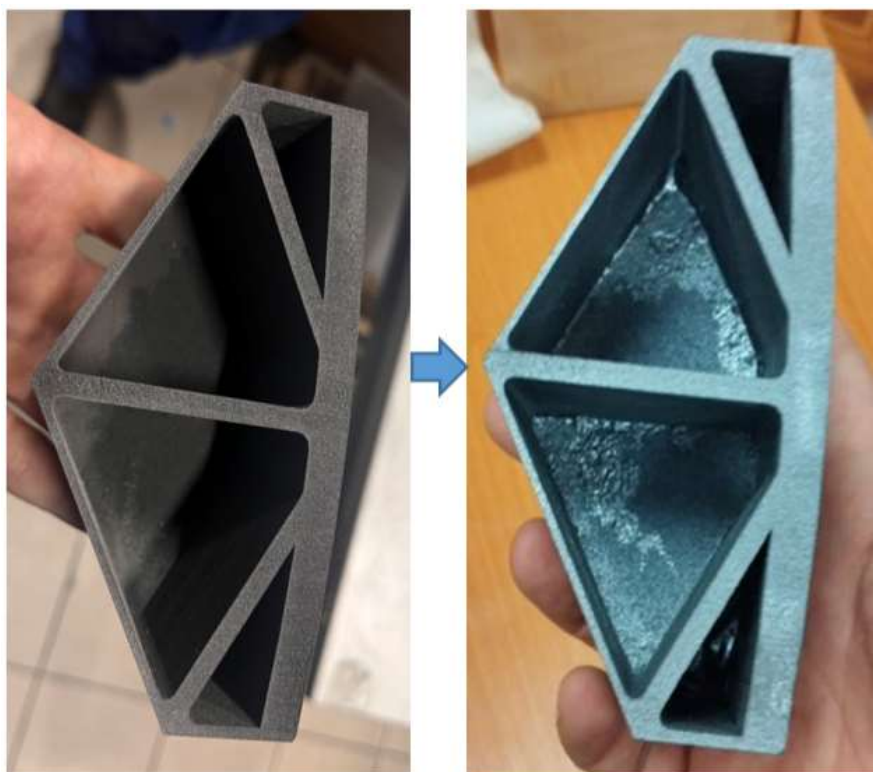


Рисунок 21 - Фрагмент целевого изделия оптического назначения с ребрами охлаждения, изготовленного из SiC с помощью технологии СЛС: до и после проведения постобработки.

Полученный опыт при разработке комплексной технологии изготовления сложнопрофильных изделий из SiC лег в основу рекомендаций по созданию промышленной СЛС установки для производства таких изделий, а также нескольких технологических инструкций, получено свидетельство ноу-хау и акт о внедрении.

Основные выводы и результаты работы

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 подслой (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/мм³ 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/мм³, 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_{II}) 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/см³, 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 основных публикаций по теме диссертации:

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

1. **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. DOI 10.17073/1997-308X-2024-3-71-84

2. **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. DOI 10.17073/1997-308X-2025-5-80-93.

«Ноу-хау»: Юдин А.В., **Бубненко 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. **Бубненко 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.

2. **Бубненко 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 энергетики», 11-15 сентября 2023 г., Екатеринбург: тезисы докладов. – Екатеринбург, 2023. – М.: «Перо», 2023. – 99 с.

3. **Бубненко Б.Б.** «Технология 3D-печати объемных 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. **Бубненко 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. **Бубненко 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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. Исследование влияния технологических параметров на свойства образцов из SiC, получаемых методом селективного лазерного спекания. Часть 1 / Б. Б. Бубненко, А. С. Жармухамбетов, И. А. Иванов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2024. – Т. 18, № 3. – С. 71-84. – DOI 10.17073/1997-308X-2024-3-71-84. – EDN CJLVND.
5. Повышение плотности пористых СЛС-заготовок из карбида кремния пропиткой, пиролизом и силицированием / Б. Б. Бубненко, А. С. Жармухамбетов, И. А. Иванов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2025. – Т. 19, № 5. – С. 80-93. – DOI 10.17073/1997-308X-2025-5-80-93. – EDN ENNUMR.