



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011107653/03, 28.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.02.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.02.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2012 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 10.10.2013 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1834839 A3, 15.08.1993. RU 2351572 C2, 10.04.2009. RU 2084425 C1, 20.07.1997. US 5236638 A, 17.08.1993. EP 1035089 A1, 13.09.2000.

Адрес для переписки:

614026, г.Пермь, ул. Социалистическая, 24,
корп. А, кв. 83, В.М. Бушуеву

(72) Автор(ы):

**Бушуев Вячеслав Максимович (RU),
Бушуев Максим Вячеславович (RU),
Мертвищев Дмитрий Сергеевич (RU),
Бутузов Сергей Евгеньевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Бушуев Вячеслав Максимович (RU)**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химико-металлургической промышленности для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред. Технический результат изобретения - получение изделий из углерод-карбидокремниевого материала с пониженной проницаемостью и повышенной окислительной стойкостью. Способ включает изготовление углепластиковой заготовки из пористого углеграфитового материала, нагрев ее в замкнутом объеме в инертной атмосфере или в вакууме в парах кремния до температуры 1700-1900°C с последующей

выдержкой в указанном интервале температур и охлаждением в парах кремния. Охлаждение до 1300-1400°C проводят при давлении 1-36 мм рт.ст. и скорости 100-150 град/час; возможно, с изотермическими выдержками в течение одного часа при 1650-1600, и/или 1600-1550, и/или 1550-1500°C. Перед обработкой в парах кремния на поверхности заготовки формируют шликерное покрытие из композиции мелкодисперсного порошка углерода или его смеси с карбидом кремния и временного связующего. После охлаждения заготовки до 1000°C ее обрабатывают в среде азота при ступенчатом повышении температуры до 1400-1500°C с изотермическими выдержками на промежуточных температурах. 4 з.п. ф-лы, 1 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 35/573 (2006.01)
C04B 35/528 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011107653/03, 28.02.2011**

(24) Effective date for property rights:
28.02.2011

Priority:

(22) Date of filing: **28.02.2011**

(43) Application published: **10.09.2012 Bull. 25**

(45) Date of publication: **10.10.2013 Bull. 28**

Mail address:

**614026, g.Perm', ul. Sotsialisticheskaja, 24,
korp. A, kv. 83, V.M. Bushuevu**

(72) Inventor(s):

**Bushuev Vjacheslav Maksimovich (RU),
Bushuev Maksim Vjacheslavovich (RU),
Mertvishchev Dmitrij Sergeevich (RU),
Butuzov Sergej Evgen'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Bushuev Vjacheslav Maksimovich (RU)

(54) METHOD OF MAKING ARTICLES FROM CARBON-SILICON CARBIDE MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to structural materials operating in high thermal load and oxidative medium conditions and can be used in chemical-metallurgical industry to make articles and structural components exposed to aggressive media. The method involves making a carbon fibre-reinforced plastic workpiece from porous graphitised carbon material, heating in a closed volume in an inert atmosphere or in a vacuum in silicon vapour to temperature of 1700-1900°C, holding in said temperature interval and cooling in silicon vapour. Cooling to 1300-1400°C is carried out at pressure of 1-36 mm Hg and at a rate of 100-150 deg/h,

optionally with isothermic holding for 1 hour at 1650-1600 and/or 1600-1550 and/or 1550-1500°C. Before treatment in silicon vapour, a slurry coating is formed on the surface of the workpiece from a composition of fine carbon powder or a mixture thereof with silicon carbide and a temporary binder. After cooling to 1000°C, the workpiece is treated in a nitrogen medium while raising temperature in steps 1400-1500°C with isothermic holding at intermediate temperatures.

EFFECT: obtaining articles from carbon-silicon carbide material with low permeability and high oxidative resistance.

5 cl, 1 ex, 1 tbl

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химико-металлургической промышленности для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред.

Известен способ изготовления изделий из углерод-карбидокремниевых материалов, включающий изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала и ее силицирование путем пропитки расплавом кремния методом дождевания или шликерным методом [Тарабанов А.С. и др. Силицированный графит. М., Мет-я, 1977, с.208].

Недостатком способа является то, что получаемый после выдержки при максимальной температуре УККМ имеет сравнительно высокую открытую пористость. Открытые поры на стадии охлаждения садки могли бы в какой-то степени заполниться свободным кремнием, но к моменту охлаждения расплав кремния уже успевает стечь с поверхности заготовки в нижнюю часть реактора.

Известен способ изготовления изделий из УККМ, включающий изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала и ее силицирование жидкофазным методом путем погружения заготовки в расплав кремния [пат. США №4397901 кл С23С 11/08, 1983 г.].

Способ, в какой-то степени, позволяет снизить проницаемость изделий из УККМ, т.к. процесс охлаждения заготовки можно провести при наличии расплава кремния в пропиточной емкости, который может, в какой-то степени, заполнить открытые поры материала.

Недостатком способа является его сложность из-за сложного аппаратного обеспечения, что связано с необходимостью применения герметичных к расплаву кремния емкостей и механизма погружения заготовок в расплав и извлечения из расплава. Ситуация усугубляется при увеличении габаритов изделий.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ изготовления изделий из УККМ, включающий изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, нагрев ее в замкнутом объеме в инертной атмосфере или вакууме в парах кремния до температуры 1700-1900°С, с последующей выдержкой в указанном интервале температур и охлаждение [пат. SU №1834839 кл С01В 31/02, 1991].

Способ более прост в реализации, в том числе и применительно к крупногабаритным изделиям из УККМ.

Недостатком способа является то, что получаемые при этом изделия из УККМ имеют сравнительно высокую проницаемость, а в некоторых случаях - пониженную термостойкость.

Задачей изобретения является обеспечение возможности изготовления изделий из УККМ с пониженной проницаемостью и повышенной окислительной стойкостью.

Эта задача решается усовершенствованием способа изготовления изделий из УККМ, включающего изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, нагрев ее в замкнутом объеме в инертной атмосфере или вакууме в парах кремния до температуры 1700-1900°С с последующей выдержкой в указанном интервале температур и охлаждение.

Усовершенствование заключается в том, что охлаждение заготовки проводят в парах кремния.

Дополнительное усовершенствование способа заключается в том, что охлаждение до 1300-1400°С проводят при давлении 1-36 мм рт.ст. и скорости 100-150 град/час.

Еще одно усовершенствование способа заключается в том, что охлаждение до 1300-1400°C при давлении 1-36 мм рт.ст. проводят с изотермическими (в течение одного часа) выдержками при 1650-1600°C и/или 1600-1550°C, и/или 1550-1500°C.

5 Еще одно усовершенствование способа заключается в том, что перед обработкой в парах кремния на поверхности заготовки из пористого материала формируют шликерное покрытие на основе композиции из мелкодисперсного порошка углерода или его смеси с карбидом кремния с размерами частиц не более 63 мкм и временного связующего.

10 Еще одно усовершенствование способа заключается в том, что после охлаждения заготовки до 1000°C производят ее обработку в среде азота при ступенчатом повышении температуры до 1400-1500°C с изотермическими выдержками на промежуточных температурах.

15 Проведение охлаждения заготовки в парах кремния позволяет заполнить большую часть открытых пор материала свободным кремнием за счет пропитки их конденсатом паров кремния. Кроме того, на поверхности заготовки по той же причине формируется кремниевое покрытие, закрывающее открытые поры материала подложки из УККМ.

20 При проведении охлаждения в отсутствии паров Si нечему конденсироваться в порах УККМ и на поверхности заготовки.

Проведение охлаждения до 1300-1400°C при давлении 1-36 мм рт.ст. и скорости нагрева 100-150 град/час. позволяет улучшить условия для конденсации паров кремния непосредственно в порах УККМ и на поверхности заготовки.

25 Проведение охлаждения до 1300-1400°C при давлении 1-36 мм рт.ст. с изотермическими выдержками при 1650-1600°C, и/или 1600-1550°C и/или 1550-1500°C создает наиболее благоприятные условия для конденсации паров кремния непосредственно в порах УККМ и на поверхности заготовки.

30 Формирование (перед обработкой в парах кремния) на поверхности заготовок шликерного покрытия на основе композиции из мелкодисперсного порошка углерода или его смеси с карбидом кремния с размером частиц не более 63 мкм и временного связующего позволяет сформировать на поверхности заготовки из УККМ SiC-Si покрытие, частично зарывающее открытые поры материала подложки из УККМ. По сравнению с кремниевым покрытием SiC-Si - покрытие более термостойко.

35 Проведение (после охлаждения заготовки до 1000°C) обработки в среде азота при ступенчатом повышении температуры до 1400-1500°C с изотермическими выдержками на промежуточных температурах позволяет большую часть кремния в кремниевом или SiC-Si покрытии перевести в нитрид кремния (Si_3N_4) и получить в результате еще более термостойкое нитридокремниевое покрытие или покрытие состава SiC-Si₃N₄-Si.

40 В новой совокупности существенных признаков у объекта изобретения появляется новое свойство: способность ввести в открытые поры УККМ свободный кремний, а также сформировать на поверхности заготовки кремниевое SiC-Si, или SiC-Si₃N₄-Si покрытие, полностью или частично закрывающее открытые поры УККМ.

45 Новое свойство позволяет снизить проницаемость, а также повысить окислительную стойкость изделий из УККМ.

Способ осуществляют следующим образом.

50 Одним из известных способов изготавливают заготовку из пористого материала.

После этого нагревают ее в замкнутом объеме реактора в инертной атмосфере или вакууме в парах кремния до температуры 1700-1900°C. Пары кремния образуются за счет испарения кремния, загруженного в тигли (чаши), размещенные вокруг

заготовки. Пары кремния диффундируют в объеме реактора к поверхности заготовки, а далее - в поры материала. При взаимодействии кремния с углеродом заготовки в порах материала образуется карбид кремния. Образующийся карбид кремния является диффузионным барьером на пути диффузии углерода к кремнию.

Затем заготовку выдерживают в парах кремния при 1700-1900°C в течение 1-3 часов. При этом в поры материала входит дополнительное количество кремния. За счет повышения температуры растет скорость диффузии углерода через образовавшийся и образующийся карбид кремния, а также растет скорость карбидизации. В результате происходит окончательный перевод кремния в карбид кремния. Затем производят охлаждение заготовки. При этом охлаждение проводят в парах кремния. Охлаждение сопровождается конденсацией паров Si.

За счет конденсации паров Si непосредственно в порах УККМ происходит заполнение открытых пор материала свободным кремнием (именно: свободным, т.к. при снижении температуры уменьшается как скорость диффузии углерода через образовавшийся слой карбида кремния, так и скорость карбидизации). Это позволяет снизить открытую пористость УККМ.

В предпочтительном варианте выполнения способа охлаждение заготовки с 1700-1900°C до 1300-1400°C проводят при давлении 1-36 мм рт.ст. и скорости охлаждения 100-150 град/час.

При этом за счет улучшения условий для создания достаточно высокой скорости испарения кремния в определенные периоды времени и пересыщения парами кремния в другие промежутки времени удается улучшить условия для их конденсации непосредственно в порах УККМ.

Еще в одном из предпочтительных вариантов выполнения способа охлаждение с 1700-1900°C до 1300-1400°C при давлении 1-36 мм рт.ст. проводят с изотермическими выдержками при 1650-1600°C, и/или 1600-1550°C, и/или 1550-1500°C. При этом за счет улучшения условий для образования в определенные моменты времени повышенной концентрации паров кремния и пересыщения ими создаются наиболее благоприятные условия для конденсации паров кремния непосредственно в порах УККМ и на поверхности заготовки.

Еще в одном из предпочтительных вариантов перед обработкой заготовки в парах кремния на ее поверхности формируют шликерное покрытие на основе композиции из мелкодисперсного порошка углерода или его смеси с карбидом кремния с размером частиц не более 63 мкм и временного связующего.

При этом в процессе нагрева и охлаждения в парах кремния с температуры 1700-1900°C до 1300-1400°C при давлении 1-36 мм рт.ст. на поверхности заготовки из УККМ формируется SiC-Si покрытие, закрывающее часть открытых пор подложки из УККМ.

Еще в одном из предпочтительных вариантов способа после охлаждения заготовки до 1000°C проводят обработку в среде азота при ступенчатом повышении температуры до 1400-1500°C с изотермическими выдержками на промежуточных температурах. При этом большую часть кремния в кремниевом или SiC-Si-покрытии удается перевести в Si₃N₄ и в результате получить покрытие состава SiC-Si₃N₄-Si.

Ниже приведены примеры конкретного выполнения способа.

Пример 1.

Изготавливали изделие из УККМ в форме пластины размерами 690×440×4 мм. Для этого углепластиковую заготовку на основе высокомодульной углеродной ткани марки УТ-900 и фенол-формальдегидного связующего марки БЖ карбонизовали в

ретортной печи в среде азота при конечной температуре 850°C. Затем полученный при этом карбонизованный углепластик с плотностью 1,1-1,3 г/см³ насыщали пироуглеродом вакуумным изотермическим методом при температуре 900-1000°C до плотности 1,45-1,53 г/см³ и открытой пористости 6-12%.

В конкретном случае устанавливали пластину из углеграфитового материала с плотностью 1,48 г/см³ и открытой пористостью 8,9%.

Установку вакуумировали до давления 18 мм.рт.ст. После этого заготовку нагревали в парах кремния до температуры 1800-1850°C со скоростью 150-200 град/час, и выдерживали в этом интервале температуры и давления в течение 2-х часов. Затем заготовку охлаждали в парах кремния.

В конкретном случае охлаждение до 1400°C проводили при давлении 18 мм рт.ст. В результате получили УККМ с плотностью 1,84 г/см³ и открытой пористостью 3,2%.

В табл.1 приведены в более кратком изложении примеры 1-10 выполнения предлагаемого способа, где примеры 1, 2, 5, 8-10 соответствуют оптимальным технологическим параметрам выполнения способа, а примеры 3, 4, 6, 7 - со значениями технологических параметров, отличающихся от оптимальных, а также пример 11, соответствующий способу-прототипу.

Как видно из таблицы, проведение охлаждения заготовки в парах кремния позволяет получить изделия из УККМ с более низкой, чем с применением способа-прототипа, открытой пористостью, а значит, с пониженной проницаемостью и повышенной окислительной стойкостью.

Таблица 1

№ п/п	размеры заготовок, мм	основные характеристики углеграфитового материала		технологические параметры процесса силицирования	основные характеристики УККМ				примечание
		γ, г/см ³	ОП, %		γ, г/см ³	ОП, %	Содержание кремния		
							общего, вес. %	свободного, вес. %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	690×440×4	1,48	8,9	1. Нагрев до 1800-1850°C при давлении 18 мм рт.ст. со скоростью 150-200 град/час с последующей выдержкой в указанном интервале температур и давления в течение 2-часов. 2. Охлаждение в парах кремния при давлении 18 мм рт.ст. со скоростью 150 град/час до температуры 1300°C.	1,84	3,9	19,6	4,3	
2	690×440×4	1,49	6,8	1. Нагрев до 1800-1850°C при давлении 760 мм рт.ст. в среде аргона со скоростью 150-200 град/час с последующей выдержкой в указанном интервале температур и давления в течение 2-х часов. 2. Охлаждение в парах кремния при давлении 18 мм рт.ст. со скоростью 150 град/час до температуры 1400°C	1,78	4,1	16,3	3,9	
3	690×440×4	1,48	8,7	Аналогично примеру 1, с той лишь разницей, что охлаждение в парах кремния при давлении 18 мм рт.ст. со скоростью 150 град/час вели до температуры 1550°C	1,69	7,8	12,4	2,7	Материал имеет сравнительно высокую открытую пористость

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5	4	690×440×4	1,51	6,3	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что охлаждение в парах кремния вели при давлении 100 мм рт.ст.	1,78	4,8	16,1	4,1	На поверхности детали образовались капли застывшего конденсата паров кремния
10	5	690×440×4	1,52	7,4	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что охлаждение вели со скоростью 100 град/час.	1,78	5,3	14,5	3,8	
15	6	690×440×4	1,48	8,6	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что охлаждение вели со скоростью 50 град/час	1,67	5,9	11,4	2,0	Материал имеет недостаточно высокую плотность и сравнительно высокую открытую пористость
15	7	690×440×4	1,48	8,6	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей что охлаждение вели со скоростью 200 град/час	1,72	5,1	14,0	1,8	
20	8	690×440×4	1,51	8,2	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что при охлаждении проводили 60-минутные изотермические выдержки при температурах 1650-1600°C, 1600-1550°C, 1550-1500°C	1,81	3,0	16,6	4,4	
25	9	690×440×4	1,5	7,1	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что перед силицированием на поверхности заготовки из углеграфитового материала формировали шликерное покрытие на основе композиции из смеси порошков SiC и графита с размером частиц не более 30 мкм	1,79	3,1	16,2	3,9	На поверхности изделия сформировалось SiC-Si-покрытие
30	10	690×440×4	1,47	8,9	Аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что после охлаждения заготовки до 1000°C проводили обработку в среде азота при ступенчатом повышении температуры до 1500°C с изотермическими 60-минутными выдержками при 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1500°C.	1,79	2,8	17,9	3,8	На поверхности детали сформировалось SiC-Si ₃ N ₄ -Si-покрытие
35	11	690×440×4	1,46	8,4	После выдержки при 1800-1850°C в парах кремния охлаждение до 1300°C вели в отсутствии паров кремния.	1,61	8,3	9,3	1,2	Материал имеет сравнительно высокую открытую пористость

Формула изобретения

40

1. Способ изготовления изделий из углерод-карбидокремниевый материала, включающий изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, нагрев ее в замкнутом объеме в инертной атмосфере или в вакууме в парах кремния до температуры 1700-1900°C с последующей выдержкой в указанном интервале температур и охлаждение, отличающийся тем, что охлаждение заготовки проводят в парах кремния.

45

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что охлаждение до 1300-1400°C проводят при давлении 1-36 мм рт.ст. и скорости 100-150 град/ч.

50

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что охлаждение до 1300-1400°C при давлении 1-36 мм рт.ст. проводят с изотермическими в течение 1 ч выдержками при 1600-1650°C, и/или 1600-1550°C, и/или 1550-1500°C.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что перед обработкой в парах кремния на

поверхности заготовки из пористого материала формируют шликерное покрытие на основе композиции из мелкодисперсного порошка углерода или его смеси с карбидом кремния с размером частиц не более 63 мкм и временного связующего.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что после охлаждения заготовки до 1000°C производят ее обработку в среде азота при ступенчатом повышении температуры до 1400-1500°C с изотермическими выдержками на промежуточных температурах.

10

15

20

25

30

35

40

45

50