

## References

1. Selivanov V.V. Munitions. In 2 t. Moscow, Publisher BMSTU, 2016, t. 1, 506 p.
2. Liu J., Gu W., Lu M., Xu H., Wu S. Formation of explosively formed penetrator with fins and its flight characteristics. *Defense Technology*, 2014, no. 10, pp. 119–123. DOI: 10.1016/j.dt.2014.05.00Mr.
3. Li R., Li W.B., Wang X.M., Li W.B. Effects of control parameters of three-point initiations on the formation of an explosively formed projectile with fins. *Shock Waves*, 2018, vol. 28, iss. 2, pp.191-204.
4. Asmolovsky N.A., Baskakov V.D., Tarasov V.A. The impact of periodic disturbances on the formation of high-speed rod elements // *Proceedings of Higher Educational Institutions. Machine Buildings*. 2013. № 8. pp. 8–14.
5. D. Bender, B. Chouk, R. Fong, W. Ng, B. Rice, E. Volkmann Explosively Formed Penetrators (EFP) with Canted Fins. 19th International Symposium on Ballistics (Interlaken, Switzerland, 7–11 May, 2001). *Proceedings*. In 3 volumes. 2001, vol. 2, pp. 755–762.
6. Johnson G.R., Stryk R.A. Some considerations for 3D EFP. *Int. J. Impact Eng.* 2006. Vol. 32, Iss.10, pp. 1621–1634.
7. Baskakov V.D., Zarubina O.V., Karnaukhov K.A., Tarasov V.A. Mathematical modeling of impact ideal liquid flat streams process // *Bulletin BMSTU. Series: Natural sciences*. 2016. № 2 (65). P. 79-90.
8. Asmolovsky N.A., Baskakov V.D., Tarasov V.A. Numerical and analytical extended bodies aerodynamics coefficients assessment of irregular shape by Newton's method. // *Bulletin BMSTU. Series: Mechanical engineering*. 2014. № 4. P. 109-122.

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C

С. В. Вихман<sup>1</sup>, А. С. Козлов<sup>1,2</sup>, П. В. Егорова<sup>1</sup>,  
А. А. Котомин<sup>2</sup>, Г. В. Семашкин<sup>2</sup>, С. А. Душенок<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», Санкт-Петербург, Россия

**Введение.** В работе рассматривается возможность получения карбонитрида кремния на основе смесей SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C путем ударно-волновой активации.

Известно, что карбид и нитрид кремния имеют достаточно низкую (порядка 2 мол.% при T=1780°C) взаимную растворимость друг в друге. При этом, согласно данным термодинамического анализа [1], образование тройных соединений кремния в данной системе возможно, однако необходимо инициировать физико-химические взаимодействия компонентов [2]. Одним из перспективных методов механической активации является обработка порошков ударной волной. Данный метод заключается в накоплении структурных дефектов кристаллических решеток исходных веществ в результате высокоэнергетической активации.

Карбонитрид кремния является высокотемпературным материалом с рабочей температурой 1600°C. Благодаря своей высокой коррозионной стойкости, SiCN может использоваться в таких жестких термомеханических условиях, как двигатели ракет и самолетов. Карбонитрид кремния по своим характеристикам не уступает карбиду и нитриду кремния, которые на сегодняшний день являются основными в области ракетно- и авиастроения (см. таблицу 1).

Также низкая плотность ( $\rho=2,3$  г/см<sup>3</sup>) и высокая твердость (HV=20 ГПа) делает керамику SiCN перспективной в области бронематериалов.

**Таблица 1.** Свойства кремниевой неоксидной керамики

Свойства	SiCN	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,30	3,05	2,85
Прочность на изгиб, МПа	≈227	150	250
Твердость по Виккерсу, ГПа	20	22	16
Рабочая температура в окислительной среде, °С	1600	1200	1500

### Методика эксперимента

С целью изучения влияния ударно-волновой активации были выбраны составы (см. таблицу 2), полученные на основе уравнений (1) и (2):



**Таблица 2.** Исходные составы

Состав	Сажа	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
№1	13,5 %	-	86,5%
№2	16,7%	18,5%	64,8%

Навески засыпались в бензостойкие карманы из полипропилена для перемешивания. Смешение составов проводилось в вибрационной мельнице в среде бензина в течение 44 часов мелющими телами из диоксида циркония (d=10 мм). Соотношение мелющие тела/навеска 4:3. После смешения составы сушили в вакуумном шкафу при 30°С в течении 6 часов. Грануляция проводилась на сите с размером ячеек d = 0,5 мм.

Для осуществления ударно-волнового воздействия на ампулы сохранения в работе были использованы заряды листового взрывчатого вещества (ВВ). Толщина листа ВВ составляла 1,3 мм. Заряд состоял из 4-х слоев. Таким образом, общая толщина заряда 5,2 мм. Высокоэнергетическая обработка проводилась следующим образом: материал засыпался в медную трубу с толщиной стенок 2 мм, закрываемую сверху и снизу завинчивающимися медными пробками. Снаружи закрытую ампулу сохранения оборачивали листовым ВВ и помещали на стальную плиту, после чего производили взрыв.

После обработки взрывом материал, извлеченный из ампул сохранения, измельчали и гранулировали на сите d=0,5 мм, после чего на части порошка каждого состава изучали физико-химические свойства, а оставшуюся часть порошковой смеси спекали.

Перед спеканием в составы добавляли пластификатор (парафин, растворенный в бензине), после чего порошки гранулировали на сите (d=0,5 мм), затем формовали заготовки высотой h = 8 мм и диаметром d=12 мм. Формование производилось на гидравлическом прессе при давлении 76 МПа.

Также были подготовлены контрольные образцы на основе порошков, не подвергнутых высокоэнергетической обработке.

Спекание опытных (прошедших ударно-волновую активацию) и контрольных образцов проводили в среде азота при нескольких температурах 1400°С, 1600°С, 1700°С и 1800°С. Образцы находились в контейнерах с засыпкой из карбида кремния фракции М40. При температуре спекания 1400°С в качестве засыпки использовали нитрид кремния.

## Результаты и обсуждение

На спеченных опытных образцах исследовали комплекс физико-механических свойств и сравнили с результатами, полученными для образцов, спеченных при аналогичных температурах, тех же составов без высокоэнергетической обработки.

На спеченных образцах была определена плотность и открытая пористость (см. таблицу 3). Плотность и открытую пористость для образца состава №2 измерить не удалось, так как в результате спекания образец разрушился.

**Таблица 3.** Средние значения плотности и открытой пористости

Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>				Открытая пористость, %			
	1400	1600	1700	1800	1400	1600	1700	1800
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -C	1,34	1,37	0,98	0,96	63,2	47,9	66,9	69,6
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -C*	1,10	1,53	1,30	1,12	28,0	51,8	61,9	65,0
SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -C	-	1,45	1,30	1,16	-	47,8	55,6	69,6
SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -C*	1,44	1,43	1,29	1,24	38,5	56,5	61,8	64,0

\*Составы на основе активированной шихты.

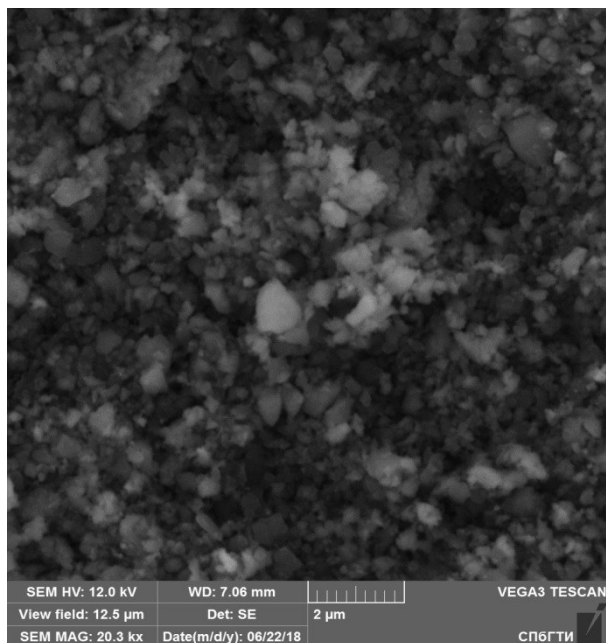
Имеется тенденция снижения плотности и увеличения открытой пористости с ростом температуры спекания. При одних и тех же условиях спекания образцы на основе состава №2 обладают большей плотностью и меньшей пористостью. Возможно, происходило частичное нитрирование исходного карбида кремния. Наибольшая плотность была достигнута при T = 1400°C: для состава №1  $\rho = 1,34$  г/см<sup>3</sup>, а для состава №2 при T = 1600°C – 1,45 г/см<sup>3</sup>. При этом образцы на основе активированной шихты имеют большую плотность и меньшую пористость, в связи с более полным протеканием реакций разложения нитрида кремния, образования карбида кремния и, в ряде случаев, карбонитрида кремния.

По данным рентгенофазового анализа был оценен фазовый состав спеченных образцов. Исходя из данных РФА для первого состава (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C), видно, что при температуре обжига 1600°C компоненты исходной шихты не прореагировали. Фазовый состав - исходный  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, часть которого перешла в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию, а также следы сажи. При повышении температуры спекания до 1700°C в образцах образовалось некоторое количество вторичного карбида кремния (6H), который является основной фазой. При этом не исключена возможность образования карбонитрида кремния, так как большинство максимумов совпадает с карбидом кремния, то нельзя однозначно определить какая из фаз находится в образце. Схожая дифрактограмма наблюдается при T = 1800°C, однако основной фазой является  $\beta$ -SiC (3C). При температуре 1400°C зафиксировано отсутствие сажи, фазовый состав образца представляет собой  $\alpha$  и  $\beta$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Это может быть обусловлено спеканием в засыпке нитрида кремния. В образцах на основе активированной шихты при T = 1700°C, происходит  $\alpha$ - $\beta$ - переход карбида кремния, в результате которого основной фазой становится SiC (3C), который в свою очередь рентгенографически очень близок к карбонитриду кремния. Переход  $\alpha$ - $\beta$  модификаций карбида кремния в образцах на основе исходной шихты осуществляется при T = 1800°C.

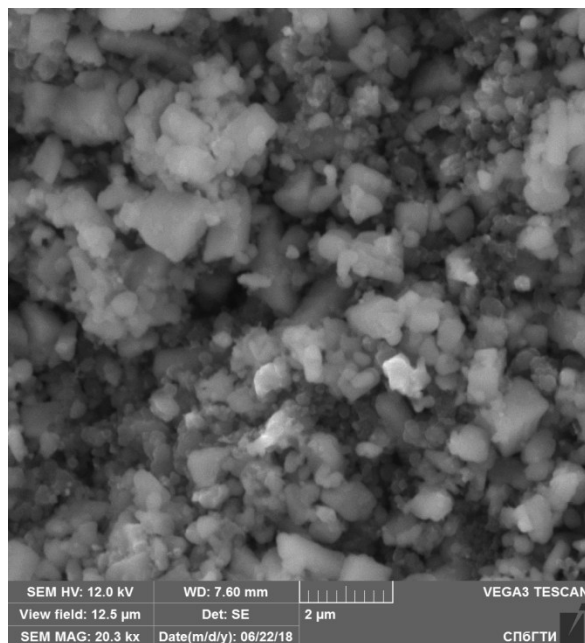
На рисунке 1 представлена микроструктура образцов, спеченных при T = 1400°C. В образцах с исходным составом №1 после ударно-волновой обработки, присутствуют некоторые укрупнения частиц, возможно, это карбид кремния, образовавшийся в результате активации в смеси нитрида кремния и сажи.

При более высоких температурах значительного различия микроструктуры не наблюдалось.

В образцах в системе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC+C после высокоэнергетической обработки частицы имеют осколочную форму (см. рисунок 2).



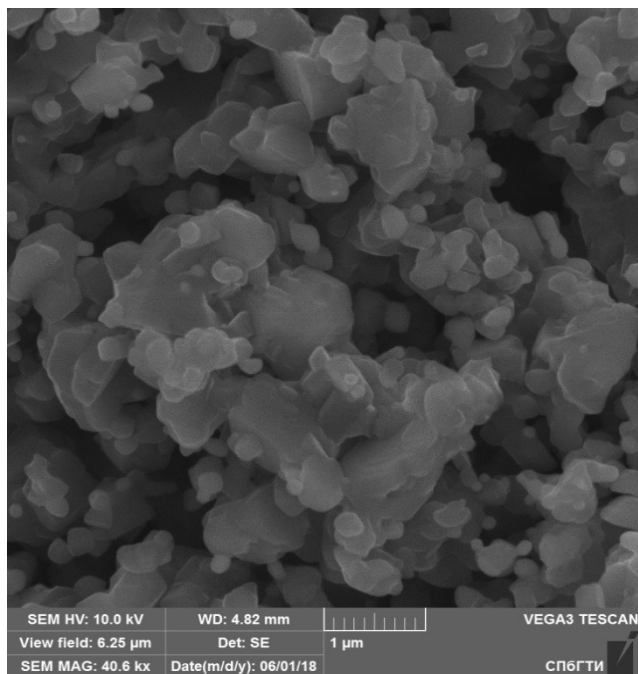
а)



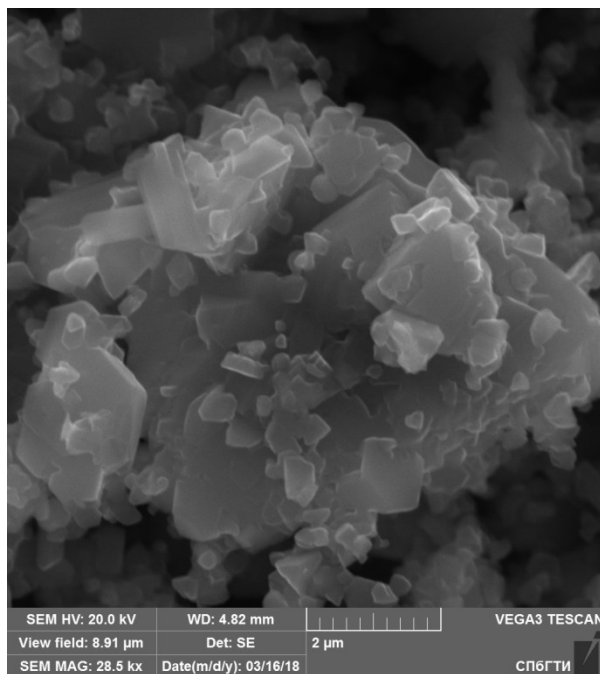
б)

а) Исходные; б) После ударно-волновой активации

**Рисунок 1.** Микроструктура образцов, спеченных при 1400°C



а)



б)

а) Исходные; б) После ударно-волновой активации

**Рисунок 2.** Микроструктура образцов с исходным составом №2

По результатам элементного анализа было рассчитано содержание карбида и нитрида кремния в образцах, а также количества примесей. В образцах после взрыва были зафиксированы примеси оксидов железа, меди, хрома и кальция. Это объясняется методикой извлечения материала из ампулы сохранения. Содержание данных примесей в сумме не превышало 1% для каждого образца.

При рассмотрении количества нитрида кремния в образцах (активированных и исходных) при различной температуре спекания было обнаружено, что в образцах на основе нитрида кремния с сажей (№1) количество нитрида кремния постепенно снижается, при этом в образцах на основе активированной шихты при температуре спекания 1800°C нитрид кремния полностью разлагается. В активированных порошках количество нитрида кремния меньше при соответствующих температурах, чем в образцах на основе исходной шихты, что обусловлено образованием некоторого количества карбида кремния в результате высокоэнергетической обработки. При  $T = 1800^\circ\text{C}$  нитрид кремния в полностью разлагается.

### Выводы

Измерения плотности и открытой пористости демонстрируют большую плотность и меньшую пористость у образцов на основе активированных порошков, в связи с более полным протеканием реакций разложения нитрида кремния, образования вторичного карбида кремния и, возможно, карбонитрида кремния.

В ходе рентгенофазового анализа установили, что после высокоэнергетической обработки в смеси  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$  образовалась фаза карбида кремния, которая способствовала более активному протеканию процесса образования вторичного карбида кремния при спекании. В образцах на основе исходных порошков при температуре 1700°C происходит образование  $\alpha\text{-SiC}$ . В образцах на основе активированной шихты при той же температуре происходит постепенная кристаллизация  $\beta\text{-SiC}$  (3C), который рентгенографически очень близок к карбонитриду кремния, а уже при температуре 1800°C происходит полное разложение нитрида кремния.

Образование карбонитрида кремния наиболее вероятно в смеси нитрида кремния и сажи, прошедших высокоэнергетическую обработку, при температурах спекания 1600°C и 1700°C, однако по результатам РФА нельзя достаточно точно выявить фазу  $\text{SiCN}$ , в связи с наложением характеристических дифракционных максимумов фазы карбида кремния (6H) и (3C).

### Список литературы

1. T. Kandori, N. Kamiya, O. Kami-gaito, Solubility SiC in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Japanese journal of applied physics, - 1976. – V. 14(1). – P.137–138.
2. R. M Morcos Enthy of formation of Carbon-Rich polymer-derived amorphous SiCN ceramics//American Ceramic Society, - 2008. – P. 3349-3354.