

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОВЕДЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



БЕЛЯКОВ АНТОН НИКОЛАЕВИЧ

ЖАРОПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА
КРЕМНИЯ ДЛЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
Марков Михаил Александрович

Санкт-Петербург – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Жаропрочные металлы и сплавы, используемые в высокотемпературных конструкциях газовых турбинных двигателей.....	11
1.1.1 Сплавы на основе никеля	12
1.1.2 Сплавы на основе железа.....	13
1.1.3 Сплавы на основе хрома.....	14
1.1.4 Сплавы на основе платины.....	15
1.1.5 Сплавы на основе молибдена.....	15
1.2 Преимущества и недостатки аддитивных методов получения жаропрочных керамических материалов для изделий сложной геометрии	15
1.3 Технологические приемы получения керамик на основе карбида кремния .	28
1.3.1 Методы формования порошков	28
1.3.1.1 Формование методом холодного прессования.....	29
1.3.1.2 Формование методом горячего шликерного литья.....	31
1.3.2 Методы спекания карбидокремниевых материалов.....	34
1.3.2.1 Керамически-связанный карбид кремния (CSiC)	34
1.3.2.2 Рекристаллизованный карбид кремния (RSiC)	35
1.3.2.3 Реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC).....	36
1.3.2.4 Реакционно-спеченный (силицированный) карбид кремния (SiSiC)	37
1.3.2.5 Твердофазно-спеченный карбид кремния (SSiC)	38
1.3.2.6 Жидкофазно-спеченный карбид кремния (LPSSiC).....	41
1.3.2.7 Горячепрессованный карбид кремния (HPSiC)	45
1.3.2.8 Метод горячего изостатического прессования карбида кремния (HIPSiC)	47
1.3.2.9 Метод искрового плазменного спекания карбида кремния (SPSSiC)	48
1.4 Сравнение физико-механических характеристик карбидокремниевых керамик, полученных различными технологическими методами	50
Выводы по аналитическому обзору	53
ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	55

2.1 Характеристика исходных материалов	55
2.2 Применяемые технологические операции.....	56
2.2.1 Формование керамических порошков прессованием.....	56
2.2.2 Формование керамических порошков горячим шликерным литьем под давлением	58
2.2.3 Аддитивное построение литьевых форм	59
2.2.4 Высокотемпературное спекание	60
2.2.5 Высокотемпературные испытания на изгиб.....	61
2.3 Методы исследования керамических материалов	62
2.3.1 Определение фракционного состава	62
2.3.2 Определение фазового состава	62
2.3.3 Исследование морфологии поверхности с элементным анализом	63
2.3.4 Анализ размера пор.....	63
2.3.5 Определение плотности и пористости	63
2.3.6 Определение модуля упругости	64
2.3.7 Определение предела прочности при изгибе	64
2.3.8 Определение предела прочности при сжатии	65
2.3.9 Определение микротвердости и коэффициента трещиностойкости	65
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	66
3.1 Возможность применения керамики на основе карбида кремния в высокотемпературных конструкциях	66
3.2 Экспериментальный выбор дисперсионного состава шихты керамических порошков для реакционного спекания.....	70
3.3 Характеристики керамики на основе карбида кремния от содержания углеродного компонента	78
3.4 Модификация керамических материалов волокнами карбида кремния	84
3.5 Модификация керамических материалов частицами карбида бора для понижения плотности	87
3.6 Комплексное применение горячего шликерного литья под давлением с реакционным спеканием.....	93

ГЛАВА 4 СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ	108
4.1 Механическая обработка полимеризованных заготовок	108
4.2 Горячее шликерное литье под давлением в обратные аддитивные формы заданной геометрии.....	111
4.3 Высокотемпературные испытания керамических материалов на основе карбида кремния.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125
Приложение А	141
Приложение Б	142
Приложение В.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Главным преимуществом реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния, по сравнению с тугоплавкими металлами, является сочетание таких свойств, как длительная прочность (отсутствие пластичности), существенно более низкая плотность и минимальная усадка, что позволяет использовать керамику в высокотемпературных элементах газотурбинных двигателей и иных центробежных элементах машиностроения, работающих при экстремальных температурах вплоть до 1200 – 1400 °С, и нуждающихся в понижении массы конструкции. Физико-механические характеристики карбидокремниевых материалов для конкретных или заданных целей эксплуатации можно повышать в широких пределах за счет регулирования технологических параметров синтеза (формование, спекание) и модификации структуры (формирование фазового и химического состава), что составляет определяющее преимущество.

Получение керамических элементов сложной геометрии является трудновыполнимой задачей, так как карбид кремния плохо поддается механической обработке, обладает высокой твердостью. Комплексное применение методов горячего шликерного литья композиционных керамических порошков с реакционным спеканием открывает новые перспективы для создания сложнопрофильных изделий.

Разработка и внедрение новых способов получения изделий из жаропрочных керамических материалов предоставляет собой актуальную задачу, решение которой во многом определяет ускорение темпов научно-технического прогресса в Российской Федерации, что особенно важно в рамках импортозамещения.

Степень разработанности темы исследования

Известно, что газотурбинные двигатели и иные системы преобразования энергии, используемые в специальном машиностроении, фактически обеспечивают прогресс энергетической и оборонной отрасли. Однако начиная с 80-х годов двадцатого века развитие двигателей свелось к конструированию отдельных узлов,

при слабом росте рабочих параметров и коэффициента полезного действия. Главной причиной такого положения является необходимость смены поколения трудоемких конструкций из жаропрочных металлических сплавов, требующих сложных систем охлаждения при высоких температурах, на новые неохлаждаемые высокотемпературные элементы (рабочие колеса, крыльчатки, лопатки турбин, втулки) заданной геометрии из легких керамических материалов с долговременной температурой эксплуатации 1200 – 1400 °С, что для традиционных металлов и сплавов уже становится недостижимым.

Цель и задачи

Цель диссертационной работы – разработка новых способов получения жаропрочных керамических материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния с повышенными прочностными свойствами для сложнопрофильных изделий машиностроения, работающих при температурах 1200 – 1400 °С, в качестве технологической альтернативы металлам.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определение характерных нагрузок для типовых специальных изделий машиностроения, работающих в условиях высокотемпературной эксплуатации.
2. Определение оптимального дисперсного состава шихты для получения керамических реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния с наилучшими структурными и прочностными характеристиками.
3. Исследование влияния содержания углеродного компонента и армирующих волокон на изменение структурных и прочностных характеристик керамических реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния.
4. Исследование влияния содержания углеродного компонента на изменение фазового состава и прочностных характеристик облегченных керамических реакционно-спеченных материалов «карбид кремния – карбид бора».
5. Исследование структурных и прочностных характеристик керамических материалов на основе карбида кремния и карбида бора, полученных

с комплексным применением методов горячего шликерного литья под давлением и реакционного спекания.

6. Исследование новых способов получения керамических изделий сложной геометрии и тонкостенных элементов с использованием технологии горячего шликерного литья в водорастворимые аддитивные формы или технологии механической обработки заготовок-прототипов перед реакционным спеканием.

7. Отработка методики проведения высокотемпературных испытаний синтезированных керамических материалов на изгиб при температурах до 1400 °С, получение новых результатов по высокотемпературным испытаниям керамики в окислительной и защитной среде.

Научная новизна

1. Экспериментально установлена зависимость изменения структурных и прочностных характеристик реакционно-спекенных керамических материалов в системе «карбид кремния» и «карбид кремния – карбид бора» от содержания модифицирующего углеродного компонента.

2. За счет комплексного применения метода горячего шликерного литья керамических композиционных порошков «карбид кремния – карбид бора», модифицированных углеродом, и реакционного спекания, разработаны химические составы облегченных жаропрочных керамических материалов для сложнопрофильных изделий, обладающих однородным структурным распределением, низкой пористостью, высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью.

3. Разработаны научно обоснованные параметры технологии сложнопрофильных изделий и тонкостенных элементов из керамики на основе карбида кремния, с применением пустотелых водорастворимых аддитивных моделей, адаптированных к методу горячего шликерного литья.

4. Приведен анализ новых результатов по высокотемпературным прочностным свойствам прессованных и литых керамических материалов на

основе карбида кремния в защитной и окислительной среде до температуры 1400 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Определены и обоснованы способы воздействия (консолидация частиц, модифицирование, формование) на технологические аспекты синтеза реакционно-спеченных керамик на основе карбида кремния, позволяющие добиваться высоких прочностных и функциональных характеристик материалов.

2. Получены новые данные о связи «технология-состав-структура-свойство», применительно к новым способам синтеза жаропрочных керамических материалов для изделий машиностроения сложной геометрии.

3. Определены преимущества комплексного применения методов горячего шликерного литья модифицированных углеродом порошков и реакционного спекания для получения керамических материалов на основе карбида кремния (в том числе композиционных) и сложнопрофильных изделий из них.

4. Разработан способ получения изделий сложной геометрии из жаропрочных керамических материалов на основе карбида кремния комбинацией литейной и аддитивной технологии, подана заявка на патент РФ № 2023103215, № 2023112697.

5. Внедрена в учебно-образовательный процесс методика высокотемпературных испытаний керамических материалов на изгиб при температурах до 1400 °С. Экспериментально показана жаропрочность разработанных реакционно-спеченных керамических материалов на основе карбида кремния в воздушной и защитной среде, что делает их перспективными для использования в специальных высокотемпературных изделиях машиностроения.

Методология и методы исследования

Керамические материалы, исследуемые в работе, были синтезированы с применением следующих методов: одноосное прессование, горячее шликерное

литье под давлением с построением аддитивных водорастворимых форм FDM-печатью, высокотемпературное реакционное спекание.

Для исследования керамик были использованы следующие методы: высокотемпературная прочность на изгиб трехточечным методом по авторской методике, определение фракционного состава методом лазерной дифракции (Malvern Mastersizer 2000), определение фазового состава на рентгеновском дифрактометре (D8 Advance фирмы Bruker), исследование морфологии поверхности с элементным анализом электронной микроскопией (Tescan Vega.), анализ размера пор оптической микроскопией (Axio Observer A1m ZEISS), определение плотности и пористости гидростатическим взвешиванием (ГОСТ 9391-80, ГОСТ 24409-80), определение модуля упругости резонансным методом, определение прочностных свойств на сжатие и изгиб (ГОСТ 24409-80, ГОСТ Р 57749-2017, ГОСТ Р 57606-2017), определение микротвердости по методу Виккерса (ГОСТ 9450-76), определение коэффициента трещиностойкости индентированием пирамидой Виккерса.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований по получению реакционно-спеченных керамических материалов на основе карбида кремния с регулируемыми структурными и прочностными свойствами за счет введения модифицирующих компонентов и оптимизации технологических параметров синтеза.

2. Результаты исследований структурных и прочностных характеристик керамических материалов на основе карбида кремния и карбида бора, полученных с комплексным применением методов горячего шликерного литья под давлением и реакционного спекания.

3. Способы получения изделий сложной геометрии из керамических реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния с применением метода механической обработки полимеризованной заготовки-прототипа, а также аддитивной технологии.

4. Результаты оценки жаропрочности реакционно-спеченных керамик на основе карбида кремния по изменению предела прочности на изгиб до температур 1400 °С.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, основывается на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методов исследований, проведенных с использованием аттестованного высокотехнологического оборудования, высокой сходимостью экспериментальных результатов, а также обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в научно-технических журналах, рекомендованных ВАК.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: XIX конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», (КМУС-2022), Международный симпозиум «Нанопизика и Наноматериалы» (НиН-2022).

По результатам исследования опубликовано 13 научных работ, в том числе 8 статей в журналах, включенных в перечень ВАК, из них 6 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, WoS, Springer, Chemical Abstracts), 1 патент РФ на изобретение, 2 патентные заявки РФ на изобретение, 2 тезиса докладов международных и всероссийских конференций.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 155 источников и приложений. Общий объем диссертации составляет 155 страниц, содержит 66 рисунков и 14 таблиц.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Жаропрочные металлы и сплавы, используемые в высокотемпературных конструкциях газовых турбинных двигателей

Разработка новых материалов привела к росту рабочей температуры в турбине, что обуславливает повышение эффективности газового турбинного двигателя (ГТД) в целом. В частности, наиболее ответственными деталями ГТД являются лопатки, определяющие максимальную температуру рабочего газа на входе в турбину и, следовательно, удельную мощность, экономичность и ресурс двигателя [1].

На рисунке 1.1 показана динамика изменения температуры на входе в турбину в зависимости от характеристик материала (сплава) лопаток. Как видно из графика, с 1950 года в процессе эволюции температура лопаток повысилась практически на 500 °С. Важность данного показателя можно объяснить тем фактом, что повышение температуры горения турбины на 50 °С может обеспечить увеличение ее мощности на 8 – 13 %.

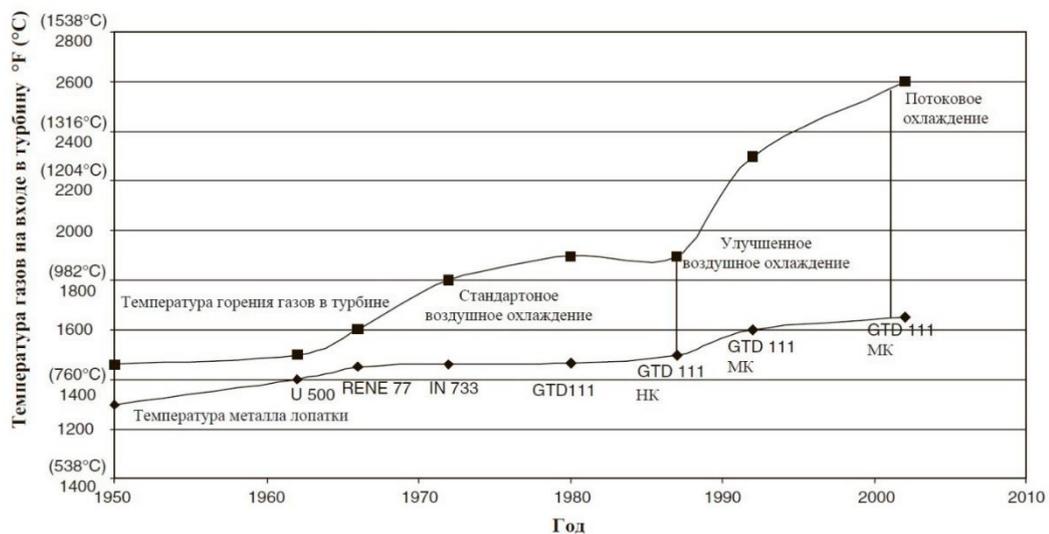


Рисунок 1.1 – Зависимость изменения температуры на входе в турбину от развития материалов (сплавов) лопаток ГТД

(НК – направленная кристаллизация, МК – монокристалл) [2]

Для лопаток ГТД в современных реалиях требуются материалы с высокой прочностью, высокой температурой плавления, коррозионной стойкостью [3]. Одним из наиболее важных требований к материалу является сопротивление

ползучести при высокой температуре, что вносит ограничения в использование металлов и сплавов.

Однако на сегодняшний день жаропрочные сплавы являются основным классом конструкционных материалов, используемых для компонентов ГТД. Основой современных жаропрочных сплавов могут быть железо, никель, кобальт и реже другие металлы. Жаропрочные сплавы на основе железа применяют при 650 – 815 °С, никелевые при 815 – 1050 °С и кобальтовые при 870 – 1105 °С.

1.1.1 Сплавы на основе никеля

В настоящее время наиболее распространенными материалами для высокотемпературных конструкций ГТД являются улучшенные жаропрочные сплавы на основе никеля, в которые для повышения механических свойств вводят кобальт, хром, титан, молибден, ванадий, вольфрам, ниобий, тантал и другие элементы [4, 5]. Основным компонентом жаропрочного сплава является γ – фаза, т.е. твердый раствор никеля с равноосной структурой. Химический состав никелевых сплавов, применяемых для изготовления лопаток, достаточно сложен. Содержание тугоплавких металлов (Nb, Mo, Ta, W, Re), для большинства рассматриваемых сплавов превышает 10 мас. %, а суммарное содержание Al и Ti находится в диапазоне от 6 до 8 мас. %. Такой состав, за счет упрочнения по твердорастворному и дисперсионному механизму, обеспечивает достижение высокого значения сопротивления ползучести, что особенно важно для рабочих лопаток. Содержание кобальта, способствующего упрочнению сплава, относительно высоко и находится в диапазоне от 8 до 20 %.

Помимо усовершенствований сплавов, крупным прорывом стала разработка методов направленной кристаллизации [6] и производства монокристаллических лопаток [7]. Эти методы помогают значительно увеличить сопротивление усталости и ползучести за счет выравнивания границ зерен в одном направлении или полного устранения границ зерен. Еще одним важным усовершенствованием технологии изготовления материалов для лопаток турбин стала разработка термобарьерных покрытий [8, 9]. В то время как разработки методов направленной кристаллизации и создания монокристаллов улучшили сопротивление ползучести и усталости, разработка современных термобарьерных покрытий улучшила

сопротивление коррозии и окислению, которые стали более опасными по мере значительного повышения температуры.

Несмотря на проведенную технологическую оптимизацию жаропрочных сплавов, основным их недостатком все еще остается недостаточная устойчивость в условиях тенденции использования повышенных температур.

В настоящее время из-за потребности обеспечения высокого теплового КПД газовых турбин требования к температуре на входе в турбину выросли выше 1100 °С и продолжают расти [10]. Данный фактор сильно ограничивает выбор материалов. Компоненты горячей секции современных газовых турбин, изготовленные из жаропрочных сплавов на основе никеля, хрома и кобальта, требуют сложных систем охлаждения с хорошо спроектированными охлаждающими каналами, способными противостоять высоким температурам. Разработка эффективной системы охлаждения лопаток турбин сложна и трудна при работе с небольшими ГТД, так как наличие охлаждающих каналов неизбежно ведет к увеличению лопастей, что ухудшит аэродинамические характеристики. Охлаждающий воздух, который обычно отбирается из компрессоров, также снижает мощность и КПД двигателя [10].

Еще одним недостатком используемых в настоящее время жаропрочных сплавов на основе никеля является низкая коррозионная стойкость при наличии присутствующих в топливах примесей, таких как натрий и ванадий [11]. Данного недостатка лишены керамические материалы на основе карбида кремния. Жаропрочные сплавы значительно тяжелее, чем керамические материалы, а также у них гораздо более высокая стоимость (стоимость керамических материалов составляет около 5 % стоимости жаропрочных сплавов) [11].

1.1.2 Сплавы на основе железа

Стальные жаропрочные сплавы представляют интерес, поскольку некоторые из них обладают стойкостью к ползучести и окислению, аналогичной жаропрочным сплавам на основе никеля, при гораздо меньших затратах. Однако главным их недостатком является более низкая температура плавления, чем у других жаропрочных сплавов.

Два основных типа аустенитных нержавеющей сталей характеризуются образованием оксидного слоя: либо хромообразующего, либо алюмообразующего. Хромообразующая нержавеющая сталь является наиболее распространенным типом. Однако хромообразующие стали не обладают высоким сопротивлением ползучести при высоких температурах, особенно в средах с водяным паром. Воздействие водяного пара при высоких температурах может усилить внутреннее окисление в хромообразующих сплавах и образование летучих (окси)гидроксидов хрома, что может снизить прочность и срок службы [12]. Аустенитные нержавеющие стали, образующие алюминий, имеют однофазную матрицу из аустенитного железа с оксидом алюминия на поверхности стали. Алюминий более термодинамически стабилен в кислороде, чем хром. Однако чаще вводят фазы выделения для повышения прочности и сопротивления ползучести. В алюминиево-формирующих сталях осадки NiAl вводятся в качестве резервуаров Al для поддержания защитного слоя оксида алюминия. Кроме того, добавки Nb и Cr помогают образовывать и стабилизировать Al за счет увеличения объемной доли NiAl в осадке [12].

1.1.3 Сплавы на основе хрома

Повышение эффективности, связанное с более высокими рабочими температурами в газовых турбинах, побудило конструкторов к поиску новых материалов, которые можно использовать при температурах, превышающих полезный предел жаропрочных сплавов на основе никеля. Сплавы на основе хрома рассматривались в качестве возможной альтернативы из-за их высокой температуры плавления, хорошей стойкости к окислению, низкой плотности (на 20 % меньше, чем у большинства жаропрочных сплавов на основе никеля) и высокой теплопроводности (в два-четыре раза выше, чем у большинства жаропрочных сплавов) [11]. В прошлом, были предприняты значительные усилия для изучения возможности разработки сплавов на основе хрома для высокотемпературных применений, однако два основных недостатка возникли на пути их коммерческой эксплуатации. Во-первых, сплавы хрома имеют высокую температуру перехода от пластичного к хрупкому. Во-вторых, хром проявляет

дальнейшее охрупчивание в результате загрязнения азотом при взаимодействии с воздухом.

1.1.4 Сплавы на основе платины

Сплавы на основе платины могут использоваться при температурах до 1700 °С. Главным недостатком таких сплавов является высокая цена, но несмотря на это, они привлекательны для применения в газовых турбинах из-за их исключительной стойкости к окислению, высоких температур плавления, пластичности, стойкости к тепловому удару и теплопроводности. Предусматривается, что они могут использоваться для нагруженных, но не вращающихся частей газовых турбин [13]. Ведутся работы по разработке сплавов на основе платины с микроструктурой, подобной той, что наблюдается в коммерческих сплавах на основе никеля [14].

1.1.5 Сплавы на основе молибдена

Молибденовые сплавы в настоящее время используются в качестве компонентов для высокотемпературных применений в защитной атмосфере, благодаря их высокой температуре плавления и хорошей механической прочности и стойкости к ползучести. Однако они сильно окисляются на воздухе при температуре выше 500 °С. Композиции на основе Mo-9Si-8B показали себя многообещающими в качестве конструкционных материалов для применения при температурах выше 1100 °С на воздухе [15]. Силицидная и боридная фазы обеспечивают стойкость к окислению.

1.2 Преимущества и недостатки аддитивных методов получения жаропрочных керамических материалов для изделий сложной геометрии

В настоящее время активно ведется разработка различных методов изготовления жаропрочных керамических изделий, в том числе сложнопрофильных. На примере создания керамических газотурбинных установок, как специальных изделий машиностроения, можно рассмотреть актуальные задачи и перспективы данного направления материаловедения.

Проблематика наличия сложной геометрической формы и условий высокотемпературной эксплуатации обеспечивается не только в изделиях лопаток, но и в других частях конструкций ГТД.

Известно, что изделия металлических камер сгорания имеют так же ряд недостатков, которые значительно влияют на их эксплуатацию. В качестве основного недостатка можно отметить низкий КПД таких установок, вследствие необходимости наличия системы охлаждения стенок, которые в свою очередь имеют предельную температуру эксплуатации, особенно при агрессивной реакционной атмосфере (пары топлива и продукты его сгорания, кислород при высоких температурах). Одной из характеристик металлической камеры сгорания является неравномерное температурное распределение – в центре образуется горячий факел, в то время как в областях, прилегающих к охлаждаемым стенкам, температура может иметь значения, меньшие на сотни градусов, чем в центре. От данного недостатка камеры сгорания можно избавиться, используя в качестве конструкционного материала жаропрочную керамику, которая устойчива к окислению, и к реакциям с упомянутыми выше агрессивными компонентами реакционной атмосферы, а также не требует охлаждения. Отсутствие охлаждения стенок камеры позволит добиться равномерного распределения температурного поля в ней. В таком случае станет возможным повысить коэффициент полезного действия на 15 – 25 %, даже при снижении рабочей температуры камеры сгорания на 100 – 150 °С. За счет этого можно значительно уменьшить количество затрачиваемого топлива, а также повысить экологичность процесса, поскольку при отсутствии горячего факела сгорания не образуются оксиды азота, которые загрязняют окружающую среду. К тому же отсутствие системы охлаждения приведет к уменьшению размеров стенок камеры сгорания, что в целом позволит получить камеру, меньшую имеющейся в 1,5 – 2 раза. Поскольку керамика имеет низкую плотность (порядка 2 – 5 г/см³) общий вес камеры также существенно снизится (в сравнении с камерой, сделанной из традиционно используемых металлических сплавов). Данные положительные эффекты предполагаются и для других конструктивных элементов керамических турбин: теплообменника, ротора и т.д. В целом использование жаропрочных керамических материалов для изготовления газотурбинных установок позволит получить изделие с большим

легкодоступными поверхностями детали, более того в подавляющем большинстве случаев такая обработка невозможна без использования алмазного инструмента [18]. Таким образом, корректировка финишной механической обработкой деталей с развитой внутренней структурой полостей и каналов практически невозможна.

В качестве решения вышеизложенных проблем крайне привлекательным направлением являются аддитивные технологии (АТ, 3D-прототипирование), которые в настоящее время получили широкое распространение и развитие.

Одним из основных преимуществ аддитивных технологий является возможность создания деталей сложных форм, имеющих отверстия. Традиционными методами в том числе с использованием конечной механической обработки изготовление таких деталей значительно затруднено, а зачастую и вовсе невозможно. В настоящее время наиболее развитой областью аддитивных технологий является производство полимерных материалов. Для данных задач имеется большой выбор материалов и различных станков. Однако, в силу свойств полимерных материалов (низкие значения механических характеристик, невозможность эксплуатации при высоких температурах) область использования таких изделий сильно ограничена. Для решения данной проблемы в настоящее время активно разрабатываются приборы и материалы для получения изделий из металлических и керамических материалов [19, 20]. В основном данные технологии пока применяются только в наукоемких отраслях ведущих научных стран (в частности, в авиастроении гражданском – в Китае, и военном – в США и Великобритании). В связи с этим по данным агентств «Wohlers Report» и «Roland Berger Strategy Consulting» в стоимостном выражении рост и конечной продукции, и станков с расходными материалами составляет до 40 % в год (в случае получения изделий из металлов и сплавов) [21].

В силу востребованности исходных материалов для данного направления аддитивных технологий как в России, так и за рубежом активно производится целый ряд различных металлопорошковых композиций (и чистых металлов, и различных сплавов) [22]. Однако цена изготовления конструкций из данных материалов в силу высокой стоимости как исходных материалов, так и станков 3D-прототипирования для их изготовления в настоящее время в десятки и сотни раз выше, чем при использовании полимерных материалов [21]. В результате данные

технологии используются только при изготовлении продукции для высокотехнологичных областей техники (например, двигателестроение, космическая и авиационная отрасли) [23].

Использование аддитивных технологий для получения жаропрочных керамических материалов является очень привлекательным и перспективным методом решения проблемы изготовления изделий сложной геометрии с улучшенными свойствами. Однако, в первую очередь в силу природы керамических материалов существует ряд научно-технологических задач, которые необходимо решить, чтобы получение изделий сложной формы данным методом было возможно. Основные способы изготовления и связанные с ними сложности указаны далее.

В англоязычной литературе послойное лазерное прототипирование обозначается как SLS- или SLM-технологии (селективный лазерный синтез и селективное лазерное плавление, соответственно). Данное направление аддитивных технологий является одним из наиболее перспективных для получения жаропрочных керамических изделий сложной формы. В основе данного метода АТ лежит воздействие высокоэнергетическим лазерным лучом на поверхность порошка, за счет чего происходит частичное либо полное плавление частиц порошка. Вследствие использования фокусировки лазерного луча возможно получение изделий с крайне малыми размерами элементов конструкции, которые лимитированы только размером частиц (агломератов) используемых порошковых материалов. Иными словами, возможно изготовление деталей с высокоточной микрогеометрией [24]. В настоящее время при производстве изделий из металла для значительного ускорения процесса получения конечного продукта применяют ультракороткие лазерные импульсы высокой мощности. Однако, в случае производства деталей с высокими температурами плавления при спекании частиц исходного керамического порошка для их полного плавления (или частичного под плавления поверхности) мощностей лазерного оборудования, используемого для металлопорошковых композиций, недостаточно в силу высокой энергоемкости производства керамики. Более того, зачастую получение высококачественной керамики с высокой температурой плавления требует специфического (достаточного медленного) режима нагрева/охлаждения материала, из-за чего использование

ультракоротких лазерных импульсов в данном случае не применимо [25]. Таким образом, лазерный луч должен обладать достаточной мощностью при относительно большой (порядка миллисекунд) длительности. Наилучшим решением было бы наличие возможности варьировать мощность лазерного излучения, чтобы обеспечивать режим предварительного нагрева области спекания и осуществлять контроль за процессом охлаждения. Иными словами, для производства керамических изделий методом АТ требуется использование лазерного луча со специфическими характеристиками, что значительно повышает сложность применяемых станков 3D-прототипирования.

Еще одной особенностью керамических порошков является их малая плотность (примерно в 2 – 3 раза ниже, чем у металлов и сплавов), в следствие чего к оборудованию также предъявляются специфические требования. Это приводит к необходимости значительной модернизации уже имеющихся станков 3D-прототипирования, используемых для получения изделий из металлопорошковых композиций. Основными затрудняющими их использование свойствами керамических порошков являются размер частиц и невозможность достижения их сферической формы. Основным материалом при изготовлении металлических изделий методом АТ в настоящее время являются металлопорошковые композиции с частицами сферической формы, имеющие размер менее 8 – 10 мкм [26]. Использование порошков с такими характеристиками позволяет получить конечный продукт с высокой однородностью микроструктуры, что обеспечивает высокие механические характеристики изделия. Однако, достижение сферической формы частиц, необходимой для улучшения механических свойств конечного изделия, у керамических порошков является нетривиальной задачей. В ходе изготовления керамического порошка для получения однородных по размеру частиц и значительного уменьшения их среднего размера применяется ряд различных технологичных операций, в частности интенсивный помол. Однако, именно на этой стадии в силу интенсивного механического воздействия порошки получают ряд дефектов, что в том числе приводит к невозможности получения частиц сферической формы [27]. Еще одной сложностью использования керамических порошков является их низкая плотность. При применении металлических порошков со средним размером частиц порядка 5 мкм были

получены изделия с высокими механическими характеристиками, однако, при попытке перенести этот опыт на использование в качестве исходного материала керамических порошков с таким же средним размером зерна сразу выявилась определенная сложность. Из-за малого веса данные частицы в ходе процесса послойного лазерного прототипирования легко сдвигались с нужной точки поверхности порошкового слоя под воздействием разравнивания поверхности порошка, подачи инертного газа в систему, в том числе даже под действием лазерного луча, в результате чего нарушалась конечная геометрия получаемой детали. Более того, зачастую это также приводило к запылению рабочей зоны станка 3D-прототипирования, что в конечном счете ухудшало характеристики лазерного оборудования и приводило к его некорректной работе. Таким образом для применения в аддитивных технологиях необходимы керамические порошки с размером частиц в несколько раз выше, чем у используемых металлопорошковых композиций. Из-за низкой плотности керамических порошков также требуется не единичное разравнивание поверхности порошка металлическим уплотняющим лезвием, как в случае металлопорошковых композиций, а многократное уплотнение поверхности неметаллическим валиком, соответственно это в свою очередь приводит к необходимости конструкционного изменения системы разравнивания [28]. Таким образом, можно сделать вывод, что природа предполагаемых к использованию керамических порошков накладывает дополнительные ограничения на дисперсность порошков, форму их частиц, а также требует дополнительных конструктивных изменений узла разравнивания поверхности порошка.

Следующей проблемой, с которой приходится сталкиваться при получении деталей из керамики, является большая усадка (вплоть до уменьшения линейных размеров керамики отдельных составов на 10 – 12 %) на стадии высокотемпературного обжига (перехода «грин-детали» в итоговое изделие). Предварительно учесть такую значительную усадку, как было сказано ранее, возможно только при получении изделий с простой геометрией. Поскольку основной причиной изучения возможности применения аддитивных технологий для производства керамических изделий является желание получить изделие с развитой внутренней геометрией (например, теплообменник керамической

микротурбины, наиболее эффективная конструкция которого включает в себя наличие развитой сети внутренних спиральных каналов), это представляется серьезной проблемой. При этом, как уже отмечалось выше, финишная механическая обработка поверхности внутренних полостей и каналов для получения требуемой геометрии практически невозможна. Таким образом фактор большой усадки керамических материалов при высокотемпературном обжиге также должен быть учтен при модернизировании уже имеющегося оборудования 3D-прототипирования для получения жаропрочных керамических изделий сложной формы.

Из природы керамических материалов следует еще одна актуальная проблема получения изделий с повышенными механическими характеристиками – высокая пористость конечной керамики. Наибольшая плотность достигается у вакуумноплотной керамики, но и плотность изделий из данного материала составляет порядка 97 % от теоретической из-за наличия остаточных пор [29]. Для изделий же из стандартных керамических составов достаточно удовлетворительным будет достижение показателя плотности порядка 85 – 90 % от теоретического. Поскольку сущностью метода аддитивных технологий является спекание поверхностей частиц порошка за счет его частичного плавления, данная проблема является крайне актуальной. В результате применения данного подхода ожидается получение несколько меньшей плотности конечных керамических изделий по сравнению со значениями, получаемыми при изготовлении керамики стандартными способами.

В силу существования ряда конкретных проблем непосредственный перенос имеющихся в настоящее время методов, применяющихся в аддитивных технологиях для изготовления металлических изделий сложных форм, на случай изготовления керамических деталей достаточно затруднен. Таким образом большую актуальность приобрела задача разработки технологий, обеспечивающих применение АТ для получения керамических изделий сложной геометрии.

Первым разработанным подходом является методика, основанная на производстве полимерных изделий. Сущность данного метода заключается в использовании в качестве исходного материала раствора, из которого под воздействием лазерного луча испаряется жидкость, что приводит к конечному

упрочнению материала. Данный метод был впервые разработан в Лазерном центре при Техническом университете Клаусшталя (LaserApplicationCenter (LAC) of Technische Universität Clausthal) [30, 31]. В данной технологии исходным материалом является шликер, который можно считать аналогом гипсоцементных растворов, традиционно используемых в строительстве. Преимуществом данного метода являются возможность использования достаточно простых станков 3D-прототипирования, в том числе серийного производства для изготовления материалов на основе полимерных композиций. При этом необходимые конструкционные изменения станков незначительны. Также в качестве преимущества стоит отметить высокую скорость изготовления керамических изделий и достаточно низкие требования к мощности лазера. К тому же исходные материалы достаточно дешевы. Применение данной технологии позволяет решить проблемы, связанные с низкой плотностью исходного керамического порошка и требованиями, предъявляемыми к мощности лазерной установки. Однако, у данной методики также имеется ряд существенных недостатков. Во-первых, конечное изделие обладает крайне высокой пористостью, что влечет за собой низкие значения механической прочности. Во-вторых, при температурной обработке шликера происходит значительная усадка материала, в результате которой отклонение линейных размеров конечного изделия от задаваемых при лазерной обработке поверхности исходного материала (шликера), может достигать 10 %. При попытке снизить данное значение с помощью подбора составов растворов и варьирования режимов лазерной обработки возможно получить величины усадки порядка 6 – 7 %. Но для изготовления деталей сложной геометрии даже такая величина является слишком значительной. В заключение о данном методе можно сказать, что он подходит для быстрого и дешевого получения керамических материалов простых форм, предназначенных для эксплуатации в условиях невысоких механических нагрузок. Однако, для получения жаропрочных керамических изделий сложных форм мало применим.

Фирмой «3DSystems», США был разработан метод с использованием связующего [32]. Сущность данного метода заключается в перемешивании исходного материала (керамического порошка требуемой дисперсности) со связующим веществом, в качестве которого могут выступать как органические

соединения (например, на основе силиконовых резин), так и, в ряде случаев, неорганические. Данный процесс проводится для того, чтобы частицы керамического порошка покрылись слоем связующего. Чем более полное покрытие и тоньше его слой, тем точнее конечная геометрия изделия сложной формы будет соответствовать смоделированным изначально параметрам. В ходе 3D-печати происходит соединение частиц за счет затвердевания связующего под воздействием, например, лазерного луча [33]. Стоит заметить, что для реализации данной технологии не требуется использование именно лазерного спекания, соответственно возможно применение гораздо более широкого круга устройств. Полученная по такой технологии керамика может быть использована без дальнейшей обработки. Также изготовленную данным методом керамику можно подвергнуть дополнительной термообработке при необходимости. Обжиг такого изделия приведет к испарению органических компонентов связующего, при этом в матрице керамического материала останутся неорганические соединения (чаще всего, на основе соединений кремния). Описанный метод обладает рядом существенных преимуществ. В данном случае при использовании SLS- и SLM-технологий нет необходимости частично или полностью плавить частицы керамического порошка, лазерное воздействие производится только для затвердевания связующего. За счет этого, как и в случае использования растворов, к мощности лазерного оборудования станков 3D-прототипирования не предъявляются высокие требования и значительно увеличивается скорость изготовления керамических изделий. Еще одним положительным фактором использования связующего является нивелирование низкой плотности керамических порошков, а также, зачастую, появляется возможность использовать порошки со средним размером частиц порядка 5 мкм (как и в случае металлопорошков). За счет наличия связующего также возможно использовать в качестве исходного материала широкий ряд керамических порошков (на основе оксидов алюминия и циркония, нитридов алюминия и кремния и т.д., см., например, номенклатуру изделий фирмы «3D Ceram», Франция). Особенностью данной технологии также является то, что в процессе изготовления детали изменения претерпевает только связующее, а физико-химическое состояние исходного керамического порошка не меняется. Это позволяет добиться практически нулевой

усадки, в результате чего становится возможным изготовление детали сложной геометрии с точностью, лимитированной только толщиной слоя связующего. Однако, наличие связующего накладывает ограничения на эксплуатацию полученного керамического изделия при высоких рабочих температурах. В случае использования такого не отожжённого изделия при повышенных температурах произойдет выгорание содержащихся в нем органических компонентов связующего, что приведет к значительному снижению прочности детали. В том числе результатом такого интенсивного выгорания органической составляющей материала может быть появление трещин и даже разрушение изделия. Данную проблему в ряде случаев можно решить, проведя температурную постобработку полученного керамического изделия для удаления органической составляющей с подбором режима обжига для сохранения микроструктуры изделия [34, 35]. Однако, проведение такого обжига приводит к увеличению пористости итогового керамического изделия из-за удаления органики. Также при применении данного метода стоит задача подбора толщины слоя связующего, поскольку при использовании сверхтонких слоев при выгорании основного компонента связующего слоя возможно разрушение изделия, в то время как использование толстых слоев приводит к уменьшению механической прочности изделия из-за наличия остаточных кремний-содержащих фракций связующего, появлению значительной усадки и окислению неорганических компонентов связующего, что нивелирует преимущества безусадочного формирования узлов и деталей [36]. В качестве итогов рассмотрения технологий с применением связующего можно констатировать, что данные методики перспективны для безусадочного получения деталей сложной геометрии, но условия эксплуатации таких изделий ограничены невысокими рабочими температурами.

Еще один способ получения изделий сложной формы был реализован W. Meiners и Y.C. Hagedorn во Фраунгоферовском институте лазерных технологий (Fraunhofer Institute for Laser Technology) [37, 38]. Его сущность состоит в непосредственном плавлении частиц керамического порошка под воздействием лазерного луча. Данная технология, как было отмечено ранее, подразумевает значительное увеличение мощности лазерной установки станка 3D-прототипирования, однако, она позволит получать керамические изделия с

повышенной механической прочностью и более широким интервалом температур эксплуатации. К сожалению, при практической реализации данной технологии возникает ряд существенных проблем. Во-первых, полное или частичное плавление частиц порошка сопровождается как значительным изменением размеров конечных частиц, так и большой усадкой, из-за чего конечная геометрия получаемого жаропрочного керамического изделия значительно отклоняется от изначально заданных параметров. Во-вторых, при применении SLS- и SLM-технологий невозможно точное регулирование режимов нагрева и охлаждения строящихся слоев керамического изделия, что приводит к появлению термических напряжений, которые влекут за собой появление микротрещин в конечной детали. В некоторых случаях, результатом наличия таких дефектов являлось растрескивание полученных изделий и даже полное их разрушение при отсутствии механических нагрузок. В-третьих, для получения керамических изделий данным способом, как уже указывалось выше, необходим лазерный узел станка 3D-прототипирования сложной конструкции, который позволял бы использовать лазер высокой мощности с возможностью ее регулировки. С помощью данной технологии при условии решения проблем, связанных с наличием дефектов структуры, приводящим к растрескиванию детали, возможно получать жаропрочные керамические изделия. Однако, сущность данного метода (плавление керамического порошка) изначально закладывает наличие большой усадки изделия, и данный негативный фактор не может быть устранен принципиально. Можно сделать вывод, что главным образом в силу большой усадки получение керамических деталей со сложной геометрией данным методом неосуществимо.

Еще один подход для производства керамических материалов с использованием аддитивных технологий был разработан в работах [39, 40]. В данном методе в качестве исходного материала используется металлокерамический порошок состава Al-SiC-B-BN, который предварительно был подвергнут механоактивации путем помола в планетарной мельнице. Сущность метода заключается в получении на первом этапе металлокерамической «грин-детали», которая затем подвергается циклу высокотемпературных обработок. На исходный порошок состава Al-SiC-B-BN в процессе 3D-прототипирования оказывается воздействие лазерным лучом, которое запускает

алюмотермические реакции между частицами порошка. Начального этапа протекания данных реакций достаточно для получения металлокерамической «грин-детали», обладающей необходимой для дальнейшей обработки механической прочностью. Далее изготовленная металлокерамическая деталь проходит цикл высокотемпературных обработок, в процессе которых доокисляются металлические компоненты системы, испаряются легколетучие соединения и образовывается высокотемпературная алюмообратная фаза. У данного метода есть ряд неоспоримых преимуществ. В ходе протекающих процессов не происходит непосредственного плавления частиц металлокерамического порошка, их соединение в «грин-деталь» осуществляется за счет запуска алюмотермических реакций под воздействием лазерного луча. В результате чего достигается точное воспроизведение изначально заданных параметров получаемого изделия. К тому же характеристики конструкции лазерной части используемого оборудования в целом являются такими же, как и в случае применения SLS- и SLM- технологий для получения изделий из металлического порошка. Модернизация станка 3D-прототипирования металлических изделий требуется только для устройства разравнивания порошка. При соответствующем подборе состава материала и режимов высокотемпературной постобработки данным методом возможно получить конечное изделие с минимальной усадкой в процессе его изготовления. Например, в работе [41] указано, что отклонения линейных размеров итоговой детали от параметров «грин-детали» не превышают +0.3 %. Полученные таким методом керамические изделия могут использоваться при максимальной температуре долгосрочной эксплуатации не более 1250 °С (возможна краткосрочная эксплуатация на протяжении нескольких часов при температуре 1350 °С). В ходе длительной эксплуатации полученных изделий при температуре 1250 °С не было зафиксировано ни ухудшения механических характеристик, ни изменения фазового состава изготовленного материала. Из чего можно сделать вывод, что физико-химических реакции, способные изменить структуру и свойства используемого материала, при данных температурах не протекали.

Далее в работе представлен обзор карбидокремниевых жаропрочных материалов, применительно к оценке возможности изготовления сложнопрофильных высокотемпературных изделий машиностроения.

1.3 Технологические приемы получения керамик на основе карбида кремния

Материалы на основе карбида кремния обладают широким комплексом свойств, таких как низкая плотность, высокие механические свойства в широком интервале температур, низкий коэффициент линейного термического расширения (КЛТР). Благодаря этим свойствам карбидокремниевую керамику используют в качестве высокотвердых и износостойких материалов, работающих при воздействии агрессивных сред в условия высоких температур [42, 43].

К настоящему времени разработаны различные методы получения материалов на основе карбида кремния. Они направлены на получение изделий с различными свойствами для применения во многих областях техники. Однако из-за большой сложности спекания чистого карбида кремния, во всех методах используются либо специальные добавки, активирующие процесс спекания, либо воздействие высоких температур и давления. Таким образом получение высокоплотного материала из чистого карбида кремния с максимальными физико-механическими характеристиками практически невозможно [44].

В данной части диссертационной работы будут рассмотрены наиболее часто применяющиеся методы получения карбидокремниевых материалов, их механизмы спекания, достоинства и недостатки, а также свойства получаемых изделий.

1.3.1 Методы формования порошков

Технологии получения карбидокремниевых материалов состоят из нескольких этапов: подготовка исходного порошка, его формование в заготовку с добавлением при необходимости спекающих добавок и/или временной технологической связки, удаление избыточного пластификатора (сушка) и спекание заготовки. В зависимости от метода получения один или несколько этапов могут быть исключены или объединены в один (например, при горячем прессовании само прессование и спекание проводятся одновременно).

Подготовка исходного порошка может заключаться в его дополнительной активации путем увеличения дисперсности (помола), увеличения шероховатости поверхности и количества дефектов в структуре, удаления влаги (при прокаливании) и оксидных пленок с поверхности частиц [45, 46].

Свойства формованной заготовки влияют на параметры проведения процесса спекания (в основном на температуру и давление), а соответственно и на характеристики конечного спеченного материала. К тому же зачастую конечная форма изделия задается именно на этапе формования заготовки.

Рассмотрим два основных способа формования заготовок из карбидокремниевых порошков: холодное прессование и горячее шликерное литье.

1.3.1.1 Формование методом холодного прессования

Самым распространенным методом компактирования порошков было и остается прессование. Холодное статическое прессование в закрытых преимущественно металлических пресс-формах является технологически простым и малозатратным способом получения изделий различных простых форм. Данный метод является универсальным, поскольку позволяет использовать в качестве исходного материала порошки любых составов, что обуславливает его широкое распространение [47, 48].

Основные виды прессования – одно- и двустороннее статическое прессование в жестких металлических пресс-формах, изостатическое прессование, горячее прессование. Суть метода заключается в том, что под действием давления происходит уплотнение порошка из-за движения частиц друг относительно друга и их последующей деформации.

Получаемые прессованные образцы являются пористыми. Для снижения пористости получаемых прессовок необходимо повышать уплотняемость порошков, которая зависит от множества факторов. Это дисперсность исходного порошка или смеси порошков, давление и направления прессования, наличие, количество и природа жидкого связующего.

Зачастую для получения наиболее плотной упаковки прессовок используют двухкомпонентную или трехкомпонентную смесь порошков с различным фракционным составом [48, 49]. Некоторое количество порошков более мелких

фракций вводят для заполнения при прессовании пустых пространств между частицами порошка крупной фракции, таким образом снижая общую пористость заготовки и повышая ее плотность. На плотность конечных прессовок помимо размеров зерен пресс-порошка влияют и их морфологические характеристики. Порошки со сферической формой частиц имеют высокую насыпную плотность, но плохо прессуются. При этом зерна неправильной формы являются причиной невысокой насыпной плотности порошков, но могут повышать внутренние силы сцепления в прессованном полуфабрикате [48].

Важным компонентом исходного пресс-порошка является временная связка, которая применяется в качестве связующего вещества между твердыми частицами порошка. Ее введение значительно влияет на процесс прессования и конечную плотность полуфабриката. Наличие пленки воды или другой жидкости между частицами порошка снижает их взаимное трение, благодаря чему облегчается процесс уплотнения порошка и увеличивается его способность к перераспределению под давлением, что приводит к выравниванию плотности по объему прессовки. Малое количество временной связки в порошке может не обеспечить необходимую эластичность прессовки и привести к появлению трещин. Однако слишком большое содержание жидкой связки увеличивает давление защемленного воздуха в прессовках [48].

Не следует упускать из внимания явления, происходящие с жидкой составляющей системы в процессе прессования. Под действием давления жидкость, заключенная в прослойках между частицами, выжимается в более крупные поры системы. При достаточном большом количестве связки жидкая составляющая пресс-порошка может полностью заполнить весь объем пор, что приведет к предельному уплотнению системы. Давление, при котором это явление практически наступает, называют «критическим». Именно при переходе за критическое давление дальнейшее сжатие системы целиком сводится к обратимой упругой деформации, рисунок 1.3. Таким образом, при некоторых давлениях обратимая деформация системы становится преобладающей, а затем и практически единственной. Очевидно, что при выборе величины прессующего давления следует избегать перехода в эту область [48, 50].

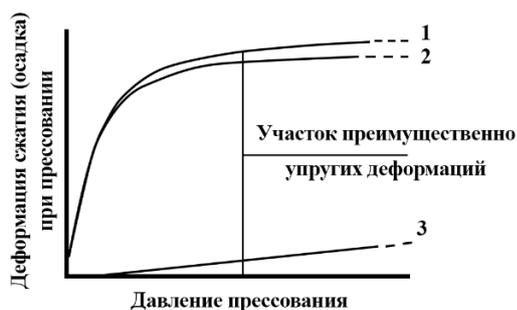


Рисунок 1.3 – Характер деформации системы при прессовании порошкообразной массы:

- 1 – общая в процессе сжатия; 2 – остаточная после снятия давления;
3 – упругая [50]

Таким образом для получения высокоплотных прессованных заготовок необходимо подобрать оптимальный фракционный состав исходных порошков, количество временной связки и давление прессования.

Холодное статическое прессование в оснастке имеет ряд преимуществ – возможность быстрого получения заготовок простой формы с высокой точностью размеров. По сравнению с одно- или двухосным прессованием изостатическое прессование позволяет получать прессовки с более однородной плотностью упаковки и может применяться для получения заготовок сложной формы. Однако получаемые данным методом заготовки имеют менее точные размеры и зачастую требуют дополнительной механической обработки в виду наличия дефектов и неточностей поверхности [44].

1.3.1.2 Формование методом горячего шликерного литья

Получение изделий методом шликерного литья подразумевает под собой формование из шликеров, которые являются однородными суспензиями, состоящими из пластификатора и порошкового материала. Заготовки из карбида кремния получают методом горячего шликерного литья термопластичных шликеров в преимущественно металлические формы. Данные шликеры изготавливаются на основе органической связки, обладающей температурой плавления порядка 50 – 70 °С и способной обратимо переходить из жидкого состояния в твердое при охлаждении до комнатной температуры. Наиболее часто в качестве пластификатора применяют парафин и композиции на его основе.

Для изготовления шликера необходимо использовать хорошо высушенные порошки, поскольку наличие даже 0,1 – 0,2 % влаги заметно ухудшает смачивание минеральных частиц парафином, что приводит к снижению текучести шликера [50].

В качестве дисперсионной среды шликера применяется парафин, температура плавления которого составляет 50 – 55 °С. Выбор в пользу парафина как дисперсионной среды объясняется рядом его свойств, таких как химическая инертность, удобная для практики температура плавления, невысокая вязкость в расплавленном состоянии и наличие интервала размягчения [50, 51].

Зачастую для приготовления шликера используют не чистый парафин, а композиции на его основе с добавлением других термопластичных веществ, таких как воск, стеарин, церезин. Это связано с тем, что расплавленный парафин недостаточно хорошо смачивает минеральные частицы порошка, что затрудняет покрытие всей поверхности частиц ограниченным количеством жидкой связки. Из-за этого на основе чистого парафина без внесения добавок невозможно получить высококоцентрированные шликеры с хорошими литейными свойствами. Для улучшения смачивания в парафин вводятся поверхностно-активные вещества, содержащие полярные группы и неполярные (углеводородные) радикалы. Ориентированные молекулы ПАВ за счет наличия полярных групп адсорбируются на минеральных частицах, тогда как направленные наружу неполярные радикалы взаимодействуют с парафином. В качестве таких поверхностно-активных добавок наиболее часто используются пчелиный воск, олеиновая и стеариновая кислоты. Также введение ПАВ позволяет существенно снизить общее объемное содержание пластификатора [50, 51].

Для приготовления шликера все необходимые компоненты перемешиваются в подогреваемом баке, нагретом выше оптимальной температуры литья, которая составляет порядка 70 °С. Это делается с целью снижения вязкости системы, что значительно ускоряет процесс гомогенизации шликера. Параллельно с интенсивным перемешиванием шликеры вакуумируют при остаточном давлении 10 – 15 мм рт. ст. Процесс вакуумирования необходим для удаления воздушных пузырьков из шликера [52].

Процесс горячего шликерного литья осуществляют в холодные или непрерывно охлаждаемые металлические формы под давлением 3 – 5 бар. Давление поддерживается на протяжении всего времени, необходимого для затвердевания всех участков тела отливки. Продолжительность выдержки варьируется в зависимости от габаритов и формы отливки и может достигать нескольких минут. Поддерживание давления на протяжении некоторого времени необходимо для того, чтобы заполнить новыми поступающими порциями шликера возникающие вследствие внутренней усадки раковины. Такие дефекты образуются из-за усадки шликера на 3 – 5 % по объему изделия, которая обусловлена затвердеванием парафина. Внешние слои отливки быстро затвердевают, поскольку прилегают к стенкам формы, с которой идет активный теплообмен. Таким образом внешние размеры отливки быстро фиксируются и наружная линейная усадка (отнесенная к размерам формы) не превышает 0,2 – 0,3 %, что достаточно для беспрепятственного извлечения отливки. При охлаждении же всей массы залитого шликера преобладает «внутренняя» усадка с образованием усадочных раковин в теле отливки [50, 52].

Сильное влияние на качество отливок оказывает температура заливаемого шликера, которая определяет его вязкость. При пониженных температурах шликера увеличивается его вязкость и скорость затвердевания, что может привести к недоливам (особенно тонкостенных элементов). Слишком высокая температура шликера приводит к снижению плотности отливки и повышению вероятности образования усадочных раковин. Оптимальная температура шликера составляет порядка 65 – 75 °С, однако в каждом отдельном случае все основные параметры процесса горячего шликерного литья (температура шликера и формы, давление, продолжительность выдержки) подбираются опытным путем с учетом свойств данного шликера, размеров и конфигурации изделия. Также большое влияние оказывает конструкция литьевой формы, в частности расположение литниковой системы. Наконец, важно обеспечить простые решения разъема формы и извлечения отливки [50 – 52].

Получаемые отлитые изделия содержат в себе большое количество пластификатора, который при неизбежном во время обжига изделия нагреве заново начинает размягчаться и переходить в жидкое состояние. Для сохранения

целостности итогового изделия перед процессом спекания необходимо удалить часть пластификатора из объема отлитой заготовки, что приводит к появлению еще одного технологического этапа – сушки. Параметры процесса сушки сильно зависят от начальной концентрации пластификатора в шликере, размеров и формы отлитой заготовки, и подбираются опытным путем для каждого конкретного случая отдельно.

К недостаткам данного метода можно отнести высокую трудоемкость технологического процесса, в частности длительный и многостадийный процесс приготовления шликера, а также необходимость проведения длительного процесса сушки отлитого изделия [47, 50 – 52].

1.3.2 Методы спекания карбидокремниевых материалов

Свойства керамики из карбида кремния главным образом определяются методом спекания. Высокочистые исходные порошки карбида кремния в силу низкой самодиффузии частиц крайне слабо поддаются спеканию. Для активации процесса спекания в шихту вводятся спекающие добавки, которые в последствии остаются в структуре спеченной керамики в виде стеклообразных либо кристаллических фаз и оказывают значительное влияние на свойства конечного изделия [44].

Методы спекания карбидокремниевых материалов [53 – 55]:

- керамически-связанный карбид кремния (CSiC);
- рекристаллизованный карбид кремния (RSiC);
- реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC);
- реакционно-спеченный (силицированный) карбид кремния (SiSiC);
- твердофазноспеченный карбид кремния (SSiC);
- жидкофазноспеченный карбид кремния (LPSSiC);
- горячепрессованный карбид кремния (HPSiC);
- метод горячего изостатического прессования карбида кремния (HIPSiC);
- искровое плазменное спекание карбида кремния (SPSSiC).

1.3.2.1 Керамически-связанный карбид кремния (CSiC)

Карбидокремниевая керамика, полученная на керамической связке, представляет собой зерна карбида кремния, связанные между собой

алюмосиликатной, кремнеземистой, нитридокремниевой либо оксинитридокремниевой фазой. В ходе спекания данным методом физико-химические процессы затрагивают только связки, в результате чего в первичной карбидокремниевой фазе не происходит никаких изменений. Из чего следует, что свойства таких материалов определяются в основном свойствами керамических связок [43].

Исходными компонентами при спекании являются в основном грубые фракции порошка SiC, чистые оксиды (SiO_2 , Al_2O_3) и/или глина [15]. Предварительно спрессованные заготовки обжигаются при температуре 1400 °C в среде азота.

Полученные материалы являются высокопористыми (кажущаяся пористость может достигать 20 об. %), малоплотными ($2,55 \text{ г/см}^3$) и характеризуются низкими механическими характеристиками [57].

Отдельно стоит выделить материал, полученный путем спекания карбида кремния на воздухе (в окислительной среде). В данном случае керамическая связка формируется путем частичного окисления зерен первичного карбида кремния. Такой материал отличается пониженной теплопроводностью и высоким электросопротивлением [43].

Карбидокремниевые материалы на керамической связке в основном применяются в качестве огнеупорного кирпича для футеровки печей, а также абразивных дисков.

1.3.2.2 Рекристаллизованный карбид кремния (RSiC)

Рекристаллизованный карбид кремния получают путем свободного спекания грубых частиц SiC при температуре 2100 – 2500 °C в вакууме [58, 59]. Процесс спекания протекает по механизму испарения-конденсации карбида кремния [57, 60]. Зачастую в качестве исходной смеси порошков используют двухкомпонентную систему [48, 58].

Поскольку при спекании не вводятся активирующие добавки, получаемый материал имеет высокую чистоту, в результате чего в таких изделиях наиболее полно реализуются специфические свойства карбида кремния, такие как высокая химическая стойкость и жаропрочность при относительно низкой плотности

(порядка $2,5 \text{ г/см}^3$). Пористость рекристаллизованного карбида кремния составляет до 20 об. %. Получить материал с плотностью, близкой к теоретической, данным методом синтеза невозможно. Добиться некоторого снижения пористости можно путем дополнительного процесса уплотнения за счет многократной пропитки заготовок растворами поликарбосиланов и поливинилсиланами с последующей карбонизацией и образованием вторичного карбида кремния в порах материала [54].

Преимуществом данного метода является возможность изготовления изделий с высокой точностью геометрических размеров, соответственно не требующих дополнительной механической обработки, поскольку усадка при данном методе спекания отсутствует.

Полученные данным методом карбидокремниевые материалы зачастую используются в качестве жаропрочных грузочных элементов для печей – тиглей, плит, капсуль и т.д., температура эксплуатации которых может достигать $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [61]. Также рекристаллизованный карбид кремния широко используется для изготовления нагревательных элементов для электрических печей сопротивления с рабочими температурами до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ [58].

1.3.2.3 Реакционно-связанный карбид кремния (RBSiC)

При формовании заготовок из порошков карбида кремния дополнительно вводится некоторое количество углеродного компонента в виде сажи или графита. Также в заготовке может присутствовать остаточный углерод, получаемый в результате выжигания органической связки, если таковая использовалась при формовании порошка. Полученные заготовки обсыпаются высокочистым кусковым кремнием и спекаются в вакууме при температуре $1500 - 1650 \text{ }^\circ\text{C}$. При достижении температуры $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ кремний начинает плавиться и переходить в жидкое состояние. Пористые заготовки пропитываются жидким кремнием, после чего кремний вступает в химическое взаимодействие с углеродом, заранее введенным в заготовки, с образованием вторичного SiC^{II} в межзеренном пространстве первичных частиц SiC^{I} . Таким образом вторичный карбид кремния заполняет свободное поровое пространство и связывает частицы первичного

карбида кремния, тем самым формируется непрерывный поликристаллический каркас из SiC [62 – 66].

Чаще всего используемое соотношение компонентов при данном методе спекания составляет 90 об. % SiC и 10 об. % Si. Пористость получаемых материалов составляет порядка 20 – 30 % об [63].

Преимуществом данного метода является практически полное отсутствие усадки, что позволяет получать изделия сложной геометрической формы.

1.3.2.4 Реакционно-спеченный (силицированный) карбид кремния (SiSiC)

Данный метод принципиально не отличается от предыдущего. Основная разница заключается в том, что пропитка пористой заготовки жидким кремнием осуществляется с избытком для полного заполнения всех пор расплавом кремния [43, 67 – 74]. Схема процесса реакционного спекания карбида кремния представлена на рисунке 1.4.

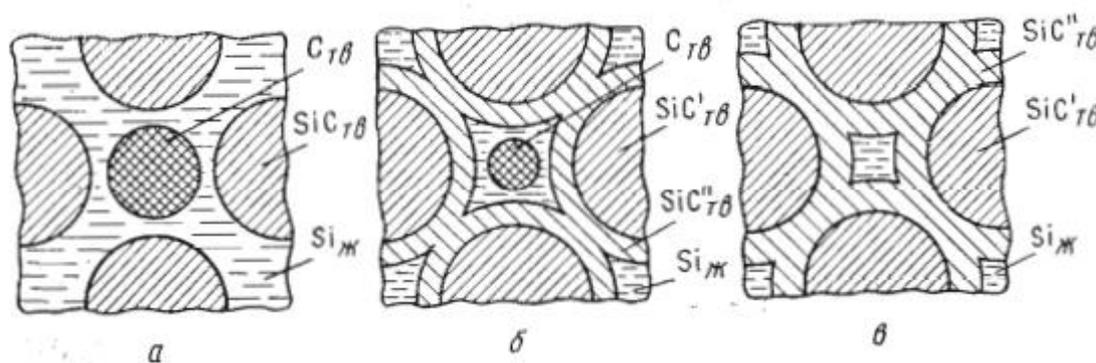


Рисунок 1.4 – Схема распределения фазовых составляющих на отдельных стадиях процесса реакционного спекания [72]

Изначально таким способом получали материалы путем пропитки расплавом или парами кремния углеродосодержащих материалов таких как сажа, древесный уголь, графит. В качестве связующих веществ выступали формальдегидные смолы, декстрин, пульвербакелит. Спекание проводилось в атмосфере аргона при температуре 2050 °С или в вакууме при нагревании до 1600 °С [75].

Реакционно-спеченный карбид кремния содержит кремниевую фазу, что значительно влияет на его высокотемпературные характеристики [49].

Плотность получаемой карбидокремниевой керамики составляет 85 – 95 % от теоретической [76]. Определяющими факторами, позволяющими получить материал с плотностью, близкой к теоретической, являются размер частиц исходного порошка SiC, правильно подобранный дисперсный состав, оптимальное давление формования заготовок. Механические и теплофизические свойства карбидокремниевых материалов существенно зависят от плотности спеченных изделий. Чем выше плотность керамики, тем лучшими механическими свойствами она обладает [49].

Методом реакционного спекания возможно получение безусадочных карбидокремниевых изделий различных сложных форм и больших размеров. Также данный метод выделяется высокой производительностью. В настоящее время в России более 70 % всех карбидокремниевых материалов производится с использованием метода силицирования [74].

Силицированный карбид кремния обладает высокими физико-механическими свойствами, благодаря чему изделия из него широко применяются в машиностроении (узлы и детали газотурбинных двигателей, радиальные и торцевые подшипники скольжения, кольца торцевых уплотнений), химической технологии (футеровки, запорная арматура), приборостроении (электроизоляторы). Также данные материалы часто применяются для изготовления термической оснастки (сварочные и газовые сопла, нагреватели, чехлы термопар), бронепластин и т.д. [75].

1.3.2.5 Твердофазно-спеченный карбид кремния (SSiC)

Процесс спекания карбидокремниевых порошков возможен при высоких температурах (2050 – 2500 °C) [77]. В основе процесса твердофазного спекания лежит массоперенос материала при высокой температуре и высоком давлении. Движущей силой при твердофазном спекании является снижение свободной поверхностной энергии частиц, которая достигается либо за счет диффузии атомов при транспортировке вещества из объема зерен, чтобы заполнить поры, или за счет перестройки частиц в поровое пространство [44].

Процесс протекания твердофазного спекания можно разделить на три этапа. На начальной стадии происходит сближение частиц порошка с дальнейшим

образованием и быстрым ростом перешейка между ними, что сопровождается усадкой. Данные явления происходят за счет диффузии в твердом теле, диффузии через газовую фазу (испарение/конденсация), пластического или вязкого течения. Во время промежуточной стадии происходит уплотнение системы за счет постепенного уменьшения и впоследствии закрытия поровых каналов, что приводит к образованию изолированных пор [44]. Значение общей пористости снижается до примерно 10 об. %. Данная стадия обычно составляет большую часть спекания. На финальной стадии спекания происходит снижение закрытой пористости до 3 – 5 об. % (при полном уплотнении материала) [78].

Основными факторами, оказывающими влияние на микроструктуру и уплотнение материала, являются исходный размер зерен карбида кремния, температура спекания и приложенное давление.

Лучшему уплотнению материала способствует использование механо-активированных карбидокремниевых порошков мелких фракций (меньше 1 мкм) с высокой дефектностью кристаллической решетки, обладающих большим значением свободной энергии поверхности. Полученные из таких порошков изделия характеризуются большей плотностью [79, 80].

Поскольку в карбиде кремния ковалентная связь составляет 80 %, его самодиффузия затруднена. В связи с этим массоперенос при твердофазном спекании карбида кремния крайне низок, поскольку он осуществляется только за счет диффузии атомов в твердом состоянии, что обуславливает тот факт, что чистый карбид кремния невозможно спечь до теоретической плотности. При этом в сильноковалентных системах, которой является карбид кремния, зачастую при твердофазном спекании рост зерен доминирует над уплотнением [75]. Таким образом все это приводит к необходимости добавления спекающих добавок. Данные добавки, образующие твердые растворы, интенсифицируют диффузию и замедляют рост зерен либо настолько ускоряют спекание, что процесс удаления пор опережает рост кристаллов [81 – 83].

Схематически механизм массопереноса при спекании представлен на рисунке 1.5. Первые три этапа спекания – поверхностная диффузия, диффузия решетки от поверхности частиц в межзеренный перешеек, перенос пара по причине зарастания перешейка без уплотнения материала, рисунок 1.5 [44].



Рисунок 1.5 – Схематическое изображение шести различных механизмов, вносящих вклад в процесс спекания кристаллических частиц:

1 – поверхностная диффузия; 2 – объемная диффузия, направленная от поверхности частиц; 3 – диффузия через газовую фазу; 4 – зернограничная диффузия; 5 – объемная диффузия, направленная от границы зерен; 6 – пластическое течение. К уплотнению приводят только механизмы 4 – 6

Повышение температуры процесса не приводит к уплотнению карбида кремния, поскольку при таких условиях спекание протекает уже преимущественно за счет переноса вещества при его испарении с поверхности частиц порошка и конденсации на поверхность контакта между ними (так называемый механизм испарения-конденсации) [79, 84]. Этот процесс не сопровождается перераспределением вещества, расстояния между центрами частиц не изменяется, а поры практически не залечиваются.

Первым без приложения давления материалы на основе β -SiC, а затем α -SiC с добавкой 2 % бора и углерода получил автор [85, 86]. В процессе твердофазного спекания бор внедряется в решетку карбида кремния на место кремния, таким образом образуется дефектная структура, что приводит к увеличению объемной диффузии [44, 85, 87 – 89]. Углерод взаимодействует с оксидной пленкой, образующейся на поверхности зерен SiC, восстанавливая ее [44]. Повышенное содержание углерода способствует замедлению роста зерен SiC и получению микроструктуры с зернами округлой формы. Кроме добавок бора и его соединений

часто используют добавки алюминия и его соединений, бериллия и его соединений [90, 91].

Использование повышенного давления в процессе спекания повышает уплотнение карбидокремниевых материалов, но не влияет на скорость роста зерен [44].

Преимуществом данного способа спекания является возможность получения любой геометрической формы в широком диапазоне размеров без применения дополнительной механической обработки.

Недостатками данного метода являются значительная усадка конечного изделия из-за процессов уплотнения и значительная потеря массы при спекании из-за разложения карбидов вследствие реакций взаимодействия SiC с оксидами [75].

1.3.2.6 Жидкофазно-спекенный карбид кремния (LPSSiC)

Для получения материалов из карбида кремния широко применяется метод жидкофазного спекания. Суть метода заключается в введении в исходной порошок карбида кремния добавок, которые при температуре спекания плавятся с образованием жидкой фазы между зернами SiC. Введение такого компонента в систему производится для повышения низкой самодиффузии зерен карбида кремния за счет ускоренного массопереноса через жидкую фазу, что приводит к увеличению скорости уплотнения за счет облегчения перегруппировки частиц твердой фазы, и в итоге получению плотного конечного материала [44]. На рисунке 1.6 приведено сравнение микроструктурных аспектов твердофазного и жидкофазного спеканий на идеализированной модели двух сфер.

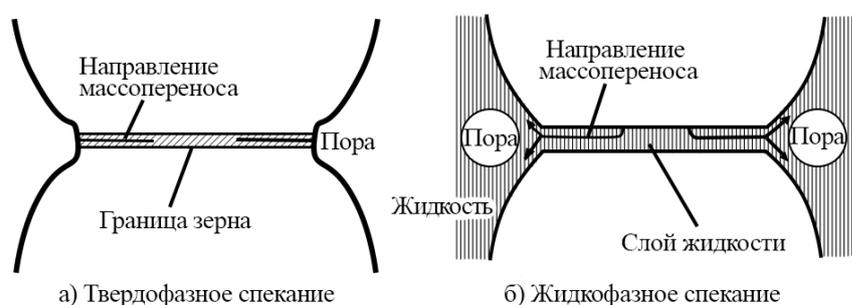


Рисунок 1.6 – Идеализированная модель двух сфер:
а – твердофазное спекание; б – жидкофазное спекание

Процесс жидкофазного спекания можно условно разделить на три стадии.

На первой стадии образующаяся в процессе спекания жидкость смачивает зерна твердой фазы и покрывает их, таким образом, частицы оказываются разделены прослойкой жидкости, что снижает их коэффициент трения и упрощает смещение друг относительно друга под действием сжимающих капиллярных напряжений, создаваемых жидкостью. Также твердые частицы начинают растворяться в жидкости, тем самым уменьшаясь в размерах, что ускоряет их процесс перегруппировки. В ходе перегруппировки часть жидкости высвобождается и под воздействием капиллярных сил начинает заполнять расположенные между частицами мелкие поры. По мере уплотнения системы ее общая вязкость повышается, что замедляет процесс перегруппировки и приводит к началу второй стадии спекания.

Вторую стадию называют стадией растворения-осаждения. В областях высокого химического потенциала на границах раздела твердое тело-жидкость происходит растворение твердой фазы, и высвободившиеся атомы твердого вещества диффундируют через жидкую фазу в области меньшего химического потенциала, где осаждаются на поверхности частиц. Области повышенного химического потенциала, где происходит растворения, в основном являются области контакта твердых частиц, которые находятся под действием капиллярного и/или внешнего приложенного напряжения. В двухкомпонентных системах с наличием частиц двух разных фракций происходит увеличение крупных частиц за счет массопереноса от более мелких частиц. Данный процесс называется Оствальдовским созреванием (переконденсацией). Таким образом на второй стадии спекания происходит укрупнение микроструктуры и сглаживание поверхности частиц.

Последняя стадия спекания выделяется с момента образования жесткой сетки из соприкасающихся твердых частиц. Процесс дальнейшего уплотнения происходит медленно из-за больших диффузионных расстояний и наличия жесткого каркаса. Основными процессами на последней стадии являются Оствальдовское созревание и спекание твердого каркаса. Под действием давления жидкость из более плотноупакованных областей может перемещаться в ранее изолированные поры, что также приводит к повышению плотности упаковки [44].

Схематически фазы жидкофазного спекания представлены на рисунке 1.7.

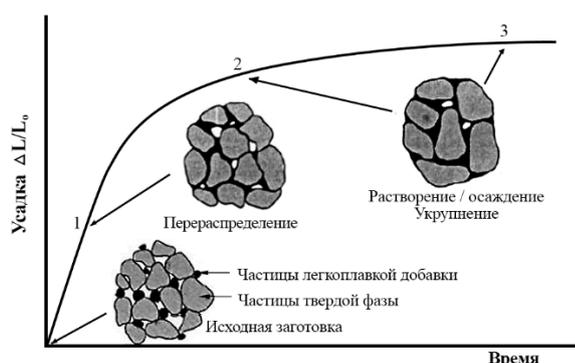


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение эволюции структуры порошковой прессовки в процессе жидкофазного спекания

Наиболее сильно на процесс жидкофазного спекания влияют следующие параметры: дисперсность и морфология частиц исходного порошка карбида кремния, природа и количество жидкого компонента, методы активации порошка, атмосфера обжига (азот или аргон), температура и время спекания [92]. Наилучшими свойствами обладают материалы, синтезированные из тонкодисперсных порошков с шероховатой поверхностью. Уменьшение размера частиц и увеличение количества дефектов поверхности и структуры порошка карбида кремния увеличивает поверхностную энергию, что приводит к повышению диффузной подвижности атомов и их степени взаимодействия, что ускоряет процесс спекания. Синтезированные из тонкодисперсных порошков карбидокремниевые материалы имеют большие плотность и прочность, повышенные электрофизические свойства [93].

Чтобы исходная керамическая заготовка не разрушалась во время спекания из-за наличия избыточного количества жидкости между частицами порошка, вводят ограниченное количество плавящегося компонента.

В некоторых случаях жидкая фаза к концу спекания испаряется либо происходит ее кристаллизация, в результате чего в конечном изделии стеклообразная фаза либо отсутствует полностью, либо присутствует в виде включения в твердой фазе при получении твердого раствора. Полученный в данном случае карбид кремния зачастую классифицируют как твердофазноспеченный. Примером может являться спекание карбида кремния, легированного Al и C [94], либо с добавкой Al_2O_3 [95].

Эффективность добавок определяется равномерностью их распределения между зернами спекаемого порошка. В качестве добавок, активирующих спекание порошков SiC, часто выступают оксиды Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, ZrO_2 , CaO, а также AlN [76, 82].

Однако получаемые преимущества при спекании от введения жидкого компонента имеют смысл только в том случае, если свойства полученного карбидокремниевое изделия остаются в пределах допустимых значений. После охлаждения спеченный материал представляет собой двухфазную систему, в которой вдоль границ зерен твердой фазы располагается стеклообразная фаза. Наличие данной фазы может приводить к снижению высокотемпературных свойств конечного изделия, таких как прочность, ползучесть и сопротивление усталости [44]. Схематическое изображение структуры жидкофазноспеченного материала с добавлением алюмоиттриевого граната (YAG) в качестве спекающей добавки представлена на рисунке 1.8.

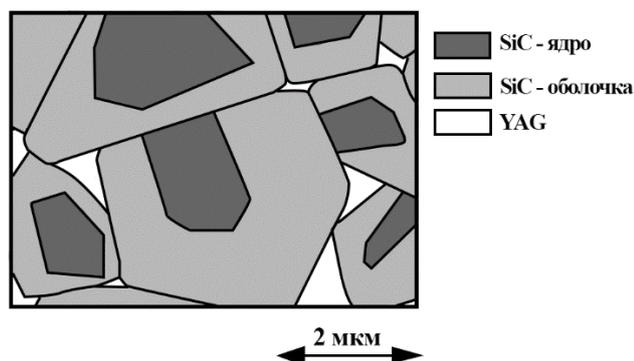


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение структуры жидкофазноспеченного SiC [55]

Жидкофазный метод спекания карбида кремния имеет ряд преимуществ в сравнении с твердофазным. Получаемые жидкофазным спеканием материалы обладают более плотной структурой с меньшим размером зерен, поскольку процесс спекания проходит при более низкой температуре, которая составляет 1850 – 1950 °С, что на 100 – 300 °С меньше, чем температура твердофазного спекания (~2050 – 2150 °С). Также жидкофазное спекание требует меньших производственных затрат по сравнению с твердофазным [75].

Методом жидкофазного спекания возможно получение карбидокремниевых изделий различных размеров с большой производительностью [89]. Полученные данным методом изделия применяются в качестве деталей и элементов, испытывающих длительные статические или кратковременные динамические напряжения [96, 97]. Это могут быть подшипники скольжения и различные узлы трения. Также данные карбидокремневые материалы находят применение в качестве футеровочных и бронематериалов [98].

1.3.2.7 Горячепрессованный карбид кремния (HPSiC)

Суть метода горячего прессования заключается в одновременном воздействии повышенных температур и давления при спекании порошка или предварительно сформованной холодной прессованием заготовки. Согласно работе [77] высокоплотные (более 95 % от теоретической плотности) карбидокремниевые материалы возможно получить при высокой температуре порядка 2300 – 2500 °С и очень высоких давлениях, достигающих 1 ГПа. В связи с этим на практике для снижения параметров проведения процесса используют мелкодисперсные порошки карбида кремния и вводят спекающие добавки [48, 82]. Также возможно дополнительное физическое активирование порошков посредством обработки их взрывом для увеличения дефектности, удаления с поверхности влаги и оксидных слоев и т.д. [45, 46].

Давление, прикладываемое к материалу, подавляет внутреннее давление пор, помогая уменьшить пористость, без существенного увеличения размера зерен [44, 99]. В процессе горячего прессования перенос вещества осуществляется через диффузионный механизм совместно с пластической деформацией, которая играет существенную роль в залечивании изолированных пор. Однако, без добавления спекающих добавок чистый карбид кремния не обладает достаточно высокой пластической деформацией до температуры разложения, чем и вызвана необходимость создания жестких условий для достижения высокой плотности конечного материала [77].

Применяемое на практике давление прессования составляет порядка 30 – 50 МПа, так как ограничивается прочностными характеристиками используемых графитовых пресс-форм [100]. Температура обычно не превышает 2000 °С. При

температурах выше 1200 °С процесс проводится в инертной или восстановительной атмосфере [3]. Схема лабораторного горячего пресса представлена на рисунке 1.9 [101].

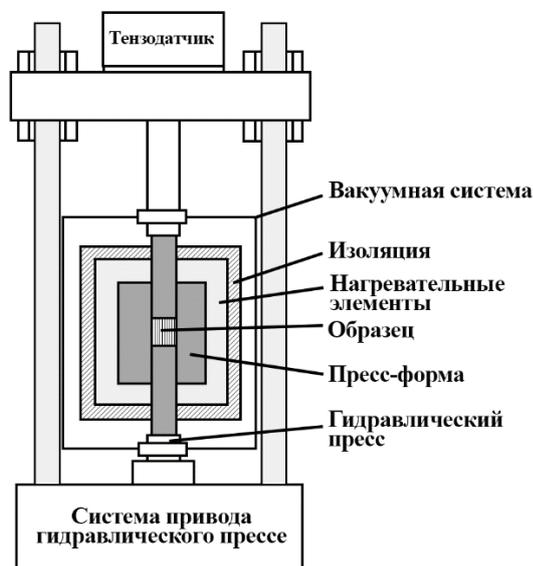


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема установки для горячего прессования

В ряде работ, посвященных получению карбидокремниевых материалов методом горячего прессования, после проведения спекания горячепрессованный материал дополнительно подвергали термической обработке для снижения концентраций напряжений в материале, что приводило к улучшению вязкости разрушения [102 – 107].

Метод горячего прессования имеет ряд недостатков. В первую очередь стоит отметить высокую себестоимость и энергоемкость процесса при небольшой производительности, в связи с чем данный метод не используется в промышленных масштабах. Получаемые изделия ограничены простой геометрией используемых пресс-форм, к тому же происходит значительная усадка материала. В случае одноосного горячего прессования уплотнение происходит только в одном направлении (направлении прессования), что приводит к анизотропной ориентации вытянутых перпендикулярно давлению прессования зерен (рисунок 1.10), а, следовательно, анизотропии механических свойств и износу материала [44].

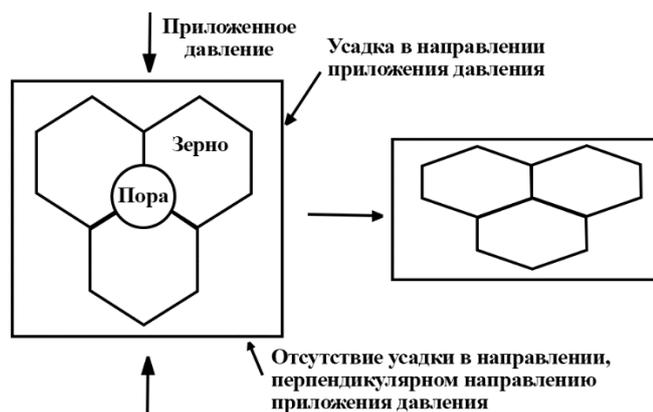


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение деформации зерен в процессе горячего прессования

Основным преимуществом данного метода является возможность получения высокоплотного карбида кремния (с пористостью ≤ 5 об. %) с высокими механическими характеристиками [108]. Также можно отметить сокращение времени спекания, поскольку процессы прессования и спекания проходят одновременно.

1.3.2.8 Метод горячего изостатического прессования карбида кремния (HIPSiC)

Более высокотехнологичным методом синтеза является горячее изостатическое прессование.

Заготовка помещается в эластичную форму, которая подвергается изостатическому прессованию за счет давления газа. В ходе процесса поддерживается начальное давление, пока образец нагревается до температуры спекания. После достижения необходимой температуры давление газа постепенно увеличивают до достаточно высокого значения [44].

Установки HIP, как правило, способны работать до температуры, не превышающей 2000 °С и давлении до 400 МПа, что выгодно их отличает от установок горячего прессования [82, 109]. Также при использовании данного метода возможно получение деталей сложной геометрической формы с малым перепадом плотности по объему [48, 110 – 112].

1.3.2.9 Метод искрового плазменного спекания карбида кремния (SPSSiC)

Сущность искрового плазменного спекания (ИПС) заключается в одновременном проведении процессов прессования порошков и спекания путем воздействия короткими импульсами тока на пресс-форму, которая изготовлена из токопроводящего материала. Токопроводящие порошки нагреваются при прохождении через них импульсного тока. Непроводящие материалы нагреваются от стенок разогретой проводящей пресс-формы. Длительность одного импульса постоянного тока может составлять от 10^{-5} с до 10^{-3} с. Скорости нагрева в SPS-установках могут достигать 1000 °С/мин, но на практике при спекании материалов обычно применяется скорость нагрева порядка 100 °С/мин. Давление прессования, как правило, не превышает 100 МПа [75]. Принципиальная схема установки искрового плазменного спекания представлена на рисунке 1.11 [113].

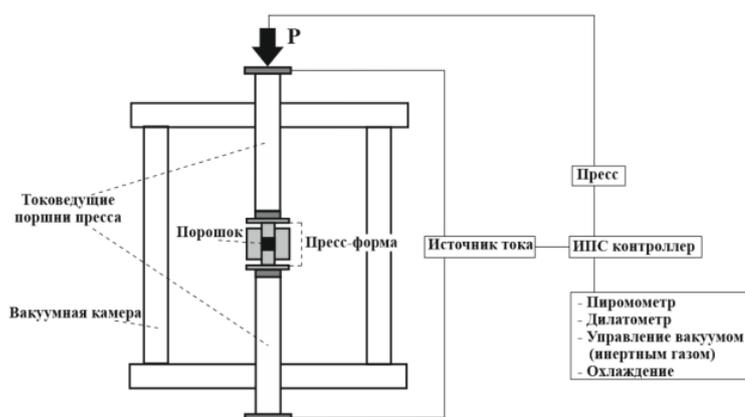


Рисунок 1.11– Схема установки ИПС

На данный момент механизм искрового плазменного спекания так до конца и не изучен [113 – 116].

Чаще всего механизм ИПС описывается следующим образом. Протекая через порошок, находящийся в пресс-форме, импульсный ток вызывает два типа тепловых эффектов [117]. Нагрев между частицами порошка при наличии омических контактов между ними происходит за счет джоулева тепла. При отсутствии таких контактов на границах разделов частиц и пустот происходит накопление электрического заряда и при достижении критического значения возникает искровой разряд – источник разрядной плазмы. При этом температура в

области разряда может достигать 7000 – 10000 °С [113], что приводит к кратковременному, но интенсивному нагреванию пространства между частицами. В области контакта частиц происходит сильный нагрев поверхности порошков, что вызывает появление температурного градиента, под действием которого происходит диффузия атомов из горячей области в холодную. Постепенно атомы концентрируются в области с максимальной кривизной поверхности с образованием «перешейка» между частицами. Схема данного процесса представлена на рисунке 1.12.

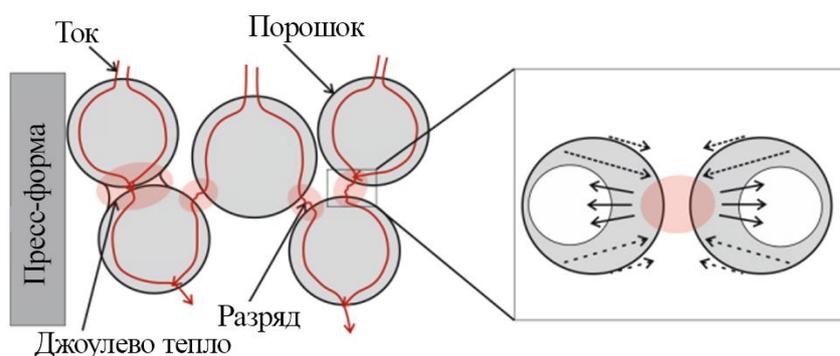


Рисунок 1.12 – Схематичное изображение протекания импульсного тока через спекаемый порошок при ИПС [113, 117]:

сплошные линии – движение атомов из разогретой области в холодную;
пунктирные линии – движение атомов к области с максимальной кривизной

Таким образом под действием быстрого нагрева возникает поверхностная диффузия, которая является основным механизмом переноса вещества при искровом плазменном спекании. Также воздействие искровых разрядов приводит к удалению адсорбированных газов, оксидных пленок и загрязнений с поверхности порошка, что значительно улучшает спекаемость материала. Кроме того, при проведении искрового плазменного спекания возникает электромагнитное поле, которое дополнительно усиливает диффузию атомов за счет электромиграционного эффекта [113].

Основным преимуществом данного метода является возможность получения нанодисперсной керамики с высокими механическими свойствами. Поскольку импульсный характер нагрева и отсутствие выдержки при высокой температуре обеспечивают быстрое спекание порошка за короткий промежуток времени, зерна карбида кремния не успевают сильно увеличиться в размере [117 – 119].

К недостаткам стоит отнести возможность получения изделий только простой формы, поскольку в установках ИПС необходимо использовать только осесимметричные пресс-формы [44].

1.4 Сравнение физико-механических характеристик карбидокремниевых керамик, полученных различными технологическими методами

В таблице 1.1 представлены сравнительные физико-механические характеристики керамических материалов на основе карбида кремния, полученных различными технологическими методами, рассмотренными ранее.

Таблица 1.1 – Усредненные физико-механические характеристики материалов на основе карбида кремния [75, 120]

Материалы на основе SiC	Плотность ρ , г/см ³	Пористость П, %	Модуль упругости $E_{упр}$, ГПа	Теплопроводность при 600°C λ , Вт/(м·К)	Прочность при 20°C $\sigma_{изг}$, МПа
Керамически-связанный SiC (CSiC)	2,55	20	100	16	30
Рекристаллизованный SiC (RSiC)	2,60	20	250	28	100
Реакционно-связанный SiC (RBSiC)	2,60	20	250	25	250
Силицированный SiC (SiSiC)	3,10	< 1	400	60	400
Твердофазно-спеченный SiC (SSiC)	3,15	< 2	410	50	430
Жидкофазно-спеченный SiC (LPSSiC)	3,21	< 2	420	50	450
SiC, полученный искровым плазменным спеканием (SPSSiC)	3,18	< 1	440	-	490
Горячепрессованный SiC (HPSiC)	3,20	0	450	55	640
Горяче-изостатически прессованный SiC (HIPSiC)	3,21	0	450	75	640

При выборе метода получения конструкционного изделия помимо его эксплуатационных свойств большое значение также имеют такие факторы, как

возможность получения изделия сложной формы и/или больших размеров, изделия с точными геометрическими параметрами (на что влияет наличие или отсутствие усадки), трудоемкость и стоимость производства, таблица 1.2.

Таблица 1.2 – Сравнение технологических характеристик получения материалов на основе карбида кремния

Материалы на основе SiC	Усадка	Получение изделия сложной формы	Трудоемкость производства
Керамически-связанный SiC (CSiC)	Нет	Да	Низкая
Рекристаллизованный SiC (RSiC)	Нет	Да	Низкая
Реакционно-связанный SiC (RBSiC)	Нет	Да	Низкая
Силицированный SiC (SiSiC)	Нет	Да	Низкая
Твердофазно-спеченный SiC (SSiC)	Значительная	Да	Средняя
Жидкофазно-спеченный SiC (LPSSiC)	Нет	Да	Низкая
SiC, полученный искровым плазменным спеканием (SPSSiC)	Значительная	Нет	Высокая
Горячепрессованный SiC (HPSiC)	Значительная	Нет	Высокая
Горяче-изостатически прессованный SiC (HIPSiC)	Значительная	Да	Высокая

Керамически-связанный и рекристаллизованный карбид кремния имеют низкие прочностные характеристики в силу низкой плотности и слабых связей между частицами SiC, однако обладают высокой огнеупорностью (температура эксплуатации достигает 1600 °С) и просты в производстве. Данные материалы нашли применение в качестве огнеупорных грузочных и конструкционных элементов печей.

Карбидокремниевая керамика, получаемая горячим прессованием и искровым плазменным спеканием, обладает наилучшими свойствами и перспективна для производства конструкционных материалов, эксплуатация которых предполагается в агрессивных условиях при высоких значениях

нагрузки и температуры. Однако высокая стоимость производства и затрудненность получения деталей со сложной геометрией позволяет изготавливать только ограниченный ряд изделий. Таким образом, данными методами спекания в настоящее время получают в основном лабораторные образцы для научных исследований. В этой связи перспективным направлением развития является получение изделий трудоемким методом горячего изостатического прессования, которое уже позволяет получать изделия более сложных форм.

Еще одним перспективным направлением развития карбидокремниевых технологий является оптимизация и усовершенствование получения твердо- и жидкофазно-спеченного, а также силицированного карбида кремния. Метод твердофазного спекания уступает жидкофазному по ряду параметров (высокая температура спекания 2050 – 2150 °С, трудоемкость производства, меньшие механические свойства при низких температурах). Однако, SiC-материалы обладают высокой прочностью, в том числе при повышенных температурах, что связано с отсутствием легкоплавкой фазы в структуре керамики. Таким образом закономерна целенаправленная разработка конкретных изделий из данного материала для их эксплуатации в условиях, требующих повышенной жаропрочности.

Материалы на основе жидкофазно-спеченного карбида кремния обладают комплексом высоких прочностных характеристик и представляются наиболее универсальными в плане практического применения.

Изделия из силицированного карбида кремния в настоящее время получили крайне широкое применение в различных областях машиностроения. Основным недостатком данного материала является ограниченная температура эксплуатации остаточного кремния (1200 – 1300 °С). Направлением совершенствования данной технологии может быть уменьшение количества кремния в конечном материале за счет более полного протекания процесса образования вторичного карбида кремния и заполнения им пор в том числе за счет варьирования содержания углеродного компонента и уменьшения общего объема пор в формованной заготовке.

Выводы по аналитическому обзору

1. На сегодняшний день жаропрочные сплавы являются основным классом конструкционных материалов, используемых для компонентов газовых турбинных двигателей и иных систем преобразования энергии в машиностроении. Наибольшее распространение получили сплавы на основе железа, никеля, кобальта [121]. Однако для металлов и сплавов характерна пластичность, что приводит к отсутствию длительной прочности в условиях высокотемпературной эксплуатации. В обзоре отмечается, что предельная температура работы металлов и сплавов с учетом современных технологических решений фактически составляет не более 1100 °С. В условиях технического прогресса, растущих нагрузок и температур на изделия машиностроения, проблематика выбора эффективно работающих материалов весьма актуальна, особенно в реалиях импортозамещения.

2. Наиболее актуальные направления в области разработок новых материалов для изделий газовых турбинных двигателей и иных систем преобразования энергии в машиностроении, сводятся, по сути, к следующей последовательности: металлы и их сплавы – монокристаллы – интерметаллидные композиции – керамические материалы. После осуществления технологического перехода к керамическим материалам в изделиях сложной геометрии, перспективно проводить упрочнение керамики армирующими компонентами (субмикронные или наночастицы, керамические или углеродные волокна, позволяющие существенно повышать прочность в определенном направлении, например, в направлении изгиба или растяжения).

3. В настоящее время активно разрабатываются различные методы получения жаропрочных керамических изделий сложной формы с использованием аддитивных технологий. Однако, каждый из имеющихся на данный момент подходов имеет свои ограничения по характеристикам и условиям эксплуатации получаемого конечного продукта. Метод с использованием шликера в качестве исходного материала позволяет получать изделия только простой формы для их использования при невысоких механических нагрузках. Детали сложной формы возможно изготавливать с использованием связующего, но их эксплуатация допустима только при низких температурах. При непосредственном спекании частиц керамического порошка возможно получить жаропрочную керамику,

однако данная технология требует сложного оборудования. Отдельно стоит выделить трудоемкий метод получения керамических изделий из металлокерамического порошка состава Al-SiC-B-BN. Он позволяет получать детали со сложной геометрией, длительная эксплуатация которых возможна при температурах до 1250 °С.

4. Анализ литературы показывает перспективность использования карбидокремниевых керамических материалов для работы в условиях воздействия агрессивных сред и высоких температур. Кратко представлены различные методы получения керамик. Следует выделить следующие преимущества метода реакционного спекания для получения жаропрочных изделий специального машиностроения на основе карбида кремния:

- сохранение высоких прочностных характеристик при существенно более низкой стоимости производства за счет уменьшения температуры спекания;

- отсутствие изменения геометрических размеров материала после спекания (безусадочная технология);

- получение беспористого материала при различных типах формования (прессование, литье, аддитивные технологии) и, как следствие, возможность изготовления сложнопрофильного изделия с тонкими лопастями.

ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика исходных материалов

Использованное в работе основное исходное сырье представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика основного исходного сырья

Наименование вещества	Химическая формула	Марка	Производитель (страна)	ГОСТ, ТУ
Карбид кремния	α -SiC	M40	ООО «Плазмотерм» (Россия)	ГОСТ 26327-84
Карбид кремния	α -SiC	M5	ООО «Плазмотерм» (Россия)	ГОСТ 26327-84
Керновые волокна карбида кремния	SiC _f	–	«АО «ГНИИХТЭОС» (Россия)	–
Карбид бора	B ₄ C	F230	ООО «Плазмотерм» (Россия)	ГОСТ 5744-95
Кремний	Si	KP00	ЗАО «Промышленная Инвестиционная Компания» (Россия)	ГОСТ 2169-69
Сажа	C	П-803	ООО «ПИГМЕНТ ХИМ» (Россия)	–
Пластик водорастворимый (диаметр нити 1,75 мм)	-	PVA	ESUN (Китай)	-

В качестве вспомогательных использовались вещества и материалы, указанные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика вспомогательных веществ и материалов

Наименование	Химическая формула	ГОСТ, ТУ	Назначение
Шары помольные	Al_2O_3, SiC	–	Перемешивание порошков
Нитрид бора	$BN_{гекс}$	ТУ 2155-313-05808008-00	Материал для обмазки контейнеров для реакционного спекания
Графлекс	–	ТУ 5728-001-50187417-99	Материал для подкладки в контейнеры при спекании
Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	–	ТУ 48-095-5467-91	Пластификатор (прессование)
Фенолформальдегидная смола, спиртовой раствор	–	–	Пластификатор (прессование)
Парафин П2	–	ГОСТ 23683-2021	Органическая связка (литье)
Воск пчелиный	–	ГОСТ 21179-2000	Органическая связка (литье)
Кислота олеиновая	–	ГОСТ 7580-91	Органическая связка (литье)
Сера элементарная	S	ТУ 6-09-2546-77	Материал для заливки шлифов
Шлифовальные пасты	–	ГОСТ 25593-83Е	Полировка поверхности образцов

2.2 Применяемые технологические операции

2.2.1 Формование керамических порошков прессованием

Прессование керамических порошков осуществлялось посредством одноосного сжатия на лабораторном гидравлическом прессе типа «Rock Force RF45001». Для прессования были использованы металлические разборные формы, соответствующие геометрии стандартных испытательных образцов, рисунок 2.1.

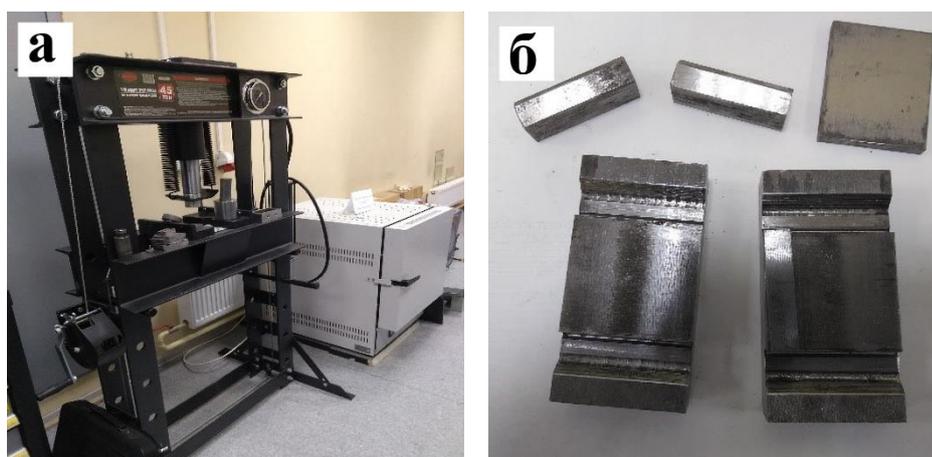


Рисунок 2.1 – Применение прессования:

а – гидравлический пресс; б – разборная металлическая пресс-форма

Технологические приемы получения прессованной керамики показаны на схеме, согласно рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 – Краткая схема получения керамики с использованием прессования

2.2.2 Формование керамических порошков горячим шликерным литьем под давлением

Для реализации метода горячего шликерного литья была использована отечественная установка типа «ЭКОН-УГШЛ», разработчиком которой являются специалисты из г. Обнинск (Россия), рисунок 2.3.

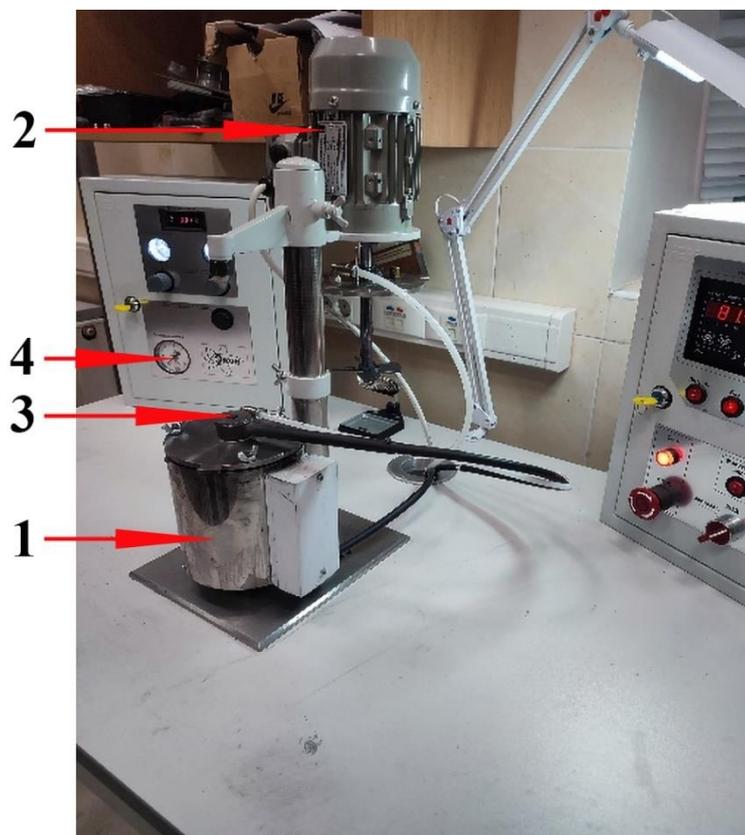


Рисунок 2.3 – Установка горячего шликерного литья под давлением

В механическую смесь перемешанных керамических порошков с углеродным компонентом вводят органическую связку, до достижения текучести (15 – 20 мас. %) шликера, состоящую из следующих компонентов: 94 мас. % парафин, 5 мас. % воск, 1 мас. % олеиновая кислота. Применение данного состава органической связки обосновано в работе [70]. Сформированный термопластичный жидкий шликер при температуре 70 – 80 °С располагается в нагревательном баке (1), где под действием мешалки с приводом (2) перемешивается под вакуумным насосом для удаления воздушных прослоек. После этого в бак устанавливается пневмосистема с подогреваемым литником (3).

Горячее шликерное литье осуществляют при задании автоматического давления порядка 3 – 5 бар (5) в обратную литьевую форму, фактически схему процесса получения керамики можно представить на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Краткая схема получения керамики с использованием горячего шликерного литья

2.2.3 Аддитивное построение литьевых форм

Для создания литьевых растворимых форм была использована аддитивная технология 3D печати на основе метода послойного наложения расплавленного материала или FDM (Fused Deposition Modelling). Построение осуществлялось на принтере типа «Artillery Sidewinder», рисунок 2.5.

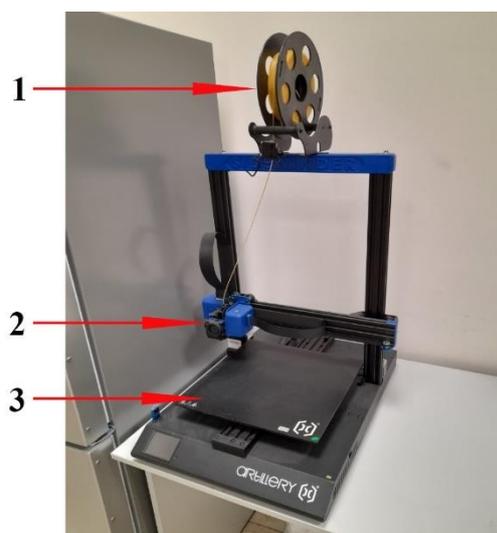


Рисунок 2.5 – Аддитивный принтер для FDM печати

Принцип работы 3D-принтера FDM заключается в экструзии термопластичной нити из водорастворимого, АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) или ПЛА (полилактид) пластика (1), через нагретое сопло (2), автоматически перемещающееся по заданной геометрии в двух направлениях – x и y. В результате расплавления материал наносится на рабочую платформу (3) слой за слоем, до построения модели изделия.

2.2.4 Высокотемпературное спекание

Высокотемпературное спекание осуществлялось при температуре 1500 °С, что выше температуры плавления кремния. Предварительно керамическая заготовка обсыпалась избытком (70 мас. %) кремния. Для осуществления спекания была использована печь типа «ЭСКВГ 2.4.2 22» с камерой, выполненной из графита, рисунок 2.6.

В качестве защитной среды при спекании был использован вакуум (диапазон давления 10^{-4} Па). Скорость нагрева печи составляла 300 град/час до достижения рабочей температуры. Продолжительность спекания для всех видов экспериментов составляла 10 минут, затем остывание с печью.

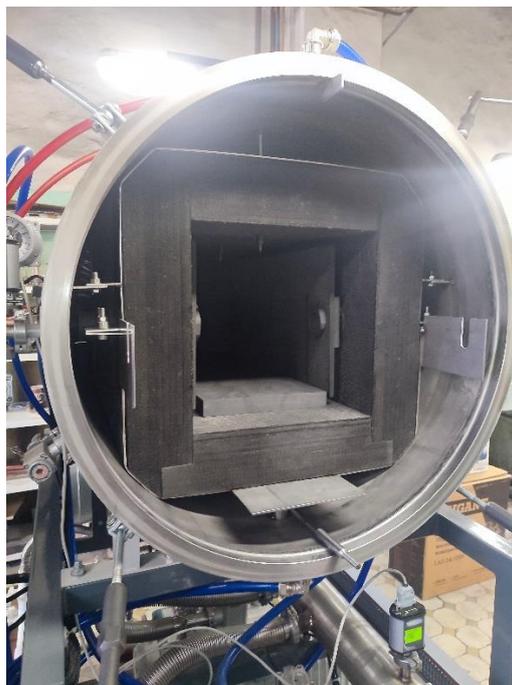


Рисунок 2.6 – Высокотемпературная печь с рабочей камерой, выполненной из графита

2.2.5 Высокотемпературные испытания на изгиб

Испытание образцов проводили:

- на установке, представляющей из себя воздушную муфельную печь, оснащенную устройством для разрушения образцов при изгибе, в окислительной среде;
- на установке, представляющей из себя вакуумную печь с графитовой камерой, оснащенную устройством для разрушения образцов при изгибе, в защитной вакуумной среде, рисунок 2.7.

Опытные образцы имели размеры $5 \times 5 \times 40$ мм; Погрешность измерения составляла ± 25 МПа.

Образец помещался в печь и нагревался косвенным нагревом до необходимой температуры. Температура измерялась термопарой вблизи поверхности образца. По достижении необходимой температуры образец подвергался разрушению с помощью нагружающего устройства.



Рисунок 2.7 – Вакуумная печь с системой нагружения для изгибных испытаний

2.3 Методы исследования керамических материалов

2.3.1 Определение фракционного состава

Определение размера частиц проводили методом лазерной дифракции на анализаторе типа Malvern Mastersizer 2000 в соответствии с международным стандартом ISO 24235, путем определения интенсивности света, рассеянного частицами порошка, диспергированными в жидкой среде, при облучении лучом лазера.

2.3.2 Определение фазового состава

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием Cu-K α излучения в гониометрии Брегга-Брентано. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных «PDF2» и программное обеспечение XRD Commander. Произведено сравнение положений и интенсивности пиков, полученных экспериментальным путем со

справочными данными. По набору межплоскостных расстояний идентифицировался качественный фазовый состав.

2.3.3 Исследование морфологии поверхности с элементным анализом

Морфологию исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе Tescan Vega.

Исследование элементного состава порошков и функциональных покрытий проводили при помощи энергодисперсионного микроанализатора Inca X-Max, встроенного в растровый электронный микроскоп Tescan Vega, в соответствии с методикой МВИ №06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308) «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов».

2.3.4 Анализ размера пор

Анализ размера пор осуществлялся на оптическом микроскопе «Axio Observer A1m ZEISS» в сертифицированной программе «AxioVision Rel.4.8»

2.3.5 Определение плотности и пористости

Определение плотности и пористости материалов проводили методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 9391-80 «Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры» и ГОСТ 24409-80 «Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний». Плотность образцов определяли в соответствии по формуле:

$$\rho = m_{\text{сух}} \cdot \rho_{\text{вод}} / (m_{\text{сух}} - m_{\text{вод}}), \quad (2.1)$$

где ρ – плотность образцов, кг/м³; $m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца, кг; $\rho_{\text{вод}}$ – плотность жидкости, кг/м³; $m_{\text{вод}}$ – масса образца в жидкости, кг.

Открытую пористость определяли по формуле:

$$P = (m_{\text{нас вод}} - m_{\text{сух}}) \cdot 100\% / (m_{\text{нас вод}} - m_{\text{вод}}), \quad (2.2)$$

где P – пористость образцов, %; $m_{нас\ вод}$ – масса образца, насыщенного жидкостью, кг.

2.3.6 Определение модуля упругости

Модуль упругости определяли резонансным методом на шлифованных образцах 5x5x45 мм с помощью измерителя резонансных характеристик типа «ЗВУК». По известным резонансным частотам подсчитывали упругие постоянные материалов. Точность измерения составила 1 – 2 %.

2.3.7 Определение предела прочности при изгибе

Предел прочности определялся трехточечным изгибом. Образец изготавливали в виде балок по ГОСТ 24409-80 «Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний» и располагали на двух неподвижных опорах в виде цилиндров с расстоянием между ними l . Сверху, в центре между нижними опорами, располагали еще один цилиндр, через который прикладывали изгибающую нагрузку P . Нагрузку создавали с помощью универсальной испытательной машины Zwick Roell.

Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа, рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{изг} = \frac{1,5 \cdot P \cdot l}{b \cdot h^2} \quad , \quad (2.3)$$

где P – разрушающее напряжение, Н;

l – расстояние между нижними опорами, мм (не менее 50 мм);

b – ширина образца, мм;

h – толщина образца, мм.

Для проведения испытаний при изгибе дополнительно применялись стандартные образцы, согласно ГОСТ Р 57749-2017 «Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре».

2.3.8 Определение предела прочности при сжатии

К испытываемому образцу, изготовленному по ГОСТ 24409-80 «Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний», прикладывали сжимающую нагрузку, возрастающую постоянно и равномерно с такой скоростью, чтобы время с момента приложения нагрузки до разрушения образца составляло от 20 до 40 с. Разрушающую силу измеряли с погрешностью до 1 %.

Предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$), МПа, для каждого испытываемого образца вычисляют по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{F}{S} \quad , \quad (2.4)$$

где F — разрушающая сила, Н;

S — площадь поперечного сечения образца, мм².

Для проведения испытаний при сжатии дополнительно применялись стандартные образцы, согласно ГОСТ Р 57606-2017 «Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при нормальной температуре»

2.3.9 Определение микротвердости и коэффициента трещиностойкости

Определение микротвердости по методу Виккерса проводилось на микротвердомере ПМТ-3М, в соответствии ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» на шлифованной поверхности материалов.

Определение коэффициента трещиностойкости (K_{IC}) проводили по методу индентирования пирамидой Виккерса. Длину трещин определяли с помощью оптического устройства твердомера ТП-7р-1 с точностью до 10 мкм. Значения K_{IC} определяли по формуле:

$$K_{IC} = 0,018 \cdot (P/c^{1,5}) \cdot (E_{унр}/HV)^{0,5}, \quad (2.5)$$

где K_{IC} — коэффициент трещиностойкости, МПа·м^{1/2};

c — длина трещины, м.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Возможность применения керамики на основе карбида кремния в высокотемпературных конструкциях

Жаропрочные керамические материалы, как более совершенный технологический аналог тугоплавким металлам, в силу отсутствия пластичности, весьма перспективно применять в современных высокотемпературных средах при длительном времени эксплуатации.

Среди высокотемпературных конструкций наиболее важное место занимают современные системы преобразования энергии и газотурбинные двигатели, состоящие из сборки нескольких изделий.

Для обоснования выбора керамических материалов при использовании в двигателях подобного рода, транспортирующих газ и тепло, необходимо учитывать следующие усложняющие факторы:

- изделие имеет сложную геометрическую форму;
- на изделие воздействуют температурные и механические напряжения. В большинстве случаев, в центробежных конструкциях определяющими становятся изгибные нагрузки.

Определим напряженно-деформированное состояние (НДС) модели керамического изделия сложной геометрии на примере втулки произвольных размеров, которая может быть условно использована в горячем тракте газового турбинного двигателя. Пример изделия представлен на рисунке 3.1.

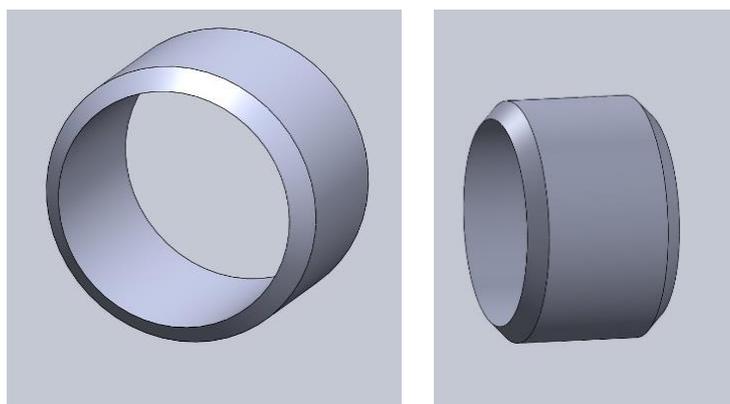


Рисунок 3.1 – Пример изделия (втулки) горячего тракта ГТД

Для проведения расчета в программе ANSYS применительно к изделию были заданы стандартные теплофизические характеристики керамического материала – карбида кремния. Условная температура эксплуатации составила 1350 °С в защитной среде аргона. К внутренней поверхности изделия приложено имитирующее давление порядка 0,2 МПа. Дополнительных условий и допущений к расчету не применялось.

На рисунках 3.2, 3.3 представлено изменение температуры изделия на внутренней стенке с увеличением времени работы в среде аргона.

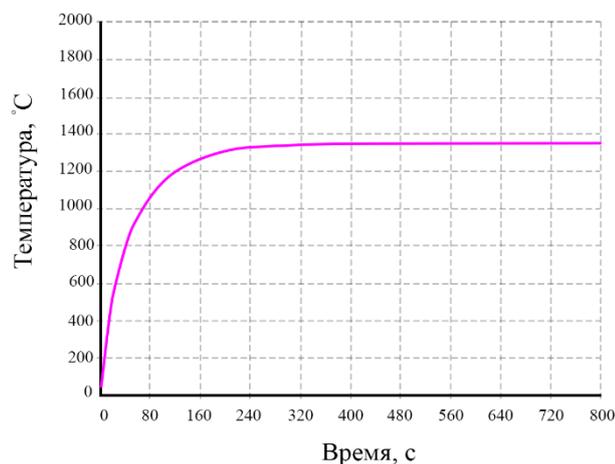


Рисунок 3.2 – Изменение температуры внутренней поверхности изделия от времени

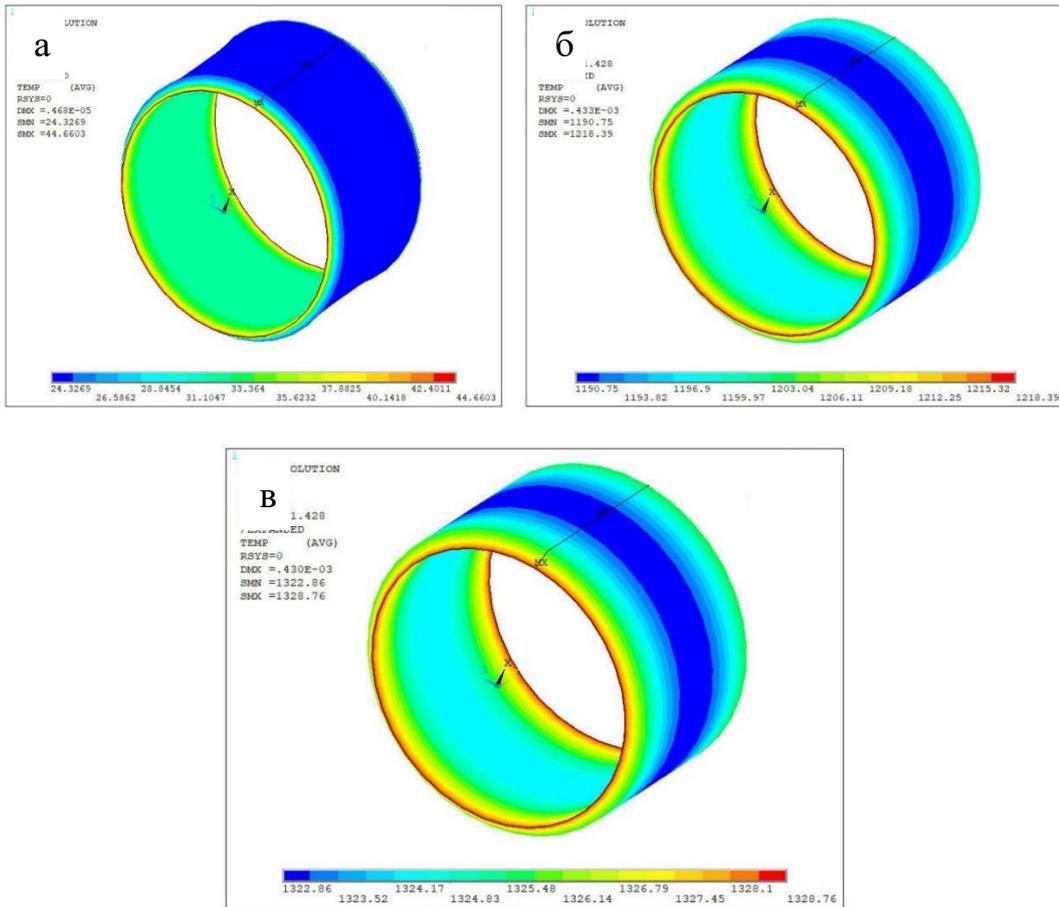
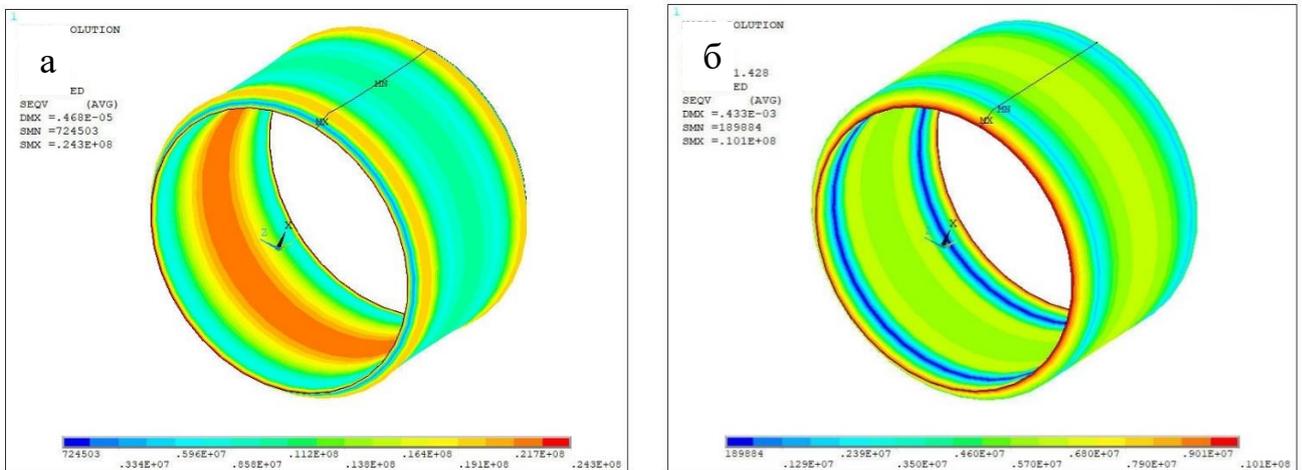


Рисунок 3.3 – Распределение температуры по изделию при заданных условиях эксплуатации на контрольных точках времени:

а – $\tau = 0,5$ с; б – $\tau = 130$ с; в – $\tau = 240$ с

На рисунке 3.4 представлено изменение эквивалентных напряжений изделия на внутренней стенке с увеличением времени работы в среде аргона.



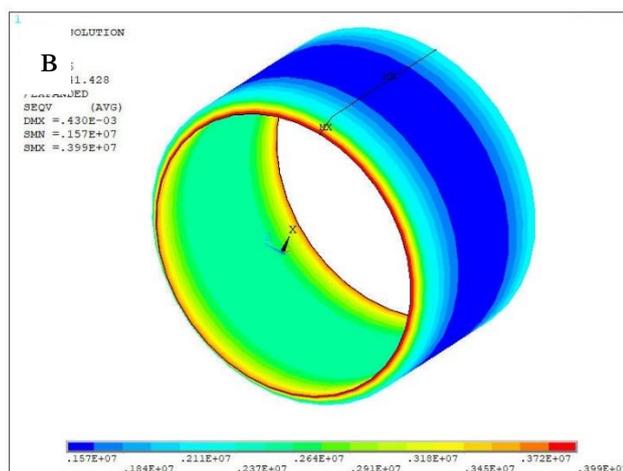


Рисунок 3.4 – Распределение напряжений (Па) по изделию при заданных условиях эксплуатации на контрольных точках времени:

$$a - \tau = 0,5 \text{ с}; \quad б - \tau = 130 \text{ с}; \quad в - \tau = 240 \text{ с}$$

Определено, что максимальные эквивалентные напряжения на предложенной модели детали возникают во временном интервале порядка 15 – 25 секунд, а зона концентрации напряжений сопоставима с параметром предела прочности на изгиб. Максимальные эквивалентные напряжения (сопоставимые с изгибными) не превышают 40 МПа для заданных высокотемпературных условий эксплуатации, что соответствует прочностным параметрам карбидокремниевых материалов.

В центробежных изделиях, как правило, максимальные изгибные напряжения приходятся на лопастные элементы (или выходные кромки). Например, при использовании в качестве рабочего материала молибдена (плотность 10,22 г/см³), тонкие лопасти изделия – крыльчатки в среде защитного газа аргона при температуре эксплуатации 1200 °С и высоких скоростях вращения на валу (более 20 000 об/мин) могут испытывать нагрузки до 500 МПа, рисунок 3.5.

Зона с наибольшей
концентрацией напряжений

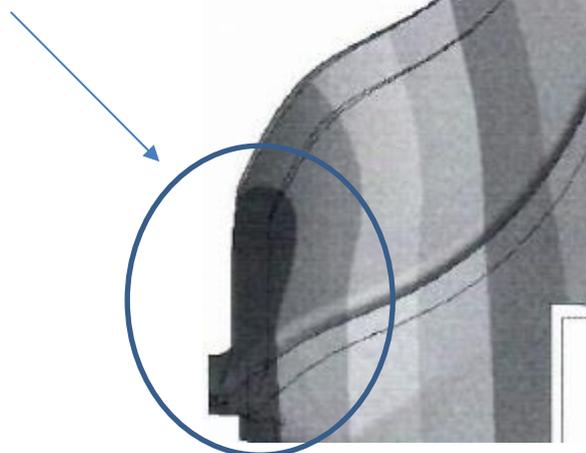


Рисунок 3.5 – Фрагмент лопасти центробежного изделия

Однако в случае применения более легких керамических материалов, нагрузки в лопастях при вращении могут быть уменьшены, фактически кратно плотности. Так, плотность карбида кремния, обладающего сочетанием высоких физико-химических характеристик с фазовой стабильностью при высоких температурах, имеет низкую плотность $3,21 \text{ г/см}^3$, что говорит о перспективах его применения в специальных жаропрочных изделиях машиностроения.

3.2 Экспериментальный выбор дисперсионного состава шихты керамических порошков для реакционного спекания

В данной части исследования производится оценка влияния дисперсного состава шихты карбида кремния на физико-механические свойства формируемых керамик.

В частности, из работы [122] известно, что наилучшая упаковка частиц в процессе прессования может быть обеспечена при использовании оптимального соотношения «крупной/мелкой» фракции порошков. Для проведения эксперимента были взяты следующие сочетания композиционных порошков, согласно таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Соотношения порошковых материалов для прессования

№ состава	Содержание карбида кремния, мас. %		Углерод, техническая сажа, мас. %
	«Крупная» фракция, 35 – 45 мкм	«Мелкая» фракция, 3 – 7 мкм	
1	50	50	15
2	60	40	15
3	70	30	15
4	80	20	15
5	90	10	15
6	100	0	15

В дальнейшем, исходя из результатов по наилучшей упаковке частиц прессованием, оптимальное сочетание композиционных порошков было применено для реализации метода горячего шликерного литья под давлением. Различие по фракционному составу может приводить к неоднородному распределению частиц при задании давления в текучем термопластичном шликере, поэтому трехкомпонентные механические смеси с введением субмикронных или наночастиц керамики в работе не рассматривались.

Композиционные порошки были получены с применением двух этапов:

- формирование механической смеси порошков карбида кремния за счет перемешивания в смесителе барабанного типа, рисунок 3.6;
- плакирование механической смеси технической сажой за счет перемешивания в чашевом вибрационном истирателе. В процессе истирания температура порошка не превышает 100 °С (без возможных термических превращений). Типовая рентгенограмма композиционного порошка представлена на рисунке 3.7.

Керамические испытательные заготовки размером 5x5x35 мм получены на одноосном гидравлическом прессе, с введением 2 мас. % пластификатора – водного раствора полиэтиленгликоля.

Заготовки засыпали кремнием и спекали. Излишки кремния с поверхности спеченных керамических образцов удаляли пескоструйной обработкой (безусадочная технология), рисунок 3.8.

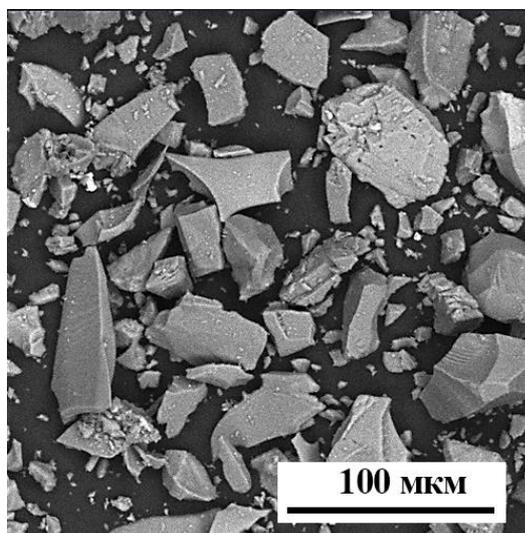


Рисунок 3.6 – Исходные порошки карбида кремния, общий вид

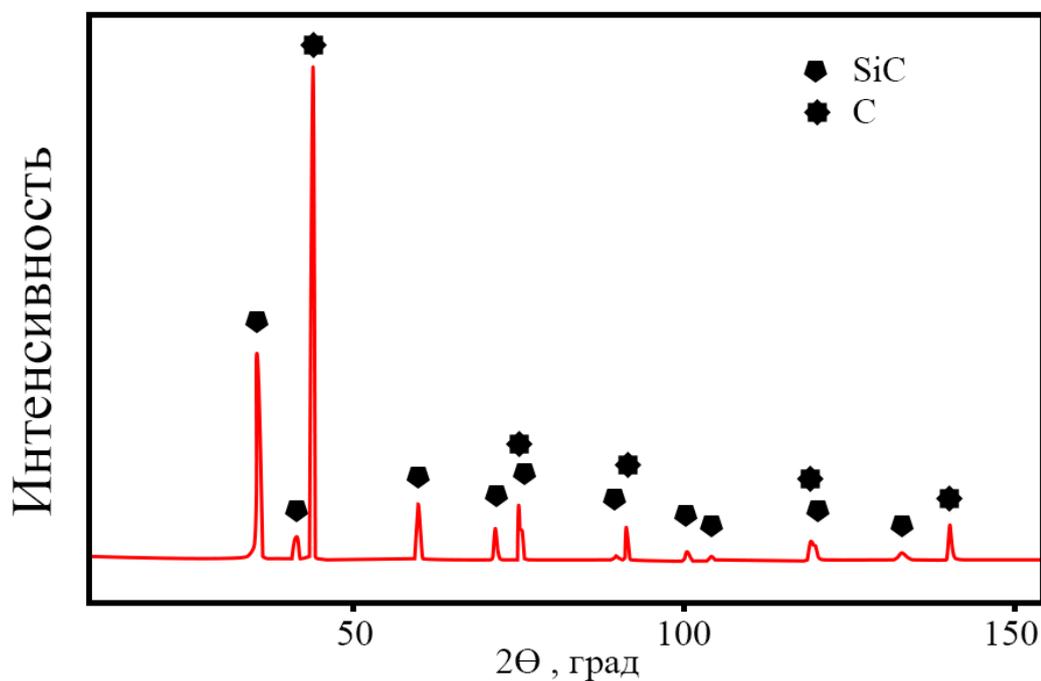


Рисунок 3.7 – Фазовый состав композиционного порошка карбида кремния, плакированного сажей, после истирателя (состав 3)

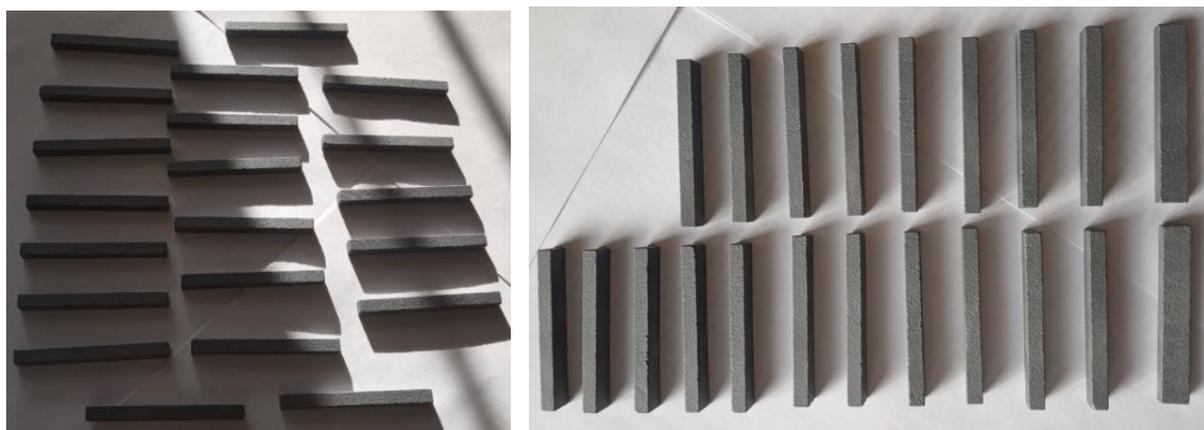


Рисунок 3.8 – Стандартный вид образцов керамик для серии физико-механических испытаний

В результате реакционного спекания жидкий кремний пропитывает пористую керамическую заготовку, реагируя с углеродом образует вторичный карбид кремния, согласно реакции 3.1:



Согласно литературным данным [123-126], взаимодействие кремния и углерода начинается на границе раздела фаз при температуре порядка 1200 °С. Зерна вторичного карбида кремния образуются при пересыщении кремниевого расплава углеродом при температуре выше 1420 °С. Кристаллизация и рост частиц вторичного карбида кремния происходит в межзеренном пространстве на зернах первичного карбида кремния. Так же в межзеренном пространстве может присутствовать фаза твердого раствора на основе кремния. Заполнение порового пространства приводит к формированию плотного монолитного керамического материала.

Чем больше остаточного кремния присутствует в поровом пространстве, тем ниже высокотемпературные прочностные свойства керамики, так как при температуре выше 1200 °С кремний начинает разупрочняться, выступая, по сути, концентратором напряжений.

Следовательно, керамические материалы с высокой плотностью (низким содержанием пор и дефектов) обладают наиболее оптимальными физико-механическими характеристиками. Так как при реакционном спекании формируется

практически беспористая керамика, плотность материала зависит не только от размера частиц карбида кремния, но и от давления прессования. Рассмотрим изменение плотности, модуля упругости и прочности на изгиб реакционно-спеченных керамических материалов в зависимости от прилагаемой нагрузки прессования керамических заготовок, таблица 3.2 – 3.4.

Таблица 3.2 – Изменение плотности керамических материалов

Давление, МПа	Плотность материалов после спекания $\rho (\pm 0,02)$, г/см ³					
	1 (50/50 мас. %)	2 (60/40 мас. %)	3 (70/30 мас. %)	4 (80/20 мас. %)	5 (90/10 мас. %)	6 (100 мас. %)
25	3,04	3,05	3,08	3,03	3,03	2,99
50	3,05	3,08	3,09	3,03	3,04	3,01
75	3,06	3,09	3,10	3,06	3,05	3,02
100	3,07	3,10	3,11	3,08	3,06	3,03
125 – 150	Без изменений, распрессовка при дальнейшем повышении давления					

Таблица 3.3 – Изменение модуля упругости керамических материалов

Давление, МПа	Модуль упругости материалов $E_{упр} (\pm 10)$, ГПа					
	1 (50/50 мас. %)	2 (60/40 мас. %)	3 (70/30 мас. %)	4 (80/20 мас. %)	5 (90/10 мас. %)	6 (100 мас. %)
25	375	378	385	365	365	350
50	379	385	390	372	373	365
75	381	391	400	382	379	368
100	384	395	405	391	386	370

Таблица 3.4 – Изменение прочности при изгибе керамических материалов

Давление, МПа	Прочность при изгибе $\sigma_{из} (\pm 10)$, МПа					
	1 (50/50 мас. %)	2 (60/40 мас. %)	3 (70/30 мас. %)	4 (80/20 мас. %)	5 (90/10 мас. %)	6 (100 мас. %)
25	309	310	324	316	288	280
50	313	320	345	338	309	295
75	327	339	360	342	328	315
100	355	390	398	375	360	340

Анализ представленных результатов показывает, что при минимальных значениях давления прессования (до 100 МПа) происходит формирование неплотных керамических материалов, содержащих в своем составе избыточное содержание пор и свободного кремния, что негативно сказывается на показателях их физико-механических характеристик. Наилучшие прочностные свойства имеют керамики, полученные при давлении прессования 100 МПа. Увеличение давления прессования до диапазона значений 100 – 150 МПа не приводит к повышению плотности керамик, а при последующем увеличении давления для керамических заготовок характерно наличие продольных трещин, или так называемый распрессовочный эффект. Дальнейший комплекс свойств определяли при оптимальном условии – давлении формования 100 МПа. Рассмотрим изменение прочности при сжатии, коэффициента трещиностойкости и микротвердости по Виккерсу керамических материалов различных фракционных составов для принятого оптимального давления прессования, таблица 3.5. Дополнительно, при эксплуатации керамики в парах трения, можно использовать авторскую методику [127] позволяющую оценить параметр износостойкости.

Таблица 3.5 – Физико-механические характеристики керамических материалов

№ состава	Прочность при сжатии $\sigma_{сж}(\pm 20)$, МПа	Коэффициент трещиностойкости $K_{IC}(\pm 0,1)$, МПа	Микротвердость по Виккерсу $HV(\pm 0,1)$, ГПа
1	1750	3,4	20,5
2	1830	3,6	21,7
3	1880	3,8	21,0
4	1770	3,2	20,0
5	1700	3,2	20,0
6	1600	3,1	20,0

Для оценки пористости поверхность образцов керамик подвергалась травлению в концентрированном водном растворе щелочи, в течение 20 часов. Характерная структура поверхности материала представлена на рисунке 3.9.

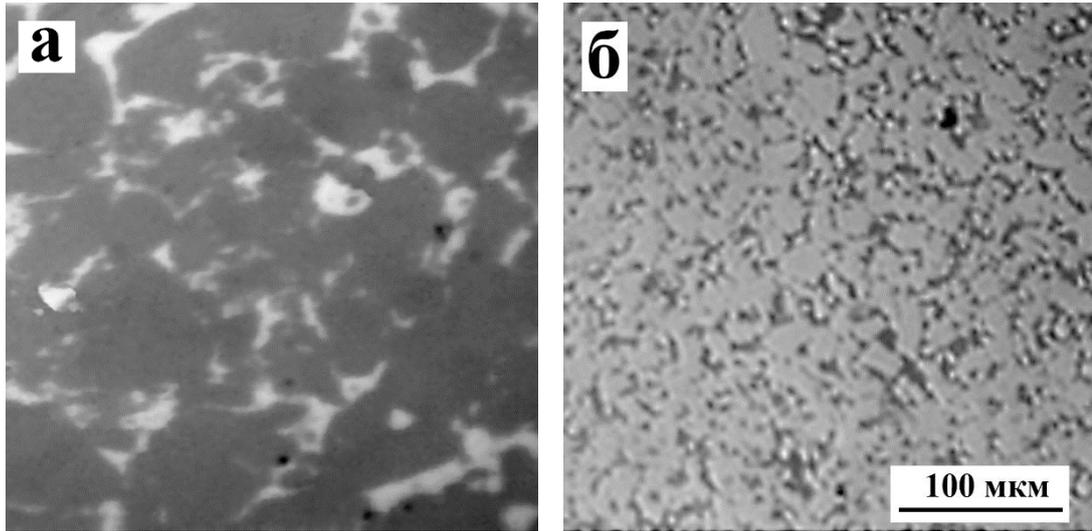
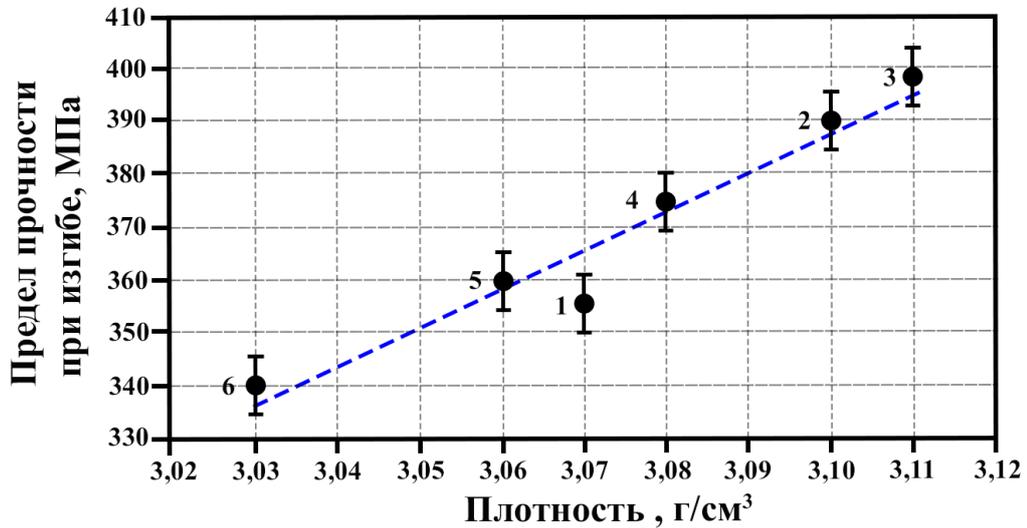


Рисунок 3.9 – Характерная структура керамики на примере состава 2:
а – до травления; б – после травления

Анализ эксперимента показывает, что пористость и плотность керамического материала, задаваемая соотношением фракционного состава исходных порошковых материалов, коррелирует с его прочностными свойствами при различных направлениях нагружения, согласно представленным графикам, рисунок 3.10, 3.11.



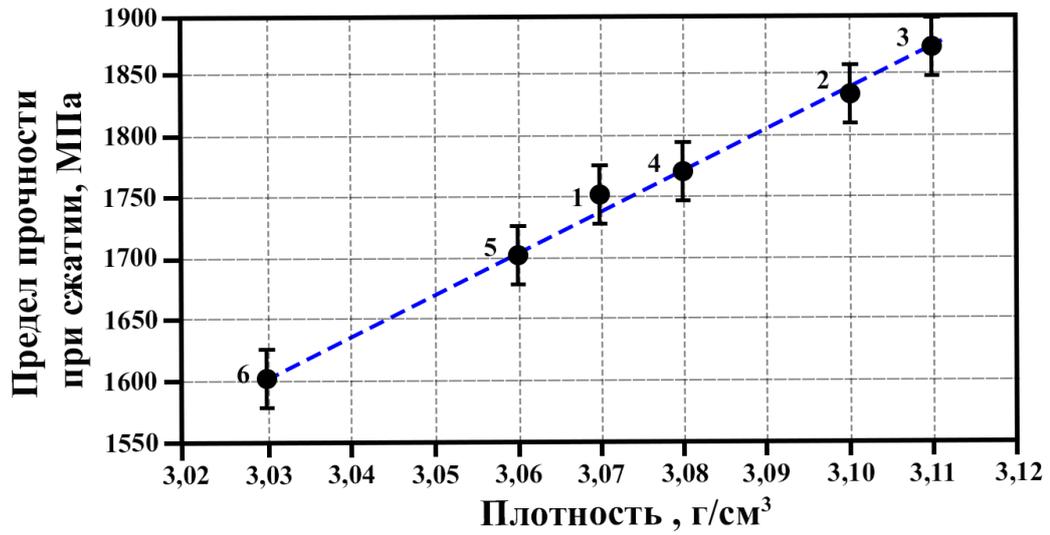


Рисунок 3.10 – Зависимость прочностных свойств керамических материалов от ПЛОТНОСТИ

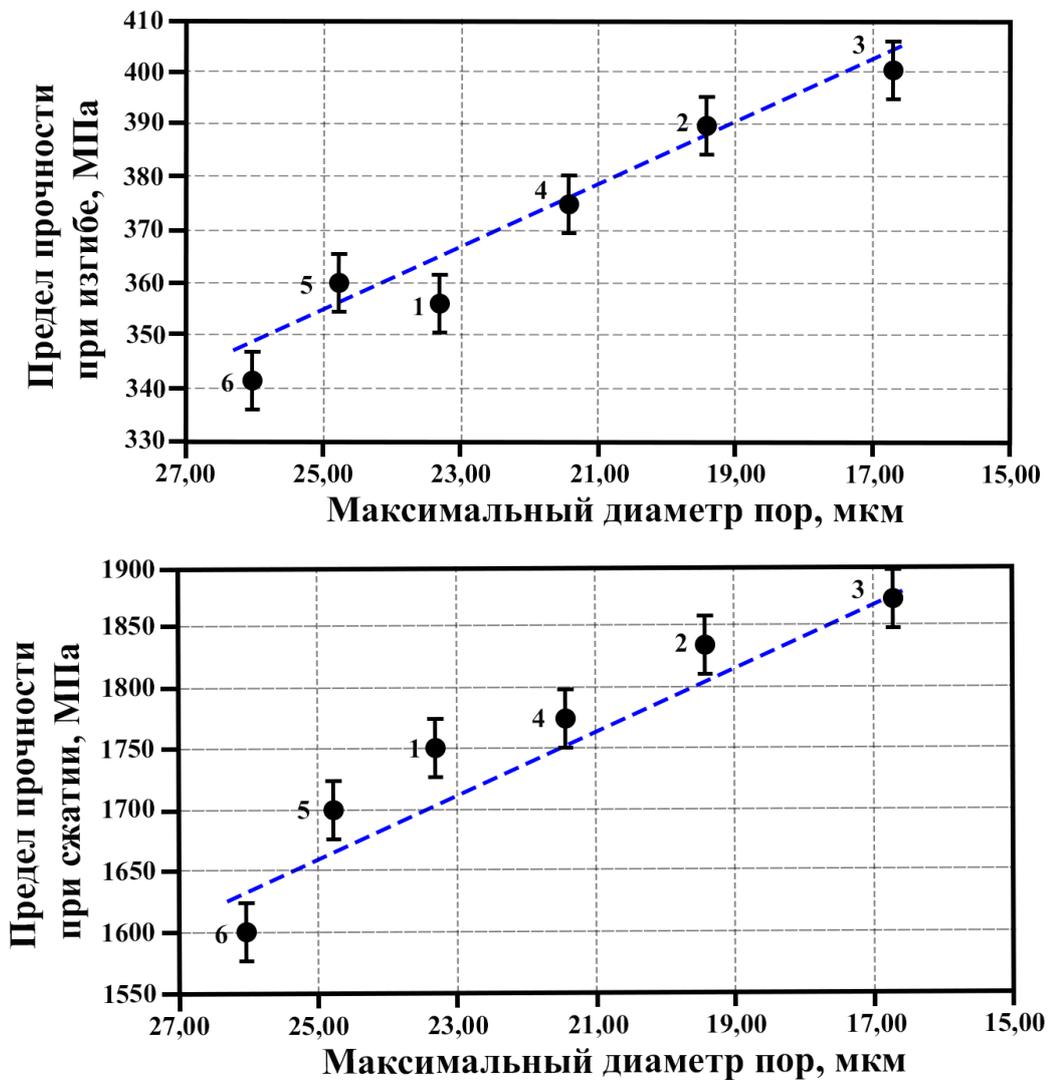


Рисунок 3.11 – Зависимость прочностных свойств керамических материалов от максимального диаметра пор

Фактически, при использовании керамических порошков разных фракций в оптимальном соотношении формируется плотная упаковка частиц с высокой прочностью сцепления (рисунок 3.12а), в отличие от компактирования однородных по размеру частиц (рисунок 3.12б).

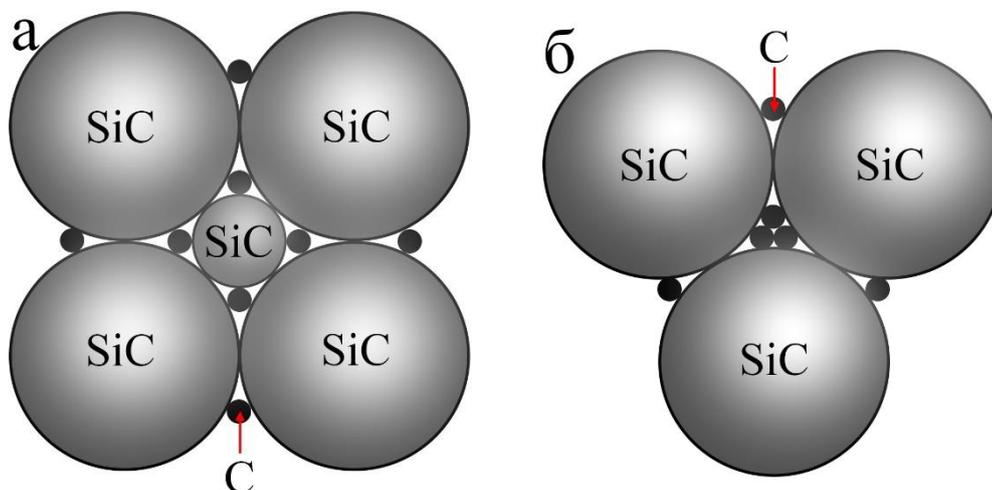


Рисунок 3.12 – Схема упаковки частиц:

а – порошки разных фракций; б – порошок одной фракции

Таким образом, варьируя дисперсный состав шихты, с применением метода реакционного спекания можно добиться фактически получения высокоплотного керамического материала на основе карбида кремния.

3.3 Характеристики керамики на основе карбида кремния от содержания углеродного компонента

Рассмотрим чувствительность прочностных характеристик карбидокремниевой керамики, полученной из смеси керамических порошков выборки крупной/мелкой фракции, в зависимости от содержания углеродного компонента в прессованной заготовке.

Для этого следует обратиться к классической научной работе Г.Г. Гнесина и более поздней работе Д.Д. Несмелова [123,128], в которой предложен расчетный подход к определению оптимальной пористости и кажущейся плотности пористой заготовки, содержащей карбид кремния и углерод. В частности, исходя из стехиометрических соотношений компонентов, участвующих в образовании

вторичного карбида кремния, данных о молекулярной массе карбида кремния и атомной массе углерода, автор предлагает следующее выражение для определения кажущейся плотности прессованной заготовки:

$$\rho = \frac{3,21}{1 + 2,33 \cdot x_C} \cdot \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \quad (3.2)$$

где ρ – кажущаяся плотность пористой заготовки,

x_C – содержание углерода в заготовке, выраженное в массовых долях.

Расчетным способом можно определить, что при введении 15 мас. % технической сажи (или источника углерода) кажущаяся плотность составляет значение 2,38 г/см³. Соответственно, для осуществления полной реакции углерода с жидким кремнием пористость прессованной заготовки прогнозируемо должна составлять 26 %. Однако в реальных условиях плотность прессовок составов № 1 – 6 при давлении порядка 100 МПа достигает значений 2,18 – 2,22 г/см³ об., что соответствует пористости порядка 30 – 32 %. Предположим, что в избыточном поровом пространстве сохраняется наличие свободного кремния (не связанного с углеродом во вторичный карбид кремния) после проведения реакционного спекания. Расчетный анализ показывает, что для исследуемой выборки прессованных заготовок с учетом заполнения остаточных пор кремнием, наблюдается корреляция с физико-механическими характеристиками спеченного керамического материала, согласно графику, рисунок 3.13. Чем больше кремния в керамике, тем ниже ее прочность.

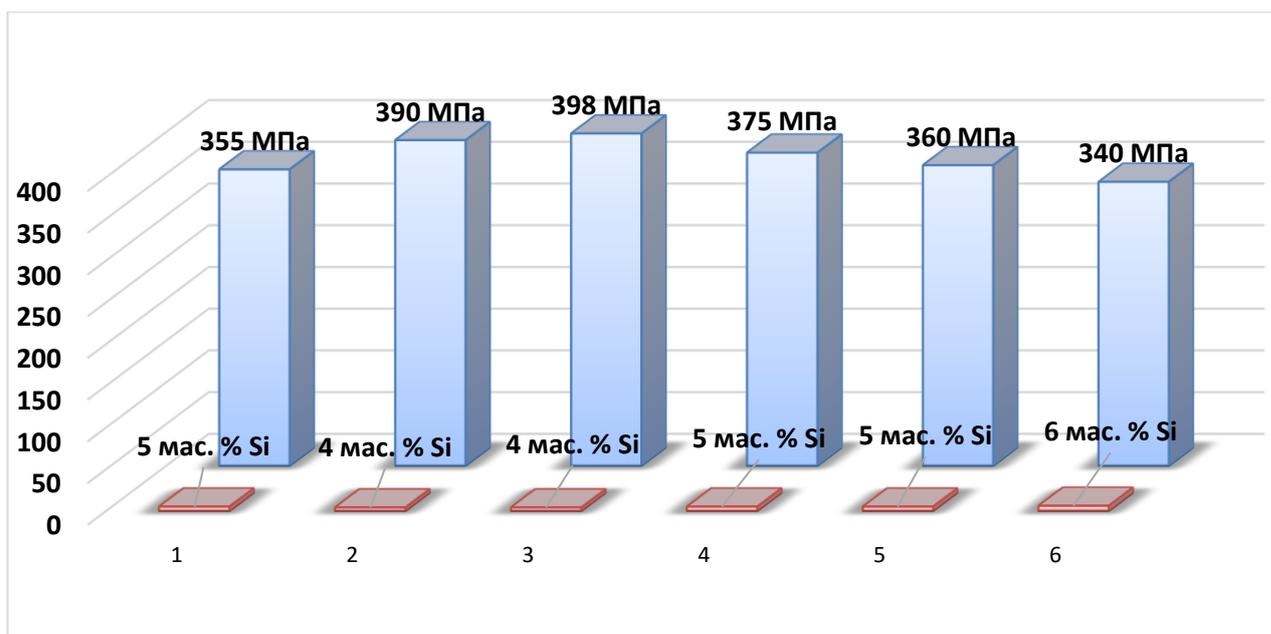


Рисунок 3.13 – Изменение предела прочности при изгибе от расчетного содержания кремния в керамических материалах, полученных из смеси керамических порошков (составы 1 – 6)

Однако, полученный результат по определению содержания кремния применим только с условием формирования в материале двухфазной системы, без учета возможного наличия пористости и граничных фаз твердых растворов, влияющих на изменение плотности, что делает расчетную характеристику условной. На рисунке 3.14, 3.15 продемонстрирована характерная структура карбидокремниевого материала с включениями кремния, приведена рентгенограмма с поверхности. Следует отметить, что определение непосредственно твердого раствора Si-C методом рентгенофазового анализа не представляется возможным. Однако на межфазных границах с применением электронной микроскопии можно наблюдать характерные зоны с избыточным кремнием в углероде.

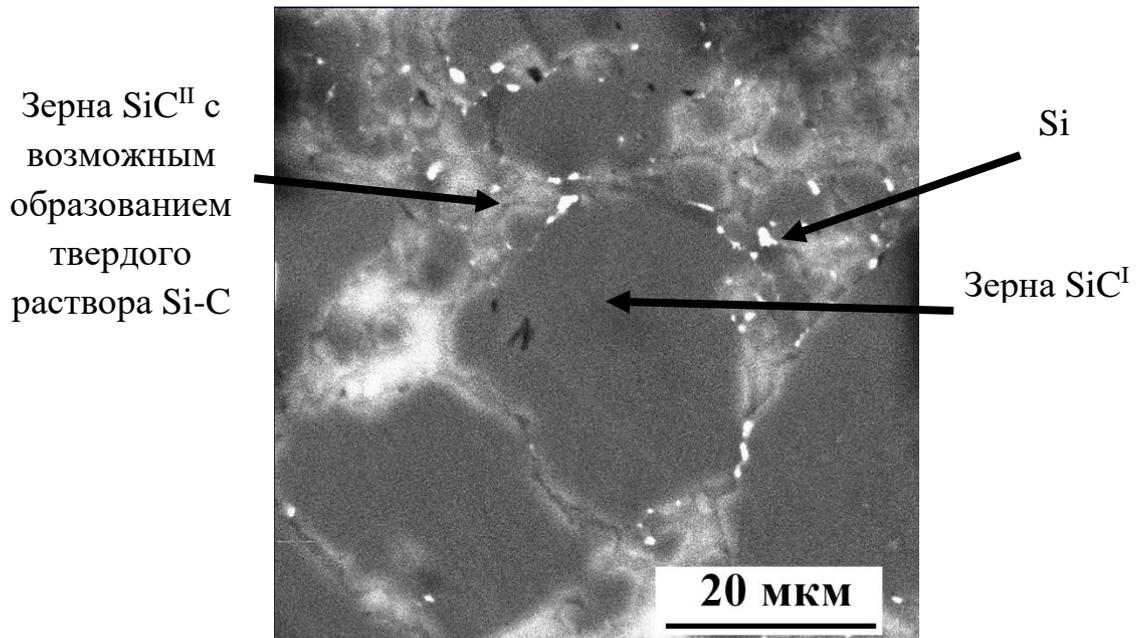


Рисунок 3.14 – Характерная структура силицированного карбида кремния с предварительным введением 15 мас. % сажи, состав 3

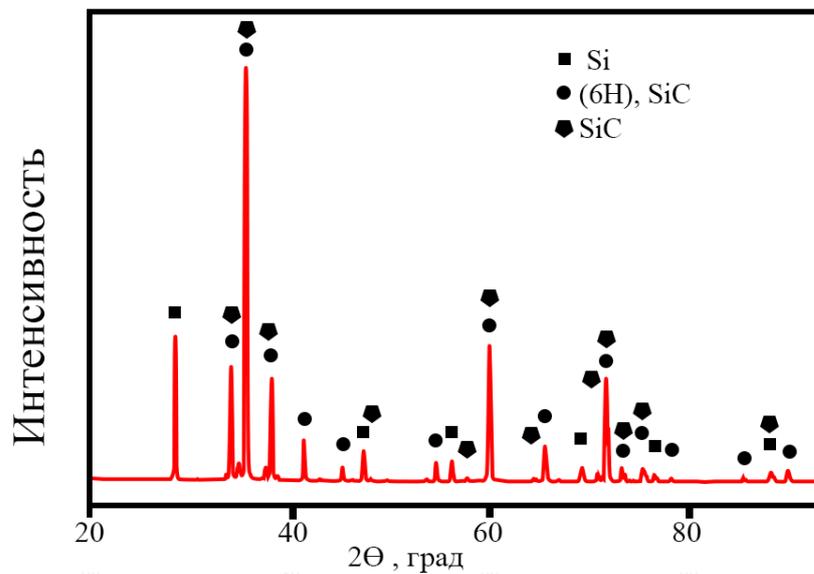


Рисунок 3.15 – Характерная рентгенограмма реакционного керамического материала, состав 3

Рассмотрим чувствительность прочностных характеристик карбидокремниевой керамики, полученной из смеси керамических порошков экспериментальной (оптимальной по свойствам) крупной/мелкой фракции 70/30

мас., в зависимости от содержания углеродного компонента в прессованной заготовке.

Чем выше содержание углерода в прессованной заготовке, тем больше содержание вторичного карбида кремния в спеченном керамическом материале. По уравнению кажущейся плотности, рассмотренному ранее:

– при введении 5 мас. % сажи теоретически порядка 10 % порового пространства заготовки заполняется SiC^{II} , плотность прессованной заготовки может достигать значения $2,75 \text{ г/см}^3$, при формировании SiC^{II} в материале сохраняется остаточная пористость, что приводит к образованию включений кремния. Плотность керамики достигает $3,10 \text{ г/см}^3$.

– при введении 15 мас. % сажи теоретически порядка 26 % порового пространства заготовки заполняется SiC^{II} , плотность прессованной заготовки может достигать значения $2,22 \text{ г/см}^3$, при формировании SiC^{II} в материале сохраняется остаточная пористость, что приводит к образованию включений кремния. Плотность керамики достигает $3,11 \text{ г/см}^3$.

– при введении 20 мас. % сажи избыточная пористость в прессованной заготовке отсутствует, в результате чего в материале может присутствовать остаточный углерод, который не подвергся реакции с жидким кремнием и уменьшает плотность керамического материала.

Керамический материал после спекания можно рассматривать как каркас, состоящий из зерен SiC^{I} , скрепленный за счет реакционно-диффузионного механизма «связующим наполнителем» – зернами SiC^{II} . На рисунке 3.16 с применением метода отражения обратных электронов (контрастирования) на электронном микроскопе можно наблюдать характерную скрепленную структуру карбидокремниевой керамики.

На рисунке 3.17 показано изменение предела прочности при изгибе керамики от содержания углеродного компонента.

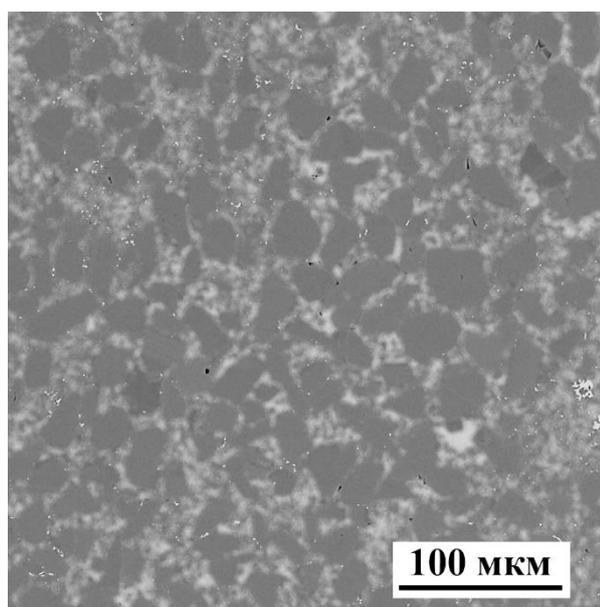


Рисунок 3.16 – Характерная структура керамического карбидокремниевого материала или «каркас со связующим наполнителем», введение 15 % сажи

При увеличении содержания углерода в прессованной заготовке прочность керамического материала незначительно повышается. Однако при введении избытка углерода прочность материала падает.

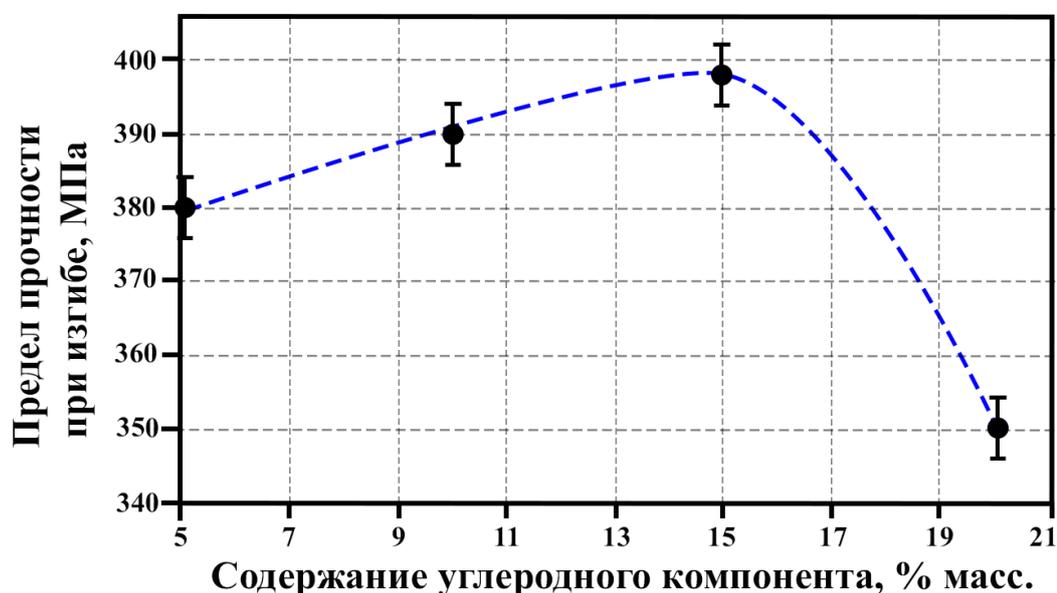


Рисунок 3.17 – Чувствительность к незначительному изменению предела прочности при изгибе керамики в зависимости от содержания углерода в прессованной заготовке

3.4 Модификация керамических материалов волокнами карбида кремния

В данной части работы проводится исследование по модификации структуры реакционных карбидокремниевых материалов волокнами карбида кремния с целью возможного повышения их жесткости (коэффициента трещиностойкости) для потенциальной работы в центробежных высокотемпературных конструкциях.

Для получения керамик были использованы следующие исходные порошки:

- 70 мас. % SiC фракцией 35 – 45 мкм;
- 30 мас. % SiC фракцией 3 – 7 мкм;
- 15 мас. % (сверх 100 мас. % порошка) техническая сажа.

В композиционный керамический порошок, плакированный сажой, посредством перемешивания в смесителе барабанного типа, введены керновые карбидокремниевые волокна. На рисунке 3.18 представлен общий вид модифицирующего компонента.

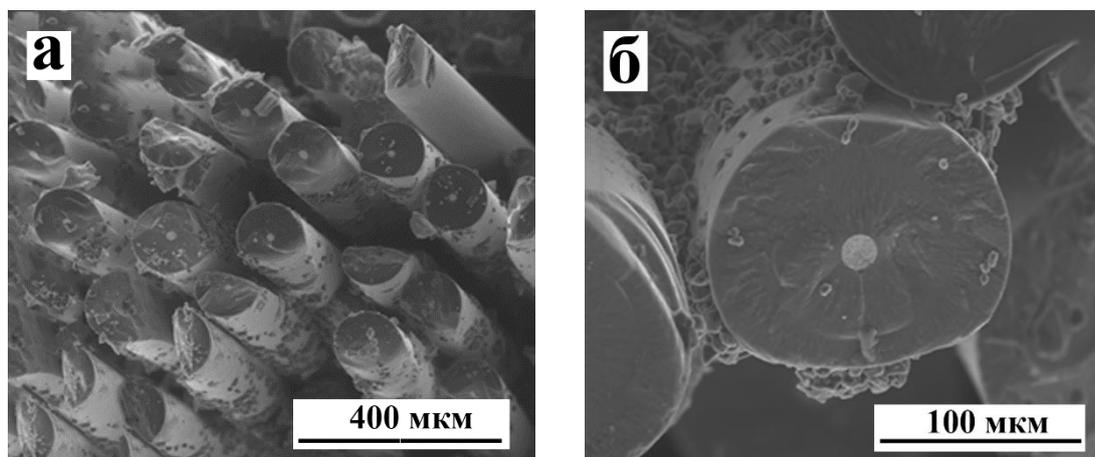


Рисунок 3.18 – Карбидокремниевые волокна:

а – общий вид; б – поперечное сечение

Диаметр волокна составляет порядка 140 мкм, по оси располагается вольфрамовая проволока (кern), которую можно идентифицировать на рисунке 3.18б. На рисунке 3.18а можно наблюдать дефектную, неоднородную структуру волокон. Подготовлено пять составов материалов с введением армирующего компонента до 16 об. %.

Керамические испытательные заготовки размером 5x5x35 мм получены на одноосном гидравлическом прессе при давлении 100 МПа, с введением 2 мас. % пластификатора – водного раствора полиэтиленгликоля.

Заготовки засыпали кремнием и спекали. Излишки кремния с поверхности спеченных керамических образцов удаляли пескоструйной обработкой.

Карбидокремниевый материал без модифицирования волокнами имеет характерную для реакционного спекания беспористую структуру, которую можно наблюдать на рисунке 3.19. Можно наблюдать зерна первичного карбида кремния и прорастание зерен вторичного кремния на границе раздела фаз и в межпоровом пространстве, за счет взаимодействия жидкого кремния с углеродом. Однако в структуре так же различаются области с содержанием избыточного или свободного кремния, частично перешедшего в твердый раствор, согласно ранее полученным данным.

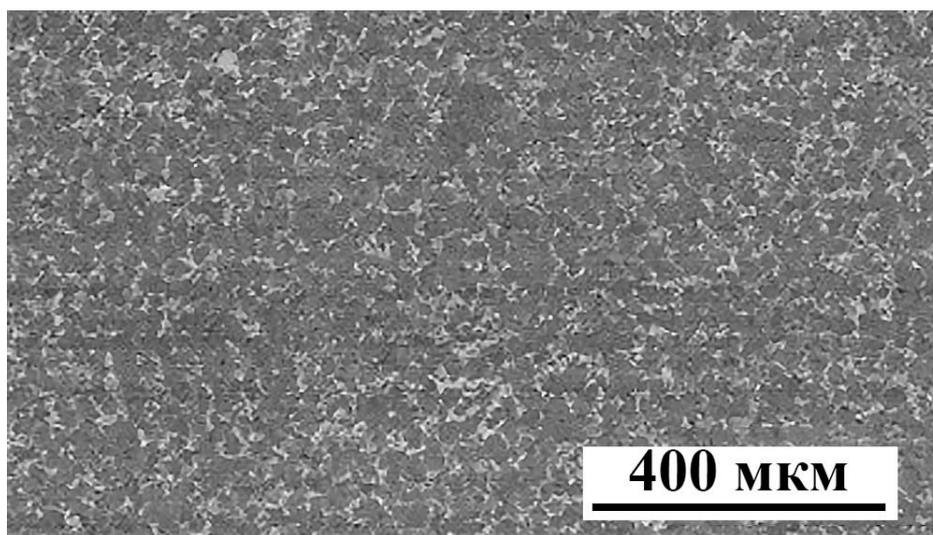


Рисунок 3.19 – Структура карбидокремниевое материала, не содержащего волокон

Объемное введение волокон в керамику сопровождается формированием пористой структуры. Пористость возрастает с увеличением содержания волокна в материале, что сопровождается так же существенным понижением плотности и прочности при изгибе, рисунок 3.20, 3.21. Основные физико-механические характеристики модифицированных карбидокремниевых керамик представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Физико-механические характеристики модифицированных керамик

Содержание волокон, % об.	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Модуль упругости $E_{упр} \pm 10$, ГПа	Прочность $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Кэфф. трещ. $K_{IC} \pm 0,1$, МПа·м ^{1/2}	Твердость $HV \pm 0,1$, ГПа
б/в	3,10	380	390	3,6	20,7
4	3,05	335	360	3,7	20,5
8	2,98	315	330	4,1	19,8
12	2,92	260	270	4,5	19,3
16	2,88	180	170	3,9	18,9

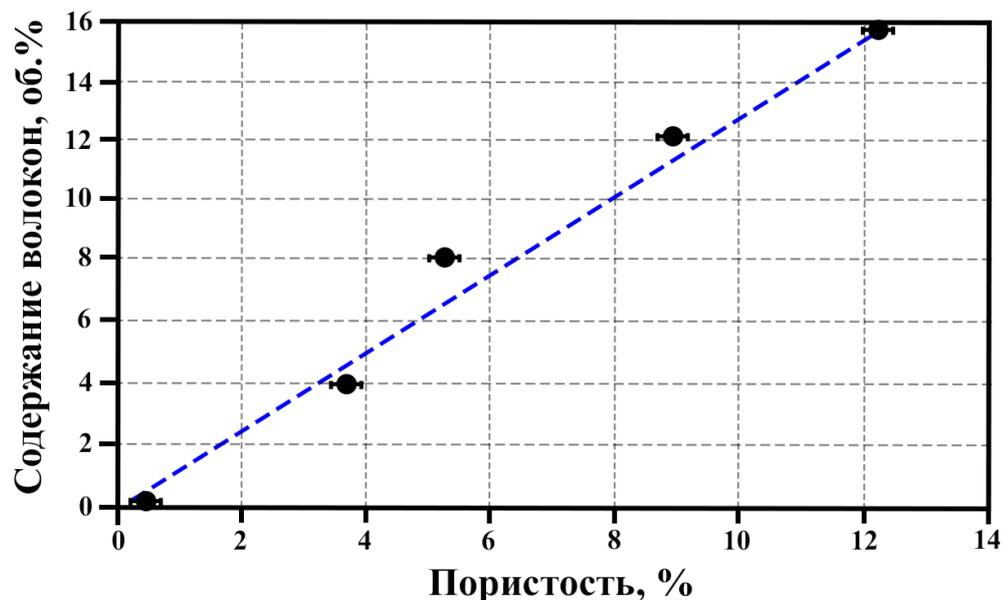


Рисунок 3.20 – Увеличение пористости материала с повышением содержания волокон карбида кремния

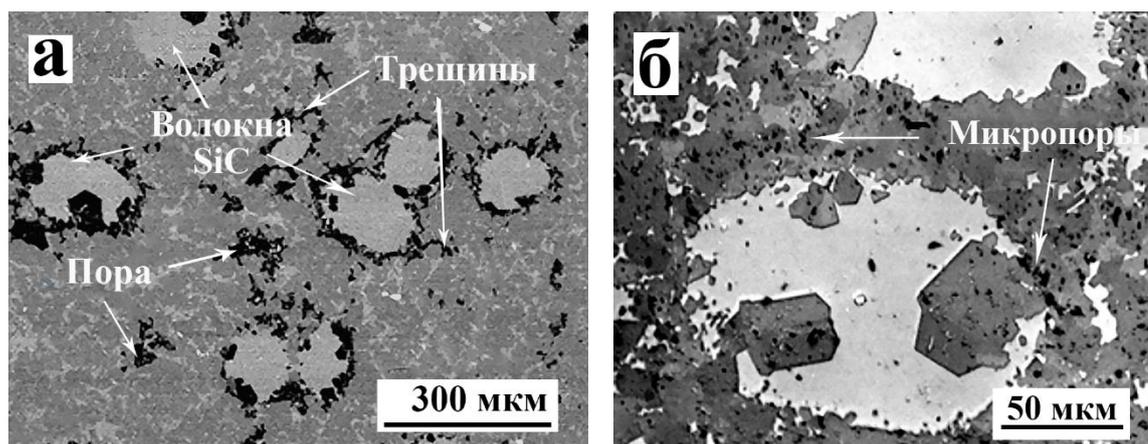


Рисунок 3.21 – Характерная структура модифицированной карбидокремниевой керамики (16 об. %):

а – общий вид; б – микропоры

Можно предполагать, что волокна карбида кремния создают барьер в процессе пропитки жидким кремнием при реакции силицирования. Следует отметить, что волокна из-за своей сложной геометрии распределяются в материале неравномерно, рисунок 3.21а, преимущественно в виде «островков» или «мозаики», что приводит к затруднению прохождения кремния в объем спекаемой керамической заготовки. На рисунке 3.21б можно наблюдать, что углерод в составе волокна взаимодействует с жидким кремнием, вытравливая тем самым армирующий компонент. В зонах, где реакция проходит наиболее интенсивно, возможно образование пористости, преимущественно на границе раздела фаз.

Несмотря на понижение прочностных характеристик с увеличением содержания карбидокремниевых волокон, трещиностойкость материала тем не менее возрастает. Данный факт можно связать с тем, что на направленной вытянутой границе волокно/матрица дальнейшее развитие трещин тормозится. Однако при введении волокон более 12 об. % пористость материала становится критической, вследствие чего матрица ослабляется и трещиностойкость уменьшается. При максимальном содержании волокон (16 об. %) трещиностойкость материала находится на одном уровне с горячепрессованной керамикой.

Таким образом, возможные оптимальные механические свойства спекаемого керамического композита могут быть достигнуты путем оптимизации микроструктуры и уровня армирования.

3.5 Модификация керамических материалов частицами карбида бора для понижения плотности

Главным преимуществом карбида кремния, по сравнению с металлами, является сочетание таких свойств, как длительная прочность и низкая плотность, что позволяет использовать керамику в высокотемпературных элементах газотурбинных двигателей и иных центробежных системах преобразования энергии, нуждающихся в понижении массы конструкции. Плотность

карбидокремниевых материалов можно снизить путем введения более легких соединений.

Известно, что карбид бора (плотность 2,52 г/см³) обладает высокотемпературной прочностью и может образовывать с карбидом кремния непрерывный ряд твердых растворов, хорошо смачивается жидким кремнием, что определяет перспективы совместного использования данных соединений в композиционных материалах [129 – 131]. В частности, в работе [132] показано, что карбид кремния и карбид бора в композиционном керамическом материале с различным содержанием карбидокремниевой фазы не реагируют друг с другом и сосуществуют отдельно при 2000 °С в защитной среде аргона, согласно рентгенограмме, рисунок 3.22.

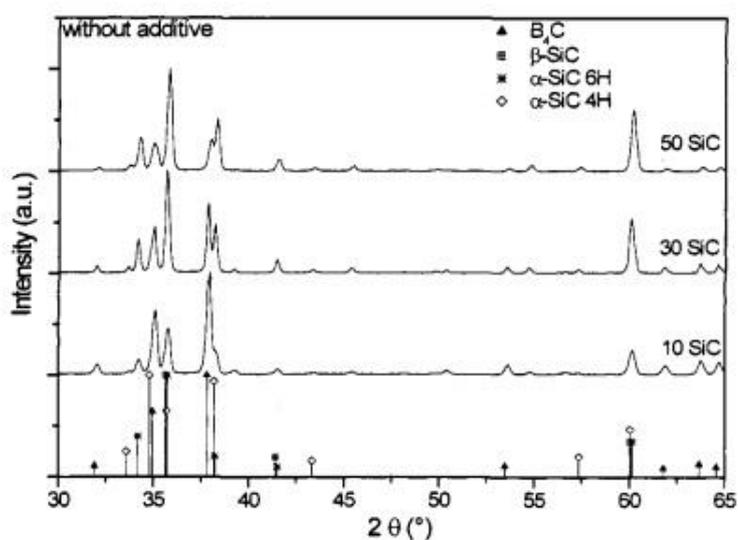


Рисунок 3.22 – Рентгенограмма композиционного керамического материала SiC-B₄C при 2000 °С [132]

В данной части работы проведено исследование структурных и физико-механических характеристик карбидокремниевых материалов, модифицированных крупными частицами карбида бора для понижения его плотности. Для оценки взаимодействия карбида бора с жидким кремнием содержание углеродного компонента в спекаемом керамическом материале варьировалось.

Для формования керамических заготовок с плотной упаковкой частиц подготовлена механическая смесь следующих порошковых материалов:

- карбид бора B_4C , средний размер частиц 50 – 60 мкм, 50 мас. %;
- карбид кремния SiC , средний размер частиц 3 – 7 мкм, 50 мас. %.

Полученный композиционный керамический порошок дополнительно при помощи чашевого вибрационного истирателя смешивали с технической сажей в количестве:

- 0 мас. % - состав 1;
- 5 мас. % - состав 2;
- 10 мас. % – состав 3;
- 15 мас. % – состав 4.

В качестве источника углерода использовали технический углерод (техническая сажа). Данный способ модифицирования поверхности порошков экспериментально обоснован для осуществления однородного распределения углеродного компонента в объеме керамической заготовки при последующем спекании [132].

Керамические заготовки размером 5x5x35 мм получены при давлении 100 МПа, с введением 2 мас. % пластификатора – водного раствора полиэтиленгликоля.

Заготовки засыпали кремнием и спекали. Излишки кремния с поверхности спеченных керамических образцов удаляли пескоструйной обработкой.

Рассмотрим характерные дифрактограммы поверхности спеченных образцов композиционных керамик для граничных условий, с изменением содержания углеродного компонента в объеме предварительно отформованных заготовок, рисунок 3.23.

В трехкомпонентной системе $SiC-B_4C-C$ диффундирующий внутрь объема заготовки расплавленный кремний при спекании преимущественно расходуется на реакцию с углеродом, образуя вторичный карбид кремния, кристаллизующийся на зернах частиц B_4C и SiC . Можно теоретически рассчитать массовые количества компонентов для осуществления реакции образования карбида кремния, однако на практике сложно учитывать точное необходимое количество исходного кремния, все это приводит к образованию остаточного кремния в спеченном материале (до 10 мас. %). В работе [81] отмечается, что реакция кремния с углеродом является

экзотермической, а повышение температуры в зоне реакции во многом влияет на скорость роста кристаллов карбида кремния. Определить реальную температуру спекаемой керамики в локальных зонах весьма затруднительно, но она может достигать 2000 – 2500 °С [133, 134].

Согласно работам [135, 136] известно, что карбид бора частично растворяется в расплаве кремния, это подтверждается на всех рентгенограммах наличием нестехиометричной фазы, которую возможно интерпретировать, как образование твердого раствора на поверхности частиц B_4C (структура типа «ядро-оболочка»), при этом обнаруженное соединение имеет схожие параметры кристаллической решетки непосредственно с растворяемым B_4C . Данный факт затрудняет оценку истинного фазового состава синтезируемого соединения.

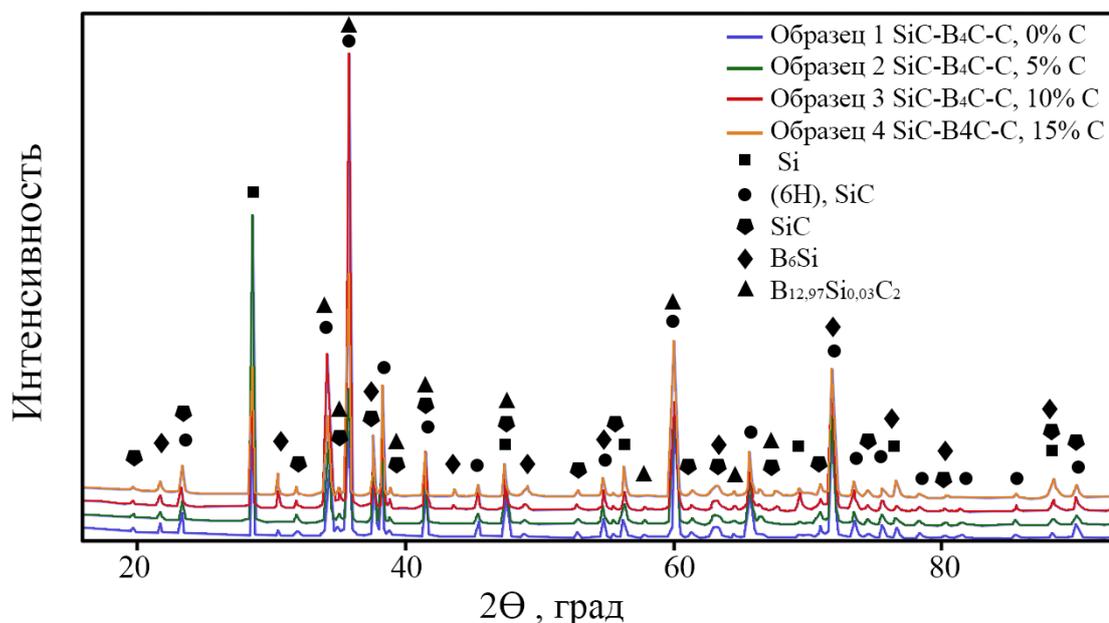


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы керамических спеченных образцов с различным содержанием углерода

При повышении содержания углерода в спекаемой заготовке до 10 и более мас. % выявлено образование новой фазы SiB_6 . В работе [137] описаны физико-химические характеристики данного соединения. В частности, отмечается его высокое сопротивление к воздействию термических ударов. SiB_6 (плотность 2,47 г/см³, близкая карбиду бора) является устойчивой высокотемпературной

модификацией, образуется, согласно диаграмме состояния Si-B, при температуре от 1864 °С (рисунок 3.24), что существенно выше температуры спекания исследуемых в работе образцов с одной стороны, но ниже температуры экзотермической реакции образования SiC^{II} с другой стороны. Получение SiB_6 связано, вероятнее всего, с разложением карбида бора, свободный бор взаимодействует с избыточным кремнием с образованием SiB_6 . В целом, фазовые превращения не позволяют установить наличие связи с прочностными характеристиками спеченных керамических материалов.

Рассмотрим микроструктуру поверхности образцов керамик в поперечном сечении шлифа. Анализ микроструктуры показывает, что более активно растворяются зерна карбида бора в процессе силицирования при отсутствии исходного углерода, в результате чего граница зерна выкрашивается (затемненные зоны, рисунок 3.25а). В то время, как для материалов других составов с предварительно введенным углеродом граница зерна имеет четкие очертания. При повышении концентрации углерода растворение частиц карбида бора снижается. Микротвердость в растворенных зернах карбида бора составляет от 18 ГПа (таблица 3.7). Микротвердость зерен карбида бора в структуре образцов других составов достигает максимального значения.

Процессы фазообразования при спекании имеют существенное влияние на физико-механические характеристики керамик.

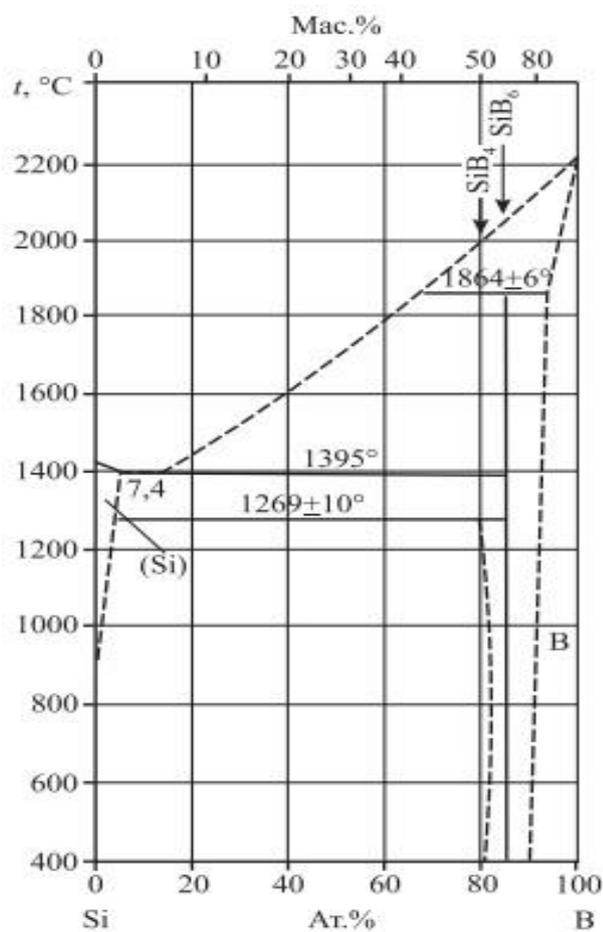


Рисунок 3.24 – Диаграмма состояния системы Si-B [13]

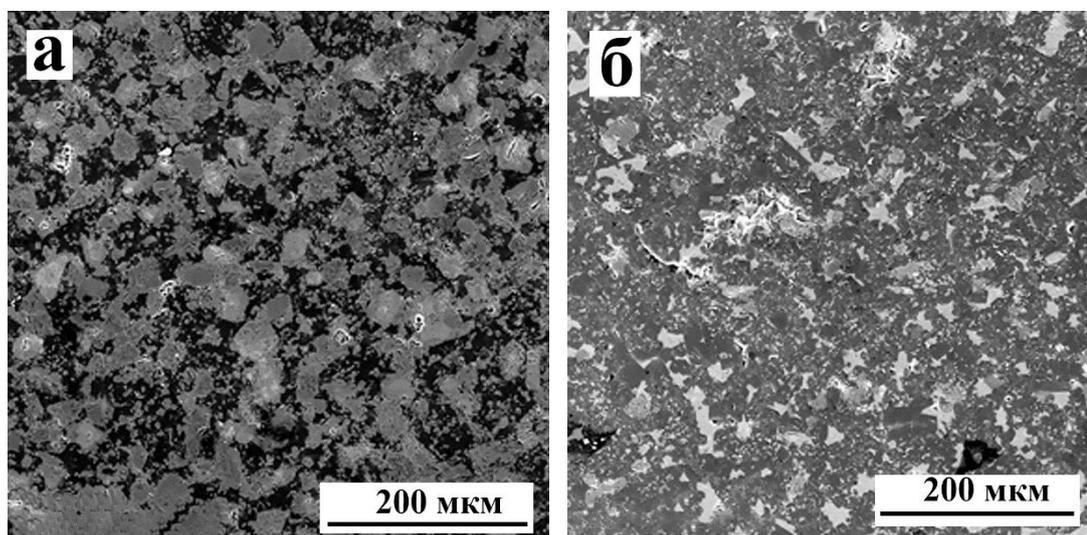


Рисунок 3.25 – Микроструктура керамических материалов:

а – состав 1, без исходного углерода; б – состав 4, 15 мас. % исходного углерода

Из таблицы 3.7 видно, что в результате образования вторичного карбида кремния и последующего насыщения им объема материала при взаимодействии

жидкого кремния с углеродом, плотность образцов керамик возрастает, пористость уменьшается, что приводит к существенному повышению предела прочности на изгиб. Следует отметить, что прочность керамики SiC-B₄C несколько ниже, чем у реакционно-спеченного SiC (390 – 400 МПа), однако введение карбида бора облегчает спекание композиционного керамического материала, и увеличивает его микротвердость. Плотность композиционных керамических материалов на основе карбида кремния с включениями крупных зерен карбида бора ниже теоретической (2,85 г/см³) из-за образования побочных фаз, твердого раствора и свободного кремния.

Таблица 3.7 – Физико-механические характеристики керамических образцов

Материал	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$E_{уип} \pm 10$, ГПа	$\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	$HV \pm 1$, ГПа	
					Тёмная зона	Светлая зона
Состав 1	2,65	0,4	270	200	11	30
Состав 2	2,71	0,4	278	260	18	32
Состав 3	2,73	0,2	320	300	25	33
Состав 4	2,75	0,2	330	320	30	33

Таким образом можно сделать вывод, что модифицирование керамики SiC-B₄C углеродом оказывает существенное влияние на микроструктуру и физико-механические характеристики керамических материалов, полученных реакционным спеканием.

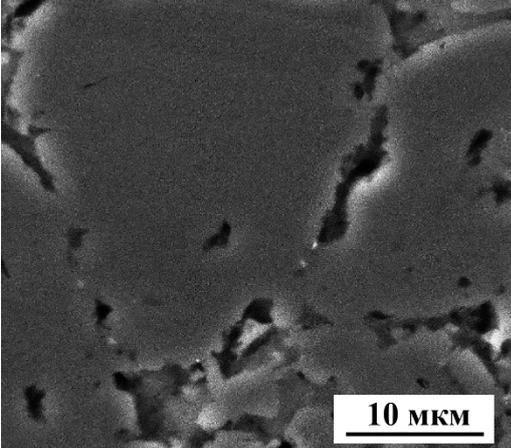
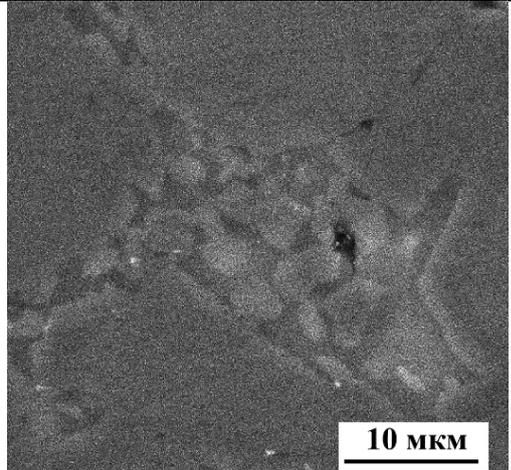
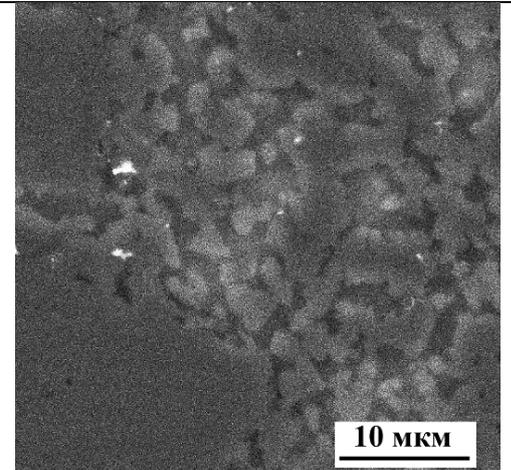
3.6 Комплексное применение горячего шликерного литья под давлением с реакционным спеканием

Существующие работы по оценке микроструктуры и механических характеристик реакционно-спеченных керамик на основе карбида кремния и карбида бора основаны на анализе свойств материалов, полученных по стандартной керамической технологии, включающей прессование заготовок методом полусухого формования, что продемонстрировано в предыдущей части диссертации. Материалы (образцы), полученные и исследованные в данном разделе сформованы методом горячего шликерного литья, определяющим

преимуществом которого является возможность получения сложнопрофильных изделий. Применение метода горячего шликерного литья модифицированных керамических порошков с силицированием обладает признаками существенной научной новизны.

Известно, что техническая сажа практически не смачивается органическим временным технологическим связующим (ВТС) – парафиново-восковой смесью. Приготовленный шликер характеризуется ярко выраженными тиксотропными свойствами, так как представляет собой суспензию с оседающими во времени взвешенными тяжелыми керамическими частицами и несмачиваемым легким компонентом. Для достижения литьевых свойств горячего шликера требуется повышать содержание органической связки в композиционном керамическом порошке с углеродным компонентом в составе, согласно представленной таблице 3.8. Повышение содержания ВТС в свою очередь приводит к формированию избыточной пористости и зарождения дефектов в заготовке и керамическом материале, согласно таблице 3.8. Характерная дефектная структура керамик представлена на рисунке 3.26.

Таблица 3.8 – Литые керамики с различным содержанием углерода

Фрагмент структуры спеченной керамики	Содержание ВТС в заготовке, мас. %	Содержание углерода в заготовке, мас. %	Плотность керамического материала, г/см ³
	19	15	2,99
	18	10	3,02
	17	5	3,05

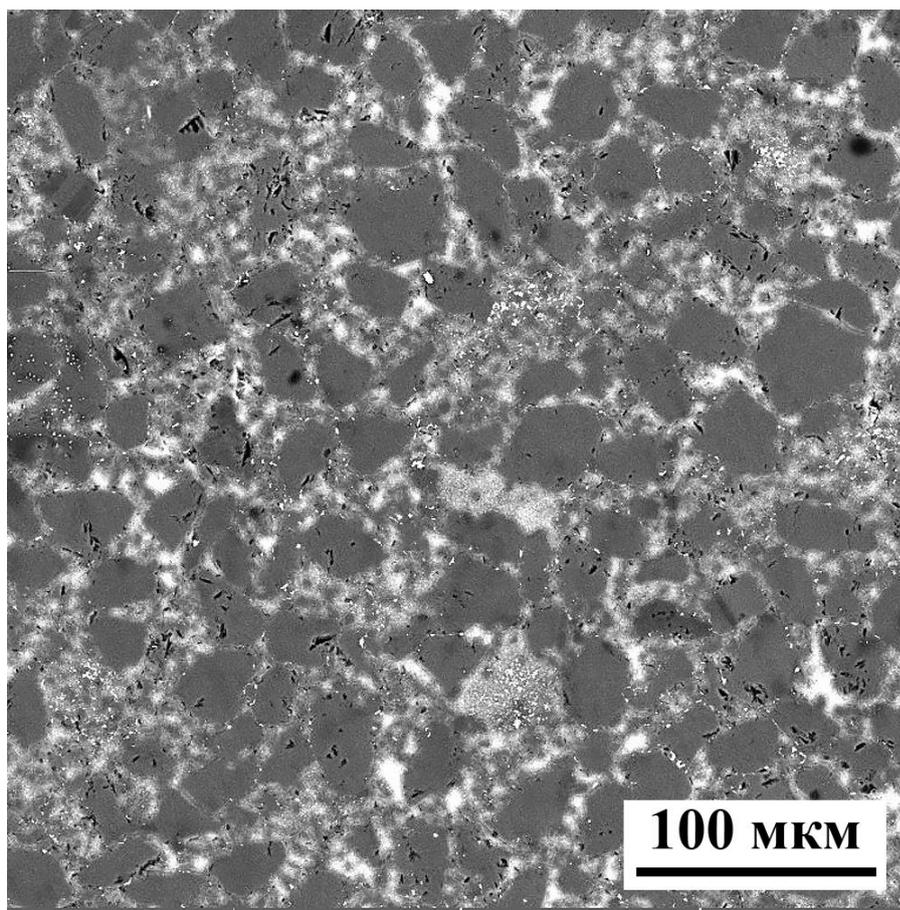


Рисунок 3.26 – Характерная дефектная структура керамического материала, полученного горячим шликерным литьем под давлением с содержанием избытка органической связки более 17 мас. %

По сути, при осуществлении формования горячим шликерным литьем, прочностные свойства керамик приобретают оптимальные значения с введением небольших добавок углеродного компонента (обратная зависимость упрочнения при сравнении с компактированием методом полусухого прессования), исходя из образования концентраторов напряжений и приобретаемой плотности материала.

Для горячего шликерного литья подготовили смесь порошков:

- карбида кремния фракцией 35 – 45 мкм – 70 мас. %, фракцией 3 – 7 мкм – 30 мас. %;
- карбида кремния размером 3 – 7 мкм и карбида бора размером 50 – 70 мкм в равном массовом соотношении.

В состав исходного порошка добавляли технический углерод в количестве 5 мас. %, порошки перемешивали в чашевом вибрационном истирателе в течение 15 мин для равномерного объемного распределения углерода при формовании. Для получения шликера с литейными свойствами в композиционный порошок при нагревании добавляли связующее (парафиново-восковую композицию) в количестве 17 мас. %. Перед литьем горячий шликер перемешивали с одновременным вакуумированием для удаления воздушных прослоек в течение 40 – 60 мин. Керамические образцы для исследования структурных и физико-механических характеристик получали горячим шликерным литьем в металлические формы под давлением 3,5 бар при температуре шликера 70 – 90 °С. Образцы формовали для удаления временного связующего при нагревании до 300 °С. Затем осуществляли реакционное спекание предварительно обсыпанных кремнием керамических образцов. Излишки кремния с поверхности спеченных образцов удаляли пескоструйной обработкой.

На рисунке 3.27 представлена типовая структура спеченного керамического материала SiC, сформованного методом горячего шликерного литья под давлением.

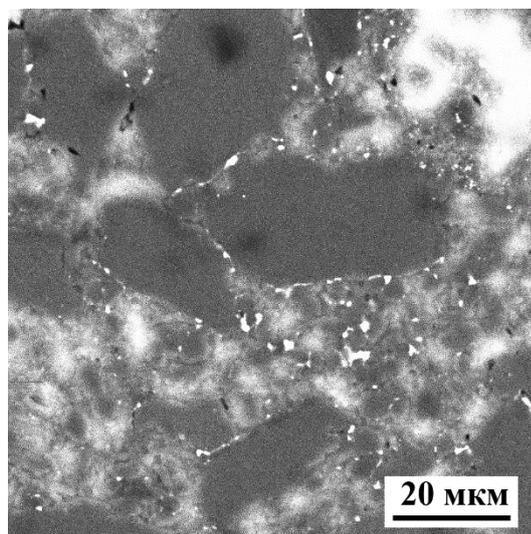


Рисунок 3.27 – Структура литой керамики SiC

На рисунке 3.28 представлена типовая структура спеченного керамического материала SiC-B₄C, сформованного методом горячего шликерного литья под давлением.

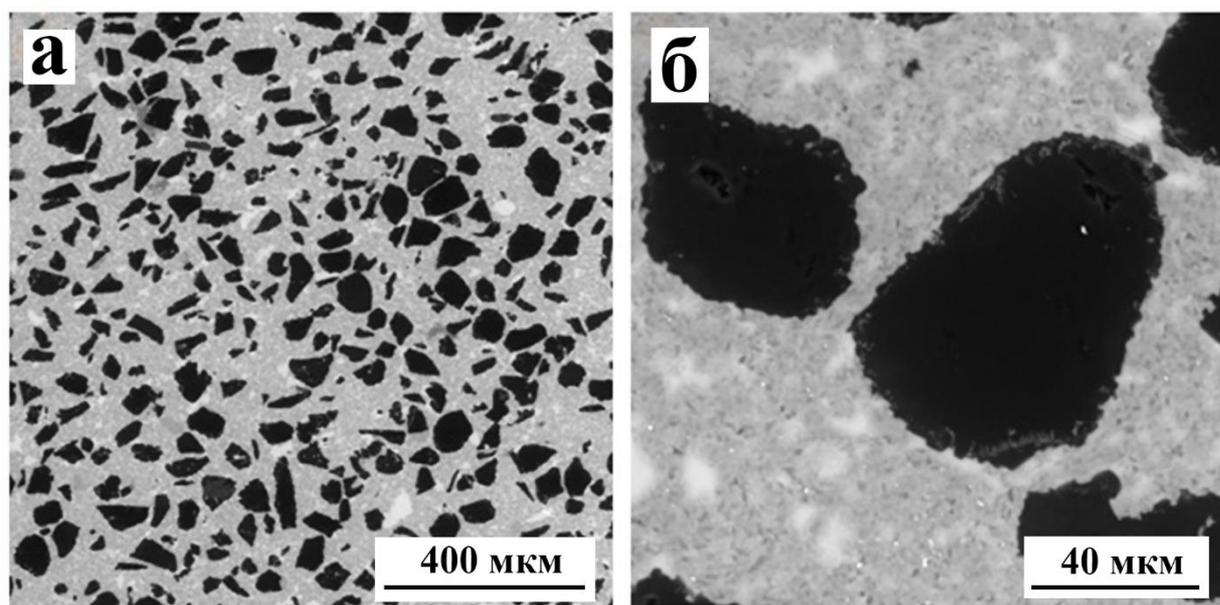


Рисунок 3.28 – Структура литой керамики SiC-B₄C:
а – общий вид; б – оболочка на частице карбида бора

Зерна карбида бора частично растворяются в жидком кремнии при силицировании с образованием негативной (с точки зрения прочностных свойств) фазы типа B(C,Si,B). Структура образовавшегося карбида бора представляет из себя тип «ядро-оболочка». Ядром являются непосредственно частицы карбида бора, а фаза твёрдого раствора B(C,Si,B) образует внешнюю оболочку.

Дополнительно частичное растворение карбида бора кремнием подтверждается рентгенофазовым анализом поверхности синтезированных материалов, рисунок 3.29.

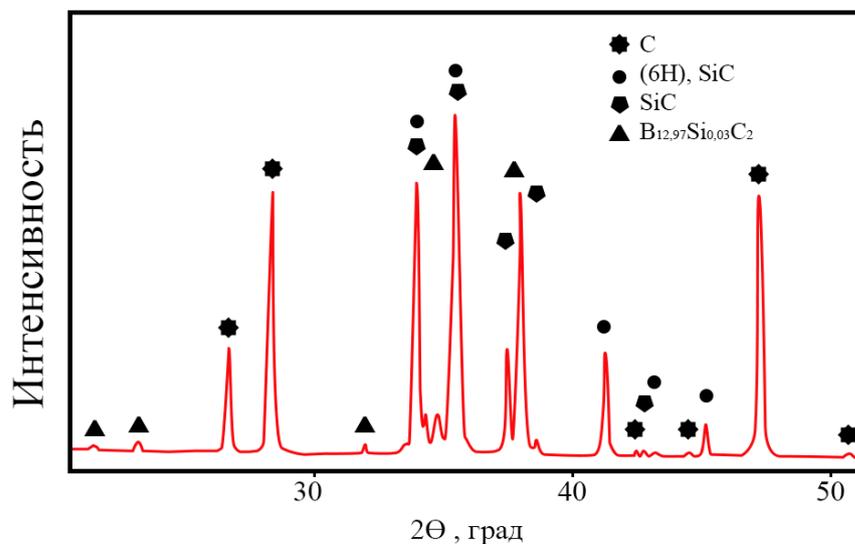


Рисунок 3.29 – Рентгенофазовый анализ поверхности синтезированных материалов SiC-B₄C

Чем крупнее исходные частицы карбида бора, вводимые в композиционный керамический материал и меньше продолжительность процесса силицирования, тем выше вероятность сохранения их фазового состава.

На модифицированных углеродом частицах карбида бора прорастают частицы вторичного карбида кремния, что можно отчетливо наблюдать с применением элементной карты, рисунок 3.30. Рассматриваемая зона состоит из углеродсодержащих соединений, в то время как на частице карбида бора обнаруживаются следы кремния, что соответствует карбиду кремния [138, 139].

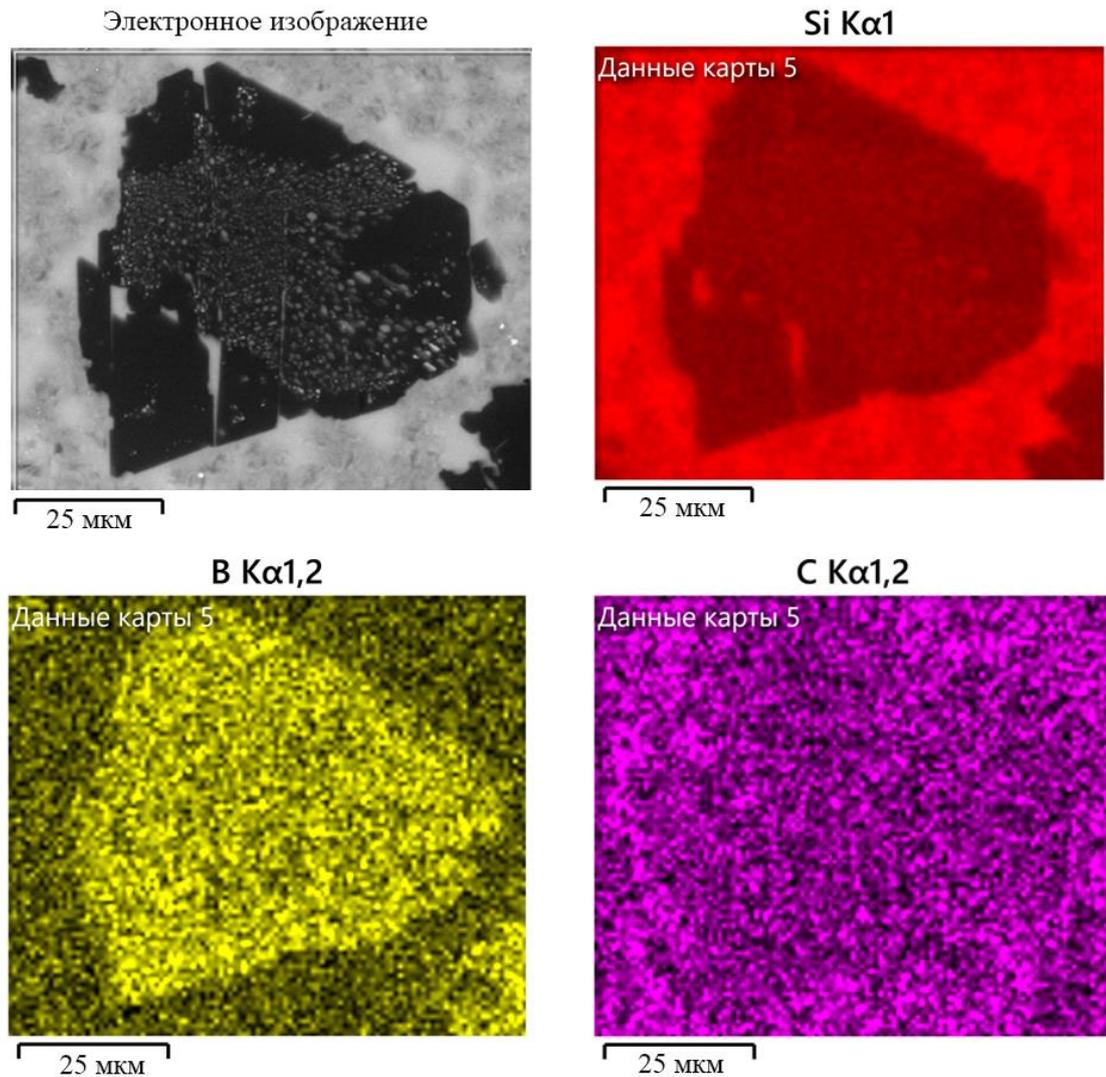


Рисунок 3.30 – Элементная тепловая карта исследуемого образца литой керамики SiC-B₄C

Структура материала имеет большое влияние на его свойства. Взаимное расположение элементов структуры материала, его фаз и компонентов представляет собой фактор, определяющий важные с точки зрения полезного использования свойства различных материалов, включая композиты, сплавы, керамику и т.д. Рассмотрим однородность распределения частиц карбида бора в структуре материала при осуществлении литья перемешанных плакированных керамических порошков. Для этого оценим величину фрактальной размерности D и лакуарность L . Чем ниже значение лакуарности, тем более однородно распределены частицы. В отличие от исследования кристаллической структуры,

которая определяется однозначными характеристиками, количественное описание распределения элементов микроструктуры композиционных материалов возможно только с применением статистических методов оценки. Эти методы подразумевают работу с большими массивами данных, например на рисунке 3.31, обработанном в программе «Fiji», показано выделение частиц V_4C , каждая частица, выделенная красным контуром, имеет данные о расположении, размере и т.д.

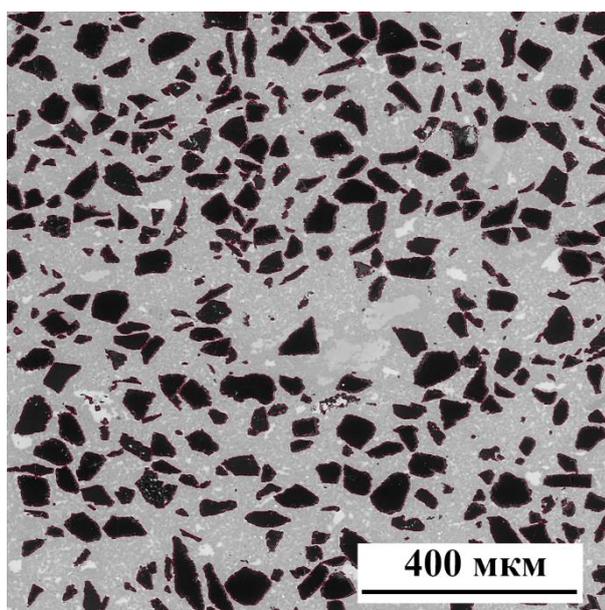


Рисунок 3.31 – Микрофотография образца керамического материала состава $SiC-V_4C$, полученного методом горячего шликерного литья (красный контур – выделение частиц)

Для количественного описания структуры материалов часто используется такой параметр как фрактальная размерность [140 – 144]. Фрактал – множество, обладающее дробной, отличной от топологической размерностью. Количественной характеристикой фракталов является их фрактальная размерность, представляющая собой меру геометрической сложности фрактального объекта и показывающая, насколько плотно и равномерно элементы заполняют пространство. Также фрактальную размерность представляют как меру скорости добавления дополнительных деталей при переходе от одного масштаба к следующему [143].

Пример – линия имеет топологическую размерность 1, плоскость имеет топологическую размерность 2, куб – 3. Объекты с дробной размерностью (типа

1.2, 2.5) – являются фрактальными объектами. То есть линия с размерностью 1 может быть закручена в некую спираль или штрих, размерность которого будет уже больше 1, и чем более плотно эта спираль или штрих будет заполнять пространство, тем большая размерность этого штриха будет стремиться к 2, то есть заполнять плоскость.

Данная характеристика является мерой геометрической сложности структуры и больше подходит для изучения таких объектов как трещины, дендриты, волокна и т.д. В случае снимков композитов фрактальная размерность является скорее мерой заполнения изучаемого пространства изучаемым объектом (в данном случае керамическими частицами) и может быть использована, например, в качестве характеристики плотности заполнения частиц какой-либо фазы анализируемого пространства.

Рассчитать эту характеристику позволяет программа «Fiji», в которой применяется алгоритм box counting, основанный на покрытии анализируемого изображения сетками из квадратных ячеек с последовательно уменьшаемым размером стороны a и подсчетом количества ячеек $N(a)$, в которые хотя бы частично попал изучаемый объект. Фрактальную размерность, определяемую выражением 3.3:

$$D = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\ln N(a)}{\ln a} \quad (3.3)$$

рассчитывали из линейной зависимости $\ln(N(a))=f(\ln(a))$ как модуль тангенса угла наклона соответствующего графика, рисунок 3.32.

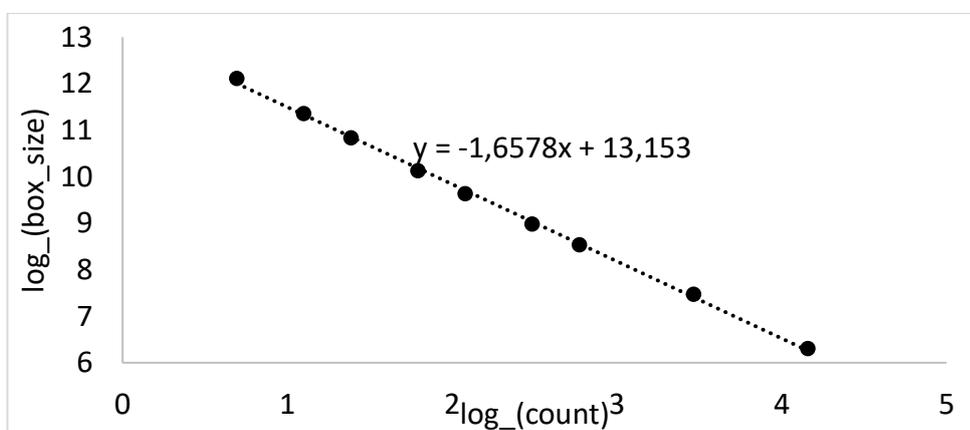


Рисунок 3.32 – Двойная логарифмическая зависимость

Двойная логарифмическая зависимость представляет собой скорость приращения элементов структуры, а коэффициент передела x является его показателем и является величиной фрактальной размерности.

Величина фрактальной размерности D составила 1,66, что соответствует достаточно плотной и распределенной компоновке частиц, что подтверждается аналогичными расчетами, выполненными в работе [145].

Данные о координатах центров масс частиц позволяют численно оценить степень неоднородности заполнения пространства частицами с помощью параметра лакунарности.

Лакунарность – это характеристика однородности распределения каких-либо объектов (частиц) в пространстве. Чем ниже ее значение, тем более однородно распределены частицы [145 – 147]. Для ее расчета исследуемое пространство разбивают на квадратные ячейки (рисунок 3.33) и высчитывают их массы. Массой ячейки является число центров масс частиц наполнителя, попавших в эту ячейку. После подсчета мы получаем среднее значение массы ячейки (среднее число центров масс частиц в ячейке) и их стандартное квадратичное отклонение. Отношение стандартного квадратичного отклонения к средней массе ячейки, возведенное в квадрат, представляет собой значение лакунарности выражение 3.4:

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2, \quad (3.4)$$

где σ и μ – стандартное отклонение и среднее значение количества центров масс частиц наполнителя в сегментах.

Снижение величины данного параметра соответствует уменьшению доли не заполненных частицами наполнителя областей и, соответственно, повышению равномерности заполнения ими пространства.

Параметр лакунарности может быть посчитан при разных размерах ячеек, таким образом можно выявить зависимость данного параметра от масштаба изучения

(размера ячейки) и оценить масштабную инвариантность распределения частиц в изучаемой области.

Масштабная инвариантность (скейлинг) – свойство объекта сохранять свой вид в зависимости от масштаба. В данном случае изучается зависимость лакуарности от масштаба квадратной сетки, при которой рассчитывается ее значение. Изменяя размер ячейки, мы изменяем масштаб, а соответственно степень изменения величины лакуарности системы при различном масштабе показывает нам инвариантность изучаемой системы – чем большие изменения происходят при изменении масштаба, тем менее она инвариантна, то есть тем менее сохраняется ее вид при изменении масштаба. Очевидно, что чем менее изменяются свойства системы, тем она более однородна.

Для оценки влияния масштаба алгоритм расчета лакуарности повторяется, но при разном размере квадратных ячеек, являющихся масштабным фактором. На выходе получаем зависимость значений лакуарности от размера ячейки (масштаба), при которой она рассчитана, рисунок 3.34. Полученные зависимости почти идеально аппроксимируются степенной зависимостью, то есть все они подчиняются степенному закону выражение 3.5:

$$\Lambda = A \cdot x^{-n}, \quad (3.5)$$

который также можно представить в логарифмическом виде выражение 3.6:

$$\ln \Lambda = n \ln x + \ln A, \quad (3.6)$$

где x – размер ячейки (основание степени), A – предстепенной коэффициент, n – показатель степени, показывающий, насколько сильно изменяется значение лакуарности в зависимости от размера ячейки.

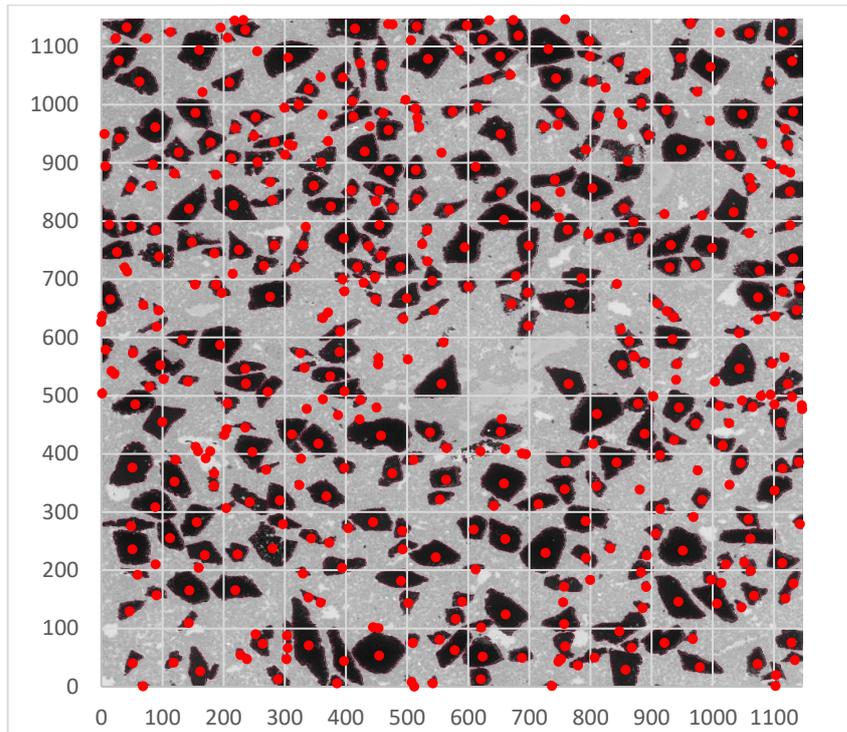


Рисунок 3.33 – Пример разбиения снимка на ячейки

Величина параметра лакуарности для снимка (рисунок 3.33) при размере стороны ячейки в 100 мкм составила $\Lambda = 0,2$, что соответствует достаточно однородному распределению.

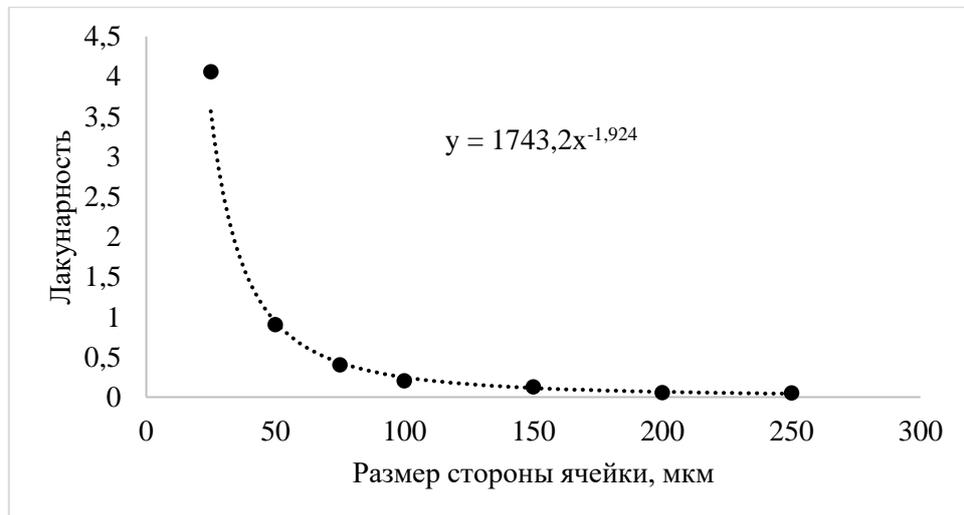


Рисунок 3.34 – Зависимость значения лакуарности от размера ячейки

Для более наглядного сравнения, согласно работам [145 – 147], на рисунке 3.35 продемонстрирована структура с неоднородным или характерным «островковым» распределением частиц (пример распределения титаната бария в

полимерной матрице), значение параметра лакунарности составляет порядка $\Lambda = 0,9$.

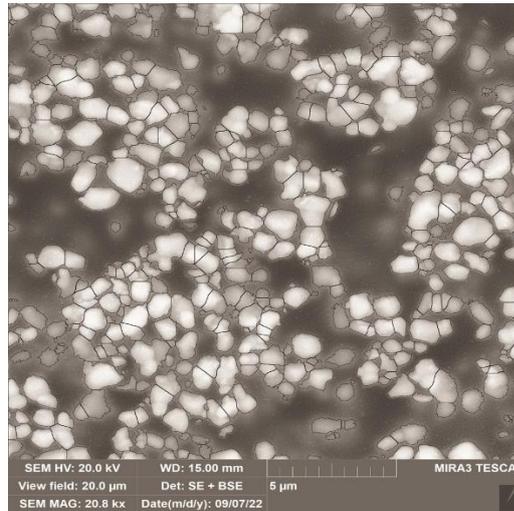


Рисунок 3.35 – Пример неоднородного распределения частиц, $\Lambda = 0,9$

Показатель степени n в данном случае является количественной характеристикой масштабной инвариантности, чем больше ее значение, тем более масштабно инвариантна система и тем меньше она зависит от масштаба изучения. Значение n составило $-1,924$ (рисунок 3.34, что соответствует достаточно высокой масштабной инвариантности [148]).

В таблице 3.9 показаны основные физико-механические характеристики литой керамики.

Таблица 3.9 – Физико-механические характеристики литой керамики SiC-B₄C

Материал	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$E_{упр} \pm 10$, ГПа	$\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	$K_{1C} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	$HV \pm 1$, ГПа
Литой SiC	3,04	1,0	360	320	3,3	20
Литой SiC-B ₄ C	2,72	1,0	310	280	2,8	33

На рисунке 3.36 представлены образцы литых керамик для проведения физико-механических испытаний, полученные в разборных формах из нержавеющей стали.

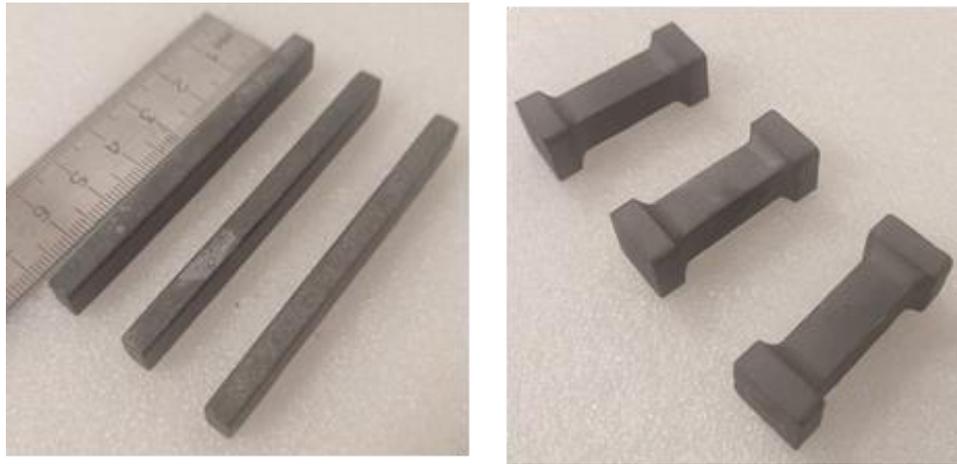


Рисунок 3.36 – Типовые литые образцы керамик для проведения физико-механических испытаний

Анализ физико-механических характеристик показывает, что равномерное объемное введение карбида бора и углеродного компонента приводит к незначительному понижению прочности материала по сравнению с монолитным карбидом кремния, однако главным преимуществом модифицирования является понижение плотности менее $3,0 \text{ г/см}^3$ при повышении твердости.

Продемонстрированные структурные и физико-механические характеристики литой керамики SiC-B₄C позволяют говорить о перспективах ее применения в сложнопрофильных конструкциях.

ГЛАВА 4 СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

4.1 Механическая обработка полимеризованных заготовок

Чаще всего метод реакционного спекания используют при производстве крупногабаритных керамических изделий. Недостатком высокотвердой реакционно-спеченной керамики на основе карбида кремния является трудоемкость процесса механической обработки на станке ЧПУ в изделие сложной геометрической формы, рисунок 4.1.

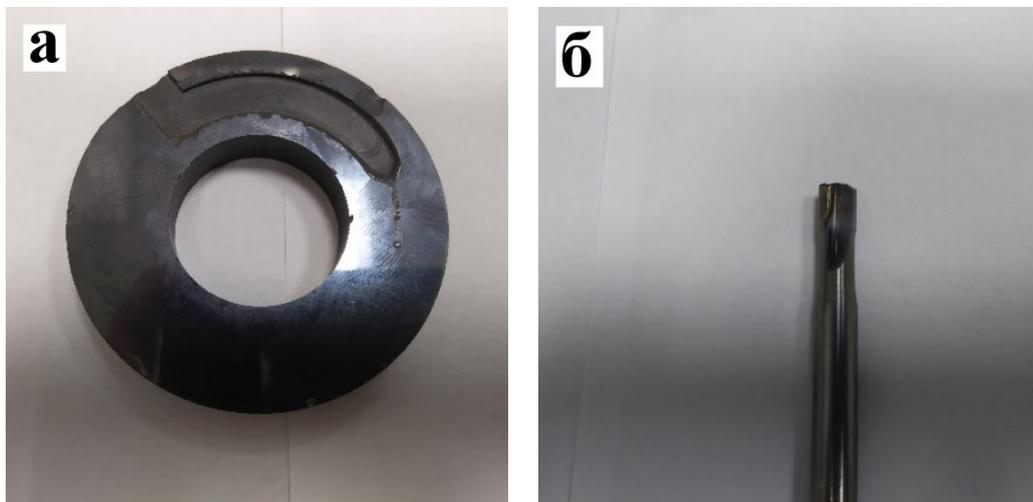


Рисунок 4.1 – Пример механической обработки высокотвердого реакционно- спеченного карбида кремния:

а – керамическая шайба; б – отрыв алмазной вставки от фрезы

На рисунке 4.1 изображен общий вид линии реза шайбы из реакционно-спеченного карбида кремния и вышедший из строя алмазный обрабатывающий инструмент.

В трудах американских ученых [149] проблема механической обработки частично решена, предлагается прессованную углеродсодержащую заготовку на основе карбида кремния предварительно компактировать спеканием в инертной атмосфере при 1900 °С. Затем спеченная заготовка подвергается механической обработке до нужной геометрической формы с последующим реакционным

спеканием при температуре 2000 °С в контакте с расплавленным кремнием. Однако описываемое исследование сопровождается реализацией дополнительной трудоемкой и энергоемкой высокотемпературной обработки.

В последние годы широкое распространение получил инновационный способ получения деталей сложной геометрической формы из композиционного материала, основанный на взаимодействии расплава кремния с углеродом, находящимся в заранее скомпонованной заготовке определенного состава и пористости [150]. В результате происходит существенное понижение прочностных свойств формируемых керамических изделий, вызванное наличием в керамических материалах избыточного количества углеродного компонента, а также отсутствием первичного карбида кремния в исходной заготовке.

В данном разделе работы предложен перспективный синтез конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния для изготовления изделий сложной геометрической формы [151,152].

Ранее экспериментально было установлено, что для наилучшей упаковки частиц карбида кремния для прессования требуется использовать порошки карбида кремния с крупным размером зерна порядка 35 – 45 мкм и мелким размером зерна порядка 3 – 10 мкм в соотношении порядка 70/30 мас. %.

Керамический порошок с крупным и мелким размером частиц карбида кремния подвергали модифицированию сажей 15 мас. %.

Стандартным пластификатором, вводимым в порошок для улучшения уплотняемости при прессовании, является водный раствор полиэтиленгликоля в количестве 2 – 3 мас. % от массы заготовки. После прессования пластификатор удаляется из заготовки термообработкой при температуре 150 °С. После удаления пластификатора в заготовке может присутствовать остаточный углерод, который принимает участие в реакции силицирования при спекании. Полученная заготовка является хрупкой и имеет минимальную прочность для внешнего воздействия.

Рассмотрим возможность придания заданной формы изделию из керамики путем механической обработки прессованной заготовки – прототипа изделия.

Для получения прочной заготовки плакированный композиционный порошок на основе карбида кремния для прессования пластифицировали органическим связующим двух составов, таблица 4.1.

Таблица 4.1 – Составы пластификаторов для получения прочной заготовки керамики под механическую обработку

Пластификатор	Содержание пластификатора, мас. %	Дополнительная операция после прессования заготовки	Наличие остаточного углерода в материале после удаления пластификатора, мас. %
Водный раствор полиэтиленгликоля (избыток)	До 8 – 12	–	До 3
Этиловый спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы	До 30	Полимеризация, 180 °С, 5 часов	До 5

В первом случае использовано избыточное содержание стандартного пластификатора, как клейкого вещества. Экспериментально определено, что введение менее 8 мас. % органического связующего приводит к недостаточной прочности и пластичности прессованной заготовки для осуществления механической обработки режущим металлическим или твердосплавным инструментом. Введение более 12 мас. % органического связующего приводит к образованию спеченного керамического материала с пористостью более 1 об. %.

Полученная керамика, в зависимости от вводимой связки, характеризуется следующими характеристиками: пористость порядка 0,8 – 1,0 об. %, плотность порядка 3,05 г/см³, предел прочности при изгибе порядка 320 – 340 МПа.

Во втором случае использована смола, которая подвергается полимеризации в каркасе сформованного порошка, в результате чего заготовка приобретает прочность и твердость для закрепления и механической обработки. Введение более 30 мас. % смолы приводит к образованию спеченного керамического материала с

пористостью более 1 об. %. Использование данного состава предпочтительнее, так как смола дает больший углеродный остаток для реакции с кремнием и обеспечивает более высокие прочностные свойства заготовки. В качестве примера приведена обработка полимеризованной шайбы бор-машиной вручную, рисунок 4.2. В процессе спекания необходимо осуществлять пиролиз смолы (ступенька на 900 °С в течение часа), при котором происходит разложение органического компонента с сохранением остаточного углерода. После пиролиза проводится реакционное спекание заготовки с получением сверхтвердого изделия.

Полученная керамика, в зависимости от количества вводимой связки, характеризуется следующими характеристиками: пористость порядка 0,5 – 0,7 % об., плотность порядка 3,07 г/см³, предел прочности при изгибе порядка 340 – 360 МПа.

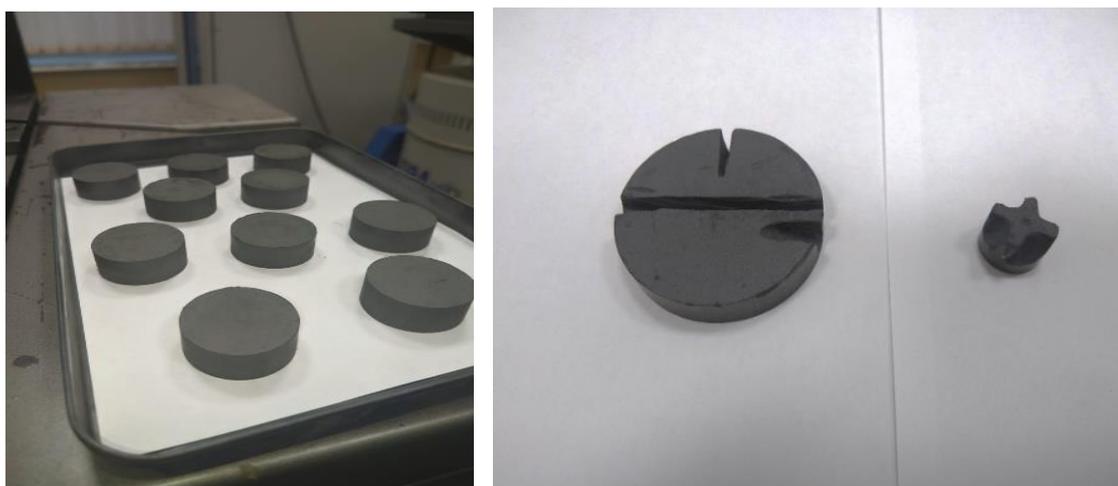


Рисунок 4.2 – Механическая обработка (прорезание) заготовки керамики до высокотемпературного реакционного спекания

4.2 Горячее шликерное литье под давлением в обратные аддитивные формы заданной геометрии

Безусловно, пресованные керамические материалы обладают более высокими физико-механическими характеристиками, чем литые керамики.

Однако, способ горячего шликерного литья под давлением, рассмотренный в разделе 3.1, обладает ключевым преимуществом. В частности, литье перспективно применять для изготовления тонкостенных элементов сложной геометрии (с

толщиной лопастей порядка 1 – 2 мм), так как проведение механической обработки изделия режущим металлическим или твердосплавным инструментом после проведения безусадочного реакционного спекания не требуется, что уменьшает риск появления трещинообразований.

Для осуществления горячего шликерного литья заготовки заданной геометрии под спекание применяются обратные металлические формы, которые проектируются таким образом, чтобы обеспечить их оперативный съем после проведения отливки, без внесения дефектов в заготовку. В литьевой форме в узких пространствах могут быть предусмотрены выпоры для улучшения проливаемости шликера за счет уменьшения сопротивления воздуха. Изготовление металлических форм является трудоемким и дорогостоящим процессом, особенно при использовании аддитивной SLS-технологии, из-за применения сферических раскатываемых металлических (стальных) порошков.

Однако, если изделие имеет изогнутые лопасти, то подход с разъёмными соединениями не может быть применим. В этом случае для материала литьевых форм предлагается использовать аддитивный PVA-пластик из поливинилового спирта, который может быть удален из керамической отлитой заготовки прямым растворением в воде. В качестве аддитивного способа построения применяется FDM-печать [153]. Рассмотрим возможность создания изогнутого тонкостенного элемента из термопластичного шликера с толщиной стенки 1 мм на основе карбида кремния. На рисунке 4.3а показан срез отлитой заготовки в аддитивной неразъёмной форме. При рабочем давлении 3 – 5 бар обеспечивается заполнение всего литьевого пространства. Модель формы построена в виде цилиндра с вписанной геометрией изделия.

На рисунке 4.3б показаны заготовки под спекание, выдержанные в воде в течение 48 часов, с полным растворением литьевой формы.

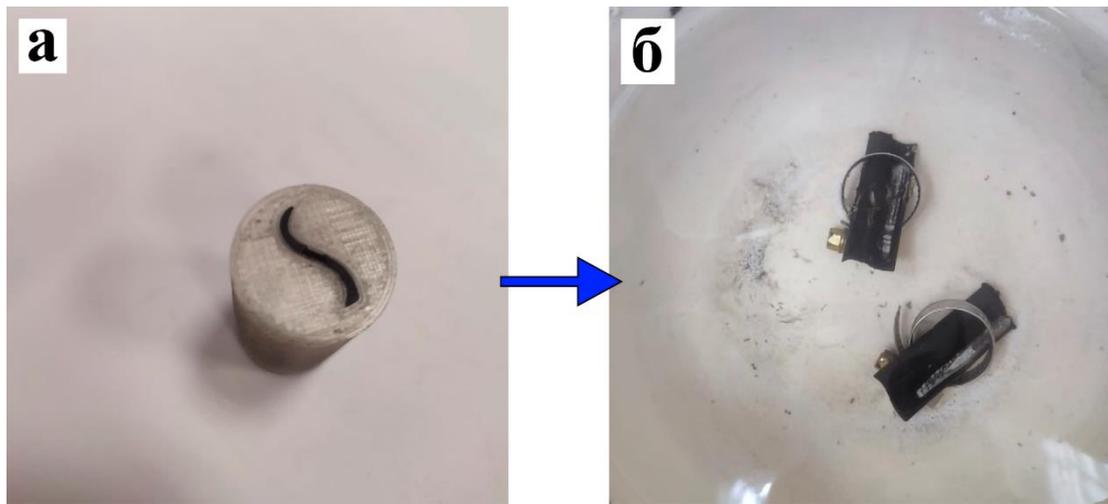


Рисунок 4.3 – Апробация литья термопластичного шликера карбида кремния в формы из водорастворимого пластика:

- а) тонкостенный изогнутый элемент в форме;
- б) заготовка после удаления пластика

На рисунке 4.4 продемонстрированы спеченные изделия после осуществления силицирования.

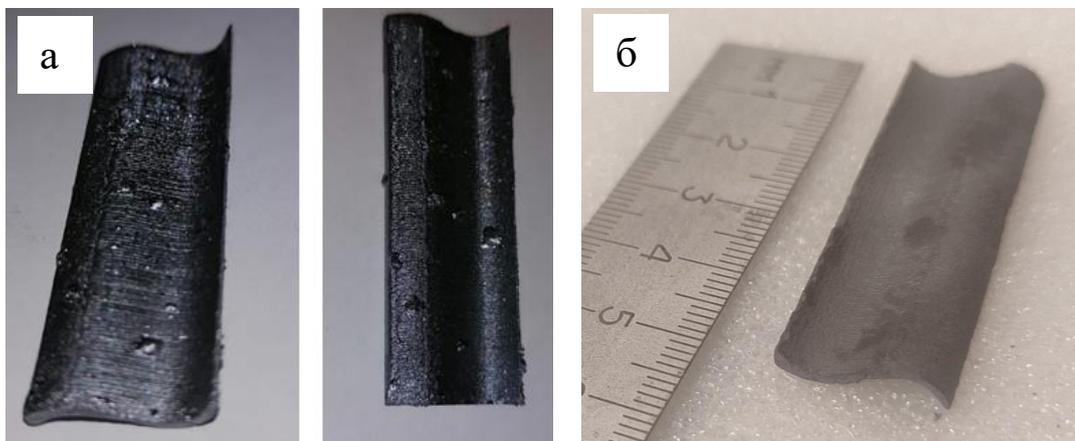


Рисунок 4.4 – Общий вид изготовленного тонкостенного керамического изделия с толщиной стенки 1 мм:

- а – без проведения пескоструйной обработки (с избыточным кремнием на поверхности);
- б – после проведения пескоструйной обработки

После апробации изготовления отдельных элементов рассмотрим возможность построения макета более сложной модели центробежного изделия с

несколькими тонкостенными лопастями толщиной порядка 1 мм. Процесс горячего шликерного литья в обратную форму из водорастворимого пластика проводился при давлении 3 – 5 бар. Для корректного проведения процесса литья изготовленная форма должна выдерживать давление шликера в данном диапазоне, что накладывает определенные требования на толщину внешних стенок и внутренне строение данной формы из PVA-пластика.

Изъятие изделия сложной геометрии из формы проводили путем растворения самой формы. Однако, при растворении в воде PVA-пластик постепенно увеличивается в объеме, что может приводить к сдавливанию и, как следствие, появлению критических напряжений в объеме керамических заготовок, особенно в районе тонкостенных элементов. Наиболее явно данный эффект проявляется при отливке шликером элементов деталей толщиной менее 3 мм. Соответственно форма для литья должна иметь частично полое строение, чтобы разбухающий PVA-пластик заполнял свободный объем внутри формы, что приводит к уменьшению оказываемого давления на само изделие.

Таким образом, изготавливаемая обратная форма из водорастворимого пластика должна иметь оптимальное соотношение прочности и процента внутреннего заполнения. Для соблюдения вышеприведенных требований при аддитивном построении обратной литьевой формы используется пустотелая модель с октаэдрическим заполнением, рисунок 4.5.

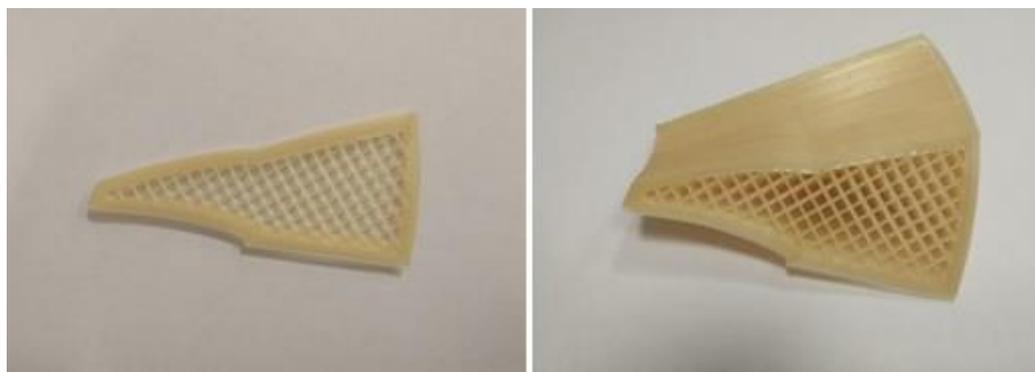


Рисунок 4.5 – Пример заполнения пустотелой модели литьевой формы из водорастворимого пластика с прочностью для литья

Для обеспечения прочности литьевой формы к давлению шликера в диапазоне 3 – 5 бар толщина стенки октаэдра должна составлять 400 – 600 мкм с

длиной стороны 2 – 3 мм. При этом оптимальное значение заполнения литевой формы составляет 30 – 40 об. %.

При построении литевой формы с толщиной стенок менее 2 мм при подаче шликера под давлением 3 бара и выше наблюдается деформация стенок пластиковой формы. Увеличение толщины стенки более 3 мм приводит к повышению процента объемного заполнения формы, увеличению продолжительности растворения PVA-пластика в 1,3 – 1,5 раза и соответственно давления на керамическую отливку при разбухании пластика.

Снижение объемного заполнения модели литевой формы менее 30 об. % приводит к ослаблению прочности формы к внешнему давлению шликера и деформации стенок при литье под давлением в диапазоне 3 – 5 бар. Увеличение объемного заполнения литевой формы более 40 об. % повышает риск образования трещин и дефектов в отлитой керамической заготовке при растворении PVA-пластика, скорость растворения которого снижается в 1,3 – 1,5 раза, что также значительно повышает трудоемкость процесса удаления литевой формы. Основные программные характеристики применяемой октаэдрической модели построения формы представлены на рисунке 4.6.

В процессе эксперимента можно рассмотреть два возможных варианта печати литевой формы:

- изготовление отдельных элементов из водорастворимого пластика, формирующих лопасти, на металлическом каркасе, согласно рисунку 4.7а.

- изготовление единого монолитного каркаса из водорастворимого пластика, согласно рисунку 4.7б.

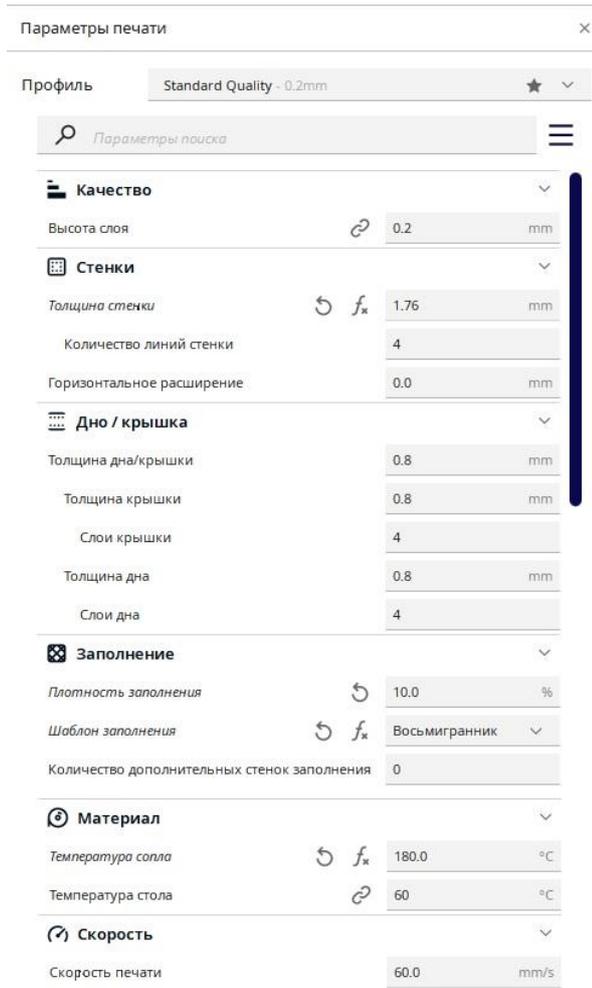


Рисунок 4.6 – Программные характеристики октаэдрической модели для создания литьевой формы

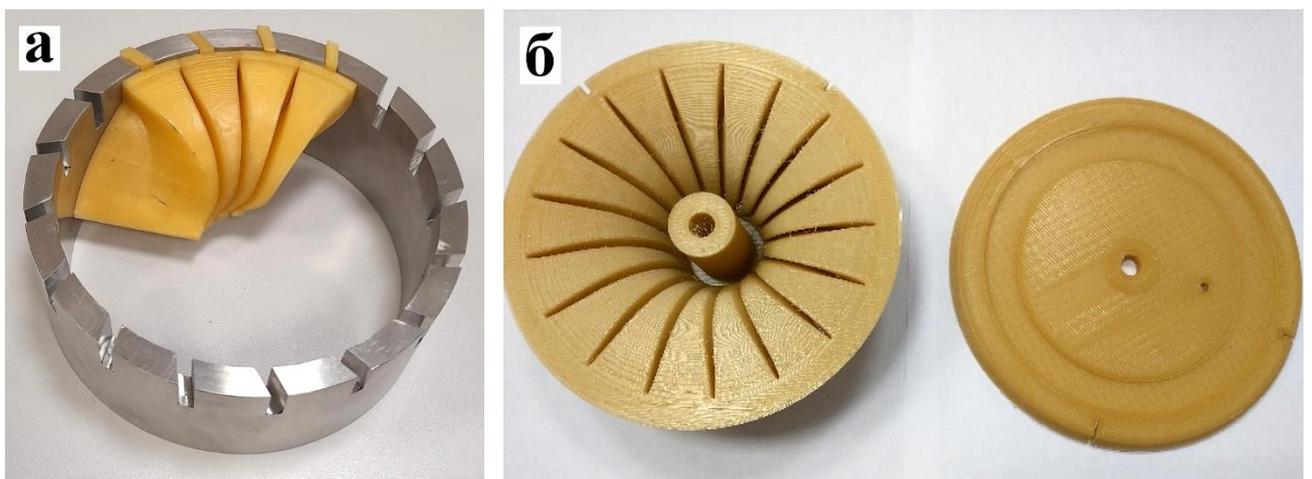


Рисунок 4.7 – Исполнение аддитивного построения литьевой формы:
 а – на металлическом каркасе; б – на монолитном каркасе

Удаление литейной формы происходит посредством растворения РВА-пластика в течение 48 часов, после чего полученная керамическая отливка проходит ступенчатую термообработку (сушку) для удаления парафиново-восковой связки и поступает на реакционное спекание, рисунок 4.8.

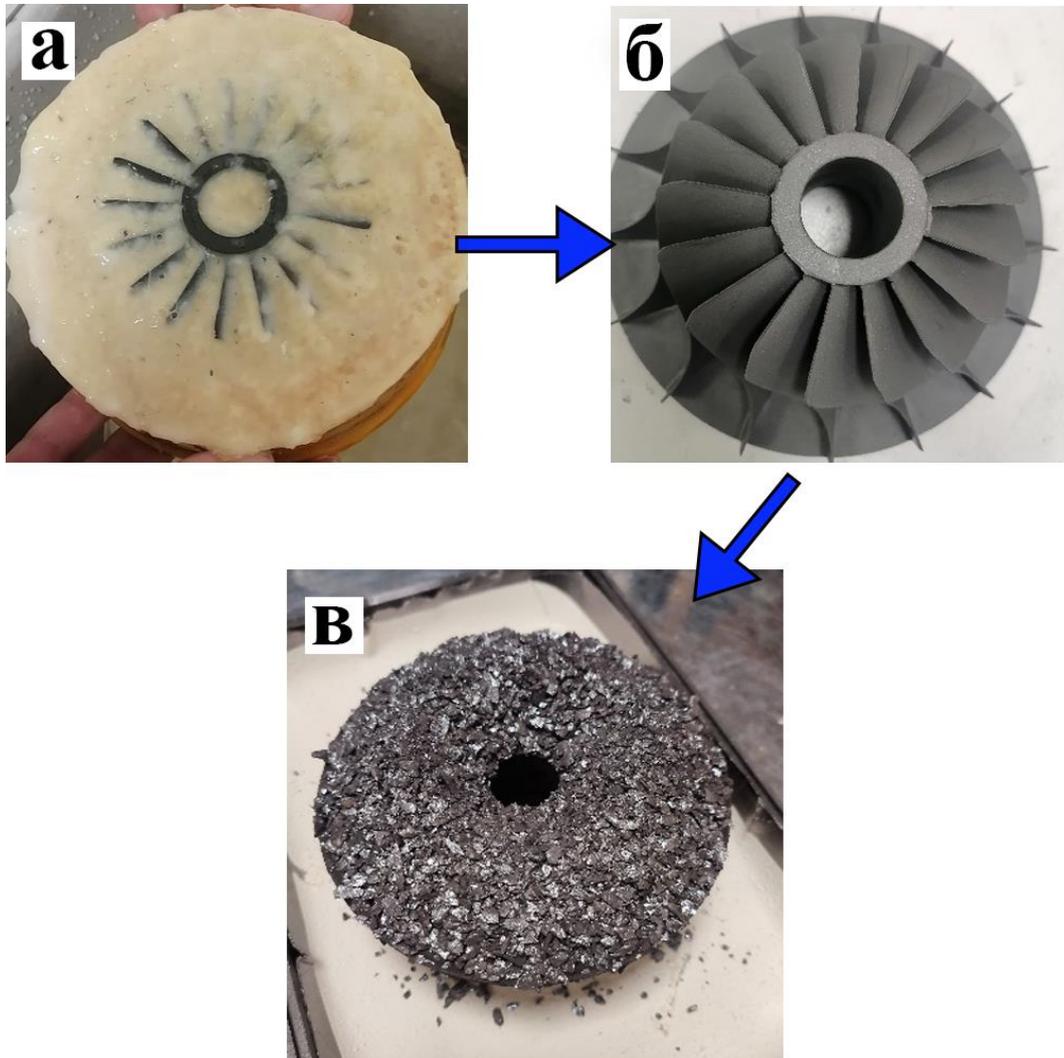


Рисунок 4.8 – Макет изделия с лопастями, сформированный литьем:
 а – растворение литейной формы; б – макет изделия под спекание;
 в – обсыпка кремнием, силицирование

Полученная керамика, в зависимости от вводимой связки, характеризуется типовыми свойствами, изученными ранее, согласно таблице 3.9 по предыдущему разделу.

4.3 Высокотемпературные испытания керамических материалов на основе карбида кремния

Ранее в разделе 3.1 было показано, что для высокотемпературных изделий (в том числе центробежных) одним из наиболее значимых разрушающих параметров являются изгибные нагрузки, которые необходимо учитывать при обосновании выбора керамического материала.

Другим важным параметром может быть предел прочности при растяжении, но для керамических материалов данный параметр не определяется, так как керамика не подвержена текучести и обладает длительной прочностью. В то время как для металлов данный параметр является информативным.

На сегодняшний день существует единственный европейский стандарт ISO 17565 [154], разработанный в Швейцарии, регламентирующий методику проведения высокотемпературных прочностных испытаний керамических материалов на изгиб с ограничением температурного режима до 1200 °С.

Однако в Российской Федерации нет нормативных документов на испытания подобного рода, а также и при более высоких температурах, что затрудняет получение достоверных сравнительных данных при осуществлении высокотемпературной диагностики керамик. Рационально использовать стандартные методики с применением высокотемпературной камеры и измерителя нагрузки, с установкой прямоугольных образцов минимального сечения (что приводит к малой нагрузке разрушения при трехточечном изгибе и снижает рычаг нагрузки).

Диссертантом, совместно со специалистами кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, впервые внедрена в учебно-образовательный процесс отечественная методика высокотемпературных испытаний керамических материалов на изгиб при температурах до 1400 °С в защитной среде с использованием модернизированной испытательной установки с устройством нагружения (Приложение Б), согласно п.2.2.5 диссертационного исследования.

На рисунке 4.9 продемонстрированы результаты прочностных испытаний карбидокремниевых керамик при изгибе на воздухе (в окислительной среде) на различных температурных точках. Экспериментально определено, что с повышением температуры прочность литых и прессованных керамик стремительно возрастает. Этот интересный факт можно объяснить образованием пленки диоксида кремния на частицах карбида кремния при его окислении, рисунок 4.10. Согласно литературным данным [155], окисление карбида кремния на воздухе начинается от 600 °С и выше, но при 1000 °С процесс протекает более интенсивно. Пленка диоксида кремния обладает высокой вязкостью, заполняет остаточную пористость материала, образует барьер для дальнейшего окисления частиц за счет замедления диффузии кислорода, и повышает прочность их сцепления. Однако при температуре выше 1200 °С в керамике наблюдается выраженная тенденция к падению прочности, что можно связать с охрупчиванием и появлением пластичности остаточного «непросилицированного» кремния, в результате чего в объеме материала формируются и развиваются концентраторы напряжений, аналогично пористому пространству.

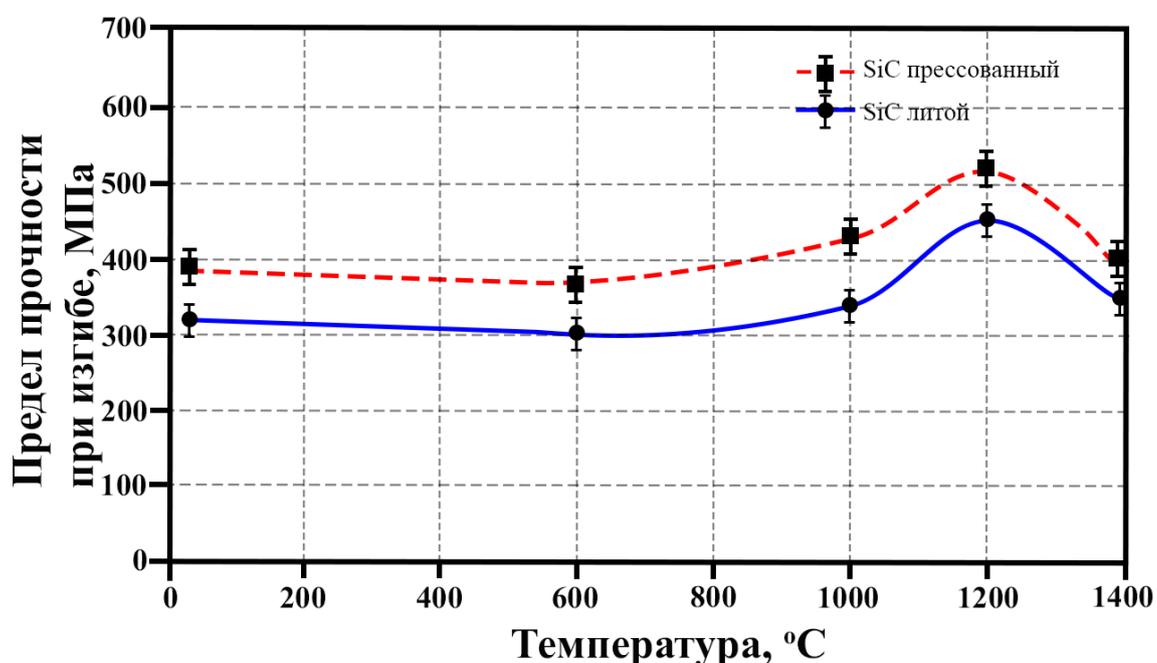


Рисунок 4.9 – Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик на воздухе

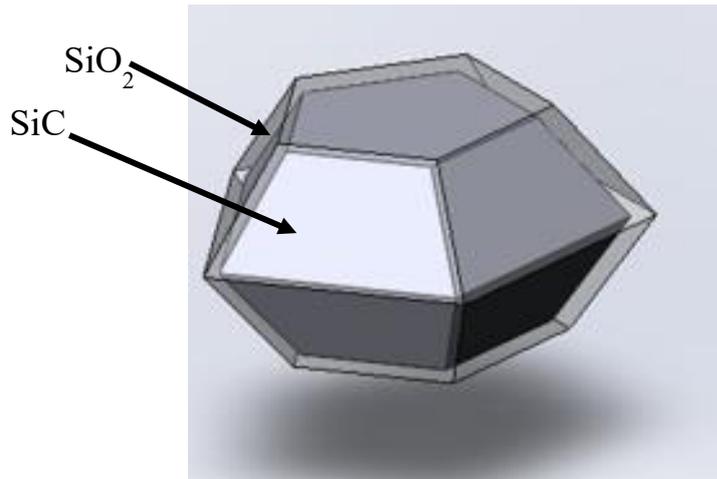


Рисунок 4.10 – Окисленная частица карбида кремния

На рисунке 4.11 продемонстрированы результаты прочностных испытаний керамик при изгибе в вакууме (в защитной среде) на различных температурных точках. Результаты значительно отличаются от испытаний на воздухе. Прочность керамик падает и по достижении 1400 °С принимает значения менее 100 МПа, что становится критичным для использования в центробежных жаропрочных конструкциях.

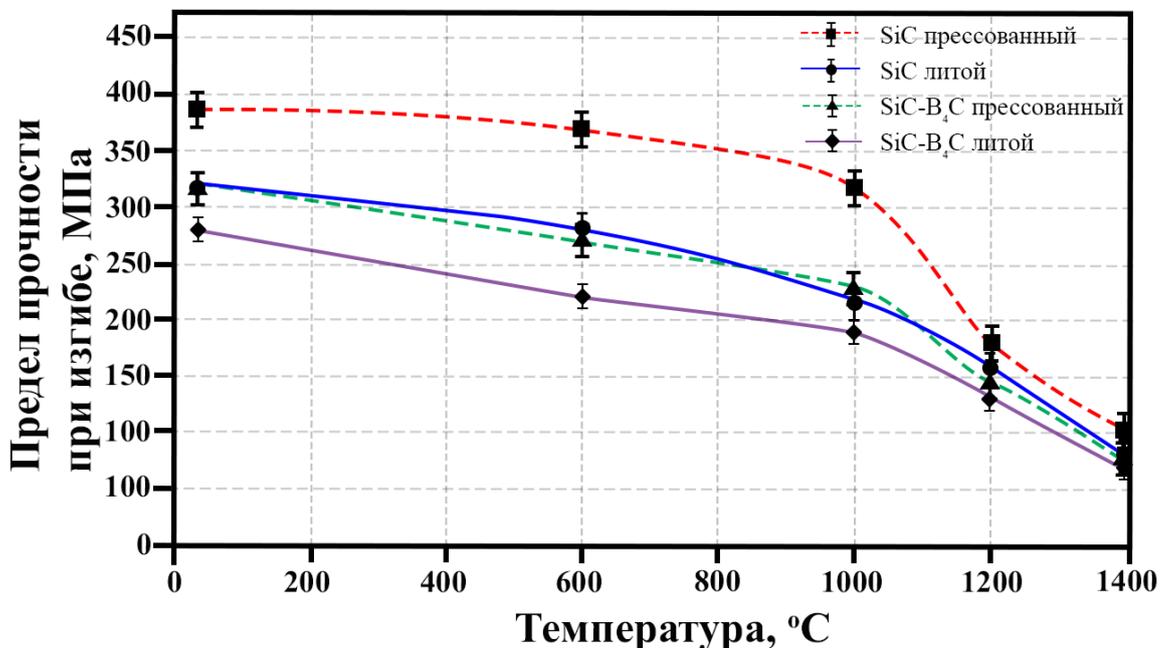


Рисунок 4.11 – Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик в защитной среде

Таким образом, разработанные керамические материалы для специальных изделий машиностроения сложной геометрии способны эффективно эксплуатироваться под нагрузкой на изгиб в условиях температур до 1200 °С в защитной среде (вакуум или аргон) и до 1400 °С в окислительной среде (на воздухе), что выгодно отличает их от металлов, сталей и интерметаллидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе расчета напряженно-деформированного состояния произвольных моделей изделий, работающих в высокотемпературной среде с имитацией приложенной нагрузки, показано, что возникающие критические напряжения эквивалентны пределу прочности на изгиб. Приведены числовые характеристики высокотемпературных нагрузок, применительно к геометрии изделий, сделан вывод о перспективах применения легких конструкционных керамик, в качестве альтернативы пластичным металлам.

2. Экспериментально путем подбора дисперсного состава шихты в работе получены высокоплотные керамические материалы ($\rho = 3,11 \text{ г/см}^3$) из карбида кремния реакционным спеканием (силицированием). Максимальными механическими свойствами ($E_{упр} = 405 \pm 10 \text{ ГПа}$; $\sigma_{изг} = 398 \pm 10 \text{ МПа}$; $\sigma_{сж} = 1880 \pm 20 \text{ МПа}$) из выборки экспериментальных образцов обладает керамика с содержанием порошка карбида кремния фракцией 35 – 45 мкм – 70 мас. %, фракцией 3 – 7 мкм – 30 мас. %.

3. С применением расчетного метода и экспериментальных данных показано изменение прочностных характеристик карбидокремниевой керамики, полученной из смеси керамических порошков выборки крупной/мелкой фракции, в зависимости от содержания углеродного компонента в прессованной заготовке. Определено, что при увеличении содержания углерода в прессованной заготовке (до 15 мас. %) прочность керамического материала (параметр $\sigma_{изг}$) незначительно повышается. Однако при введении избытка углерода прочность материала падает.

4. Исследован комплекс механических свойств карбидокремниевых материалов в зависимости от содержания крупных армирующих волокон. Установлено, что прочность на изгиб, твердость и модуль упругости снижаются по мере увеличения содержания волокон в керамическом материале, что обусловлено возрастанием пористости композита. Однако трещиностойкость керамики возрастает до $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при увеличении содержания волокон до 12 об. %, а затем снижается.

5. Экспериментально получен и исследован композиционный материал на основе SiC -B₄C с разным количественным содержанием исходного углерода методом

реакционного спекания (пропитка жидким кремнием пористой заготовки состава SiC-B₄C-C). Определен фазовый состав спеченного материала. Показано образование в материале соединений состава Si-B-C (твердого раствора кремния в карбиде бора) и силицид бора SiB₆ в процессе спекания. Анализ микроструктуры спеченных материалов показал, что более активно карбид бора растворяется в кремниевом расплаве при отсутствии исходного углерода. Карбид бора, в данном случае выступает источником углерода для синтеза карбида кремния, освободившийся бор, вероятнее всего, образует силицид бора. Сделан вывод, что модифицирование керамики SiC-B₄C углеродом оказывает существенное влияние на микроструктуру и физико-механические характеристики керамических материалов, полученных реакционным спеканием.

6. Впервые на основе метода горячего шликерного литья керамических композиционных порошков SiC-B₄C, плакированных углеродом, на органической выжигаемой связке под давлением с последующим реакционным спеканием, получены облегченные керамические материалы ($\rho = 2,72 \text{ г/см}^3$), обладающие однородным структурным распределением, низкой пористостью, высокими прочностными характеристиками ($E_{\text{упр}} = 310 \pm 10 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{изг}} = 280 \pm 10 \text{ МПа}$), что подтверждается экспериментальными исследованиями с применением расчетной методики анализа.

7. Разработан перспективный способ получения изделий сложной геометрии из жаропрочного керамического материала на основе карбида кремния. Согласно представленному решению, предлагается проводить механическую обработку подготовленных керамических заготовок-прототипов на избыточной или полимеризованной органической связке до проведения реакционного спекания.

8. Разработан перспективный способ получения изделий сложной геометрии с тонкими лопастными элементами толщиной не более 1 мм из жаропрочного керамического материала на основе карбида кремния. Согласно представленному решению, впервые предлагается осуществлять реакционное спекание подготовленных керамических заготовок-прототипов,

модифицированных углеродом, полученных горячим шликерным литьем под давлением в водорастворимые аддитивные формы заданных размеров.

9. Практические результаты высокотемпературных испытаний карбидокремниевых керамических материалов (в том числе модифицированных) показывают перспективы их использования в жаропрочных конструкционных изделиях (в том числе сложной геометрии), способных работать под нагрузкой на изгиб в условиях температур до 1200 °С в защитной среде и до 1400 °С в окислительной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей / Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение, № 2, 2011. С. 38–52.
2. Boyce, M.P. Gulf Professional Publishing. Gas Turbine Engineering Handbook / Boyce M.P. // Second Edition. Gulf Professional Publishing, 2002. 799 P.
3. Salwan, G. K. Comparison and selection of suitable materials applicable for gas turbine blades / Salwan G. K., Subbarao R., Mondal S. // Materials Today: Proceedings, No. 46, 2021. P. 8864–8870. DOI:10.1016/j.matpr.2021.05.003
4. Błachnio, J. Increased temperature impact on durability of gas turbine blades/ Błachnio J., Bogdan M., Zasada D. // Eksploatacja i niezawodność – Maintenance and Reliability, Vol. 19, No. 1, 2017. P. 48–53. DOI:10.17531/ein.2017.1.7
5. Bojar, Z. Changes of microstructure of blades made of ŁK-4 alloy during long-term operation of aircraft turbine engine/ Bojar Z. // Military University of Technology Bulletin, No. 12, 1988. P. 51–64.
6. Versnyder, F. I. The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification/ Versnyder F. I., Shank M. E. // Materials Science and Engineering, Vol. 6, No. 4, 1970. P. 213–247. DOI:10.1016/0025-5416(70)90050-9
7. Long, H. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys — A review / Long H., Mao S., Liu Y. [et al] // Journal of Alloys and Compounds, Vol. 743, 2018. P. 203–220. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.01.224
8. Padture, N. P. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications / Padture N. P., Gell Maurice, Jordan Eric H // Science, Vol. 296, No. 5566, 2002. P. 280–284.
9. Bose, S., Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney / Bose S., DeMasi-Marcin J. // Journal of Thermal Spray Technology, No. 6, 1997. pp. 99–104. DOI:10.1007/BF02646318
10. Rajeevalochanam, P. Mechanical Design and Analysis of Ceramic Stator Blades for Gas Turbine Stage / Rajeevalochanam P., Ganesh Banda B. V. // Materials

Today: Proceedings, Vol. 4, No. 8, 2017. pp. 8613–8623.
DOI:10.1016/j.matpr.2017.07.209

11. Nageswara Rao M. Materials for Gas Turbines – An Overview/ Nageswara Rao M. // In: Advances in Gas Turbine Technology. InTech, 2011. pp. 293–314.
DOI:10.5772/20730

12. Brady, M. P. The development of alumina-forming austenitic stainless steels for high-temperature structural use / Brady, M. P.; Yamamoto, Y.; Santella, M. L.; Maziasz, P. J. [et al]. // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Societ, Vol. 60, No. 7, 2008. pp. 12–18. DOI:10.1007/s11837-008-0083-2.

13. Alven, D.A. Refractory- and Precious Metal- Based Superalloys / Alven, D.A // JOM, Vol. 56, No. 9, 2004. P. 27.

14. Yamabe-Mittarai, Y. Platinum-Group-Metals-Based Intermetallics as HighTemperature Structural Materials / Yamabe-Mittarai, Y. // JOM, Vol. 56, No. 9, 2004.

15. Heilmeier, M. Metallic Materials for Structural Applications Beyond Nickel-based Superalloys / Heilmeier M., Krüger M., Saage H., Rösler J.// JOM, Vol. 61, No. 7, 2009. pp. 61–67.

16. Сударев, А.В. Аддитивное изготовление керамических газотурбинных двигателей с встроенным электрогенератором / Сударев А.В., Конаков В.Г. // Аддитивные технологии. 2018. № 2. С. 42–44.

17. Зленко, М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. // Пособие для инженеров. – М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с.

18. Yan, J.W. Mechanism for material removal in diamond turning of reaction-bonded silicon carbide / Yan J.W., Zhang Z.Y., Kuriyagawa T. // International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2009. № 49(5). P. 366–374.

19. David, L. Bourell Perspectives on Additive Manufacturing / David L. Bourell // Annual Review of Materials Research. 2016. vol. 46 pp. 1–18.

20. Sames, W.J. The Metallurgy and Processing Science of Metal Additive Manufacturing / Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S. // International Materials Reviews. 2016. vol. 61. no. 5. P. 315–360.
21. Моргунов, Ю. А., Аддитивные технологии для авиакосмической техники/ Моргунов Ю. А., Саушкин Б. П. // Аддитивные технологии. 2016. №1. С. 30–38.
22. Кузнецов, П.А. Аддитивные технологии на базе металлических порошковых материалов для российской промышленности / Кузнецов П.А., Васильева О.В., Теленков А.И., Савин В.И., Бобырь В.В.// Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 2. С. 4–10.
23. Дресвянников, В.А. Классификация аддитивных технологий и анализ направлений их экономического использования / Дресвянников В.А., Страхов Е.П. // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2018. № 2. С. 16–28.
24. Раевский, Е.В. Лазерные аддитивные технологии: перспективы применения / Раевский Е.В., Цыганцова А.Л. // Аддитивные технологии. 2016. №1. С. 10–12.
25. ИТС 4–2015. Производство керамических изделий. М. : Бюро НДТ, 2015. 222 с.
26. Петров, И.М. Основные тенденции российского рынка металлических порошков для аддитивных технологий / Петров И.М. // Аддитивные технологии. 2019. № 1. С. 24–26.
27. Хасанов, О.Л. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.А. Качаев – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2009. 102 с.
28. Пат. 88592 Российская Федерация, МПК В22F 3/16. Устройство выравнивания слоев порошков для спекания деталей технологией послойного синтеза / Рыцев С.Б., Филиппов Е.И., Тимофеев А.И.; заявл. 27.08.09; опубл. 20.11.09.

29. Толкачева, А. С. Технология керамики для материалов электронной промышленности: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.
30. Tian, X. Rapid Prototyping of porcelain products by layer-wise slurry deposition (LSD) and direct laser sintering / Tian X., D. Li, Heinrich J. G. // *Rapid Prototyping Journal*, 2012. vol. 18. no. 5, P. 362–373.
31. Muhler, T Slurry-based Additive Manufacturing of Ceramics / T. Muhler, J. Heinrich, C. M. Gomes, J. Gunster // *International Journal of Applied Ceramics Technology* 2013. vol. 12. no. 1, P. 1–8.
32. Pat. 5174943A US, Method For Production Of Three-dimensional Objects By Stereolithography /Hull Ch. W.; 1992.
33. Пат. 2711324 С1 Российская Федерация, МПК В22С 9/02 В22F 3/105 В22F 7/00. Способ изготовления керамических форм сложной геометрии из порошковых систем / Неткачев А.Г., Бычковский Д.Н., Лопота А.В.; заявл. 18.11.18; опубл.16.01.20.
34. Ebert, J. Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia / Ebert J., Özkol, E., Zeichner, A., Uibel, K. [et al] //, *J. Dent. Res.*, 88, [7], 673 – 676, (2009).
35. Патент РФ Ru 2535704 С1 Способ трехмерной печати огнеупорных изделий / Аксельрод Л.М., Турчин М.Ю., Минниханов И.Н. // от 20.12.2014.
36. Питерсков, П. Исследование влияния режимов 3D-печати керамикой и синтеризации на процесс усадки тонкостенных деталей / Питерсков П., Ережеп Д., Грибовский А.А. // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2020. Т.1. № 1. С. 52–57. DOI: 10.17586/2226-1494-2020-20-1-52-57
37. Dongdong, Gu. Selective Laser Melting of in-situ TiC/Ti5Si3 composites with novel reinforcement architecture and elevated performance / Dongdong Gu, Y.C. Hagedorn, W. Meiners, K. Wissenbach [et al] // *Surface & Coatings Technology*. 2011. vol. 205. no. 10. P. 3285–3292.
38. Wilkes, J. Rapid Manufacturing of Ceramic Parts by Selective Laser Melting / J. Wilkes, Y.C. Hagedorn, S. Ocylok, W. Meiners [et al] // *Advanced Processing and*

Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials, Part III, Ceramic Engineering and Science Proceedings. vol. 31. no. 8. P. 137–148.

39. Soudarev, A.V. Novel Shrinkage-Free Structural Ceramic Materials for Gas Turbine Applications / Soudarev A.V., Konakov V.G., Morozov N.F., Ovidko I.A. [et al] // Proceedings of GT2008. 2008 ASME Turbo Expo Power for Land, Sea & Air. Berlin. 2008. GT2008-50549, P. 257–262.

40. Sudarev A.V., Molchanov A.S., Surjaninov A.A., Konakov V.G. In: Proc. III Int. Conference Engines for Aircrafts in XXI century (TSIAM, Moscow, 2010). p. 393. In Russian.

41. Timonen, J. Structure of a ceramic material developed by laser prototyping techniques / Timonen J., Myllys M., Konakov V. G., Soudarev A. V. [et al]// Reviews on Advanced Materials Science. 2011. vol. 29. no. 2. P. 175–179.

42. Гнесин, Г. Г. Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. // Киев : Техника, 1987. — 152 с.

43. Гнесин, Г. Г. Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин.// М. : Металлургия, 1977. — 216 с.

44. Рахаман, М.Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание: учебное пособие / М.Н. Рахаман, [пер. с англ.]; под ред. В.Н. Чувильдеева, М.С. Болдина, Д.А. Пермина // Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 741 с.

45. Шевченко, А.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / Шевченко А.В., Рубан Ф.К., Дудник Е.В. // Огнеупоры и техническая керамика, 2000. – №9. – С. 2–8.

46. Матренин, С.В. Техническая керамика / Матренин С.В., Слосман А.И. // Учеб. Пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.

47. Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З.Г.Бикбаева // Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.

48. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических материалов / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский // М.: Металлургия, 1983. – 176 с.

49. Перевислов, С.Н. Влияние дисперсного состава SiC на физико-механические свойства реакционно-спеченного карбида кремния / Перевислов, С.Н., Марков, М.А., Красиков, А.В., Быкова, А.Д. // Новые огнеупоры, 2020. – № 4. – с. 4145.
50. Дятлова, Е.М. Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч. 1: тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой функциональной и строительной керамики» / Е. М. Дятлова, Ю. А. Климош // Минск: БГТУ, 2014. 224 с.
51. Грибовский, П. О. Горячее литье керамических изделий / П. О. Грибовский // М.: Госэнергоиздат, 1961. – 400 с.
52. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский // М.: Metallurgia, 1977. – 173 с.
53. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин // М.: Наука., 1984. – 312 с.
54. Гаршин, А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов // М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
55. Макаров, Н.А. Физическая химия спекания. Учеб. Пособие / Н.А. Макаров, Д.В. Харитонов, Д.О. Лемешев // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 189 с.
56. Helbig, J. Grundzüge der Keramik; Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I / J. Helbig, U. Schönholzer // Professur für nichtmetallische Werkstoffe ETH Zürich. – 2001. – P. 37–43.
57. Kriegesmann, J. Sintering phenomena in silicon carbide / J. Kriegesmann // Powder Metallurgy International. – 1986. – V. 18. – P. 341–343.
58. Kriegesmann, J. Processing Phenomena for Recrystallized Silicon Carbide / J. Kriegesmann // Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics. – 1992. – P. 176–188.

59. Alliegro, R.A. Processing and fabrication of non-hotpressed SiC, in *Ceramics for High Performance Applications* / R.A. Alliegro, J.J. Burke // Columbus, OH.: «Metals and Ceramics Inf. Center», 1974. – P. 253–263.
60. Kriegesmann, J. Competing sintering mechanisms in silicon carbide / J. Kriegesmann // *Interceram*. 1988. – V. 37. – № 2. – P. 27–30.
61. Власова, М.В. Влияние исходного состояния компонентов синтеза в реакции карботермического восстановления кремнезема на структуру частиц карбида кремния. Ч. I. Система аэросилсахароза / М.В. Власова, Л.Т. Домасевич, Н.Г. Каказей и др. // *Порошковая металлургия*, 1993. – №4. – С. 64–74.
62. Chakrabarti, O.P. Influence of free silicon content on the microhardness of RBSiC / O.P. Chakrabarti, P.K. Das, J. Mukerji // *Ceram. Forum Int*, 1997. – V. 74. – № 2. – P. 98–101.
63. Федорук, Р.М. Исследования влияния добавок графита и удельной поверхности кремния на теплопроводность и другие свойства реакционносвязанных карбидкремниевых изделий / Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина, Е.В. Полтарак и др. // *Сборник научных трудов*. 2004. Т. 104. С. 31–38.
64. Kim, H.W. Effect of oxidation on the room-temperature flexural strength of reaction-bonded silicon carbides / H.W. Kim, H.E. Kim, H. Song, J. Ha // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999. – V. 82. – №6. – P. 1601–1604.
65. Huang, Q–W. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400°C / Q–W. Huang, L–H. Zhu // *Mater. Lett.*, 2005. – V. 59. – № 14–15. – P. 1732–1735.
66. Lu, Zh. Microstructure, porosity and resistivity in reaction-bonded silicon carbide / Zh. Lu, L. Ziong, J. Gao, Zh. Jin // *Xi'an jiaotong daxue xuebao*, 1999. – V. 33. – №4. – P. 48–51.
67. Sangsuwan, P. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan, J.A. Orejas, J.E. Gatica, S.N. Tewari [et al] // *Industrial & engineering chemistry research*, 2001. – V. 40. – № 23. – P. 5191–5198.

68. Wang, Y–X. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y–X. Wang, Sh–H. Tan, D–L. Jiang // *Ceramics international*, 2004. – V. 30. – № 3. – P. 435–439.

69. Scafe, E. Mechanical behavior of silicon-silicon carbide composites / E. Scafe, G. Giunta, L. Fabbri, L. Direse ets. // *Journal of the European Ceramic Society*, 1996. – V. 16. – № 7. – P. 703–713.

70. Дьячкова, Л.Н. К вопросу о получении карбидокремниевых материалов методом реакционного спекания / Л.Н. Дьячкова, Е.В. Звонарев, В.М. Шелехина, М.А. Исупов // *Инженерно–физический журнал*, 1997. – Т. 70. – № 2. – С. 260–263.

71. Параносенков, В.П. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В.П. Параносенков, А.А. Чикина, М.А. Андреев // *Огнеупоры и техническая керамика*, 2006. – № 7. – С. 37–40.

72. Параносенков, В.П. Самосвязанный карбид кремния ОТМ–923 / В.П. Параносенков, А.А. Чикина, И.Л. Шкарупа // *Огнеупоры и Техническая Керамика*, 2004. – № 2. – С. 23–25.

73. Гаршин, А.П. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства. / А.П. Гаршин, С.Г. Чулкин // СПб.: Изд. Политехнического ун-та, 2006. – 84 с.

74. Гаршин, А.П. Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния / А.П. Гаршин, Ю.Н. Вильк // *Огнеупоры и техническая керамика*, 1996. – №8. – С. 2–8.

75. Перевислов, С.Н. Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Сергей Николаевич Перевислов // Санкт-Петербургский

государственный технологический институт (технический университет) – СПб, 2017. – 346 с.

76. Перевислов, С. Н. Жидкофазноспеченый карбид кремния: спекание, структура, механические свойства / Перевислов С. Н., Несмелов Д. Д. // Огнеупоры и техническая керамика, 2014. – №. 4-5. – С. 3–13.

77. Nadeau, J. S. Very high pressure hot pressing of silicon carbide / Nadeau J. S. // Am. Ceram. Soc. Bull, 1973. – Vol. 52. – P. 170–174.

78. Rahaman, M.N., Ceramic processing and sintering / M.N. Rahaman // 1st ed. N.Y.: New York– Basel: Marcel Dekker Inc., 1995. – P. 389–392.

79. Андрианов, Н. Т. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. И. Я. Гузмана // М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012. – 226 с.

80. Карелин, В. А. Исследование влияния механической активации сырья на свойства синтезируемого высокочистого карбида кремния / Карелин В. А., Андриец С. П., Юферова А. П. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2005. – Т. 308. – №. 6. – С. 104–108.

81. Войценья, В.С. Перспективы использования SiC/SiC-композитов в термоядерных реакторах (по анализу международных баз данных INIS, MSCl, INSPEC) / Войценья В.С., Шепелев А.Г., Пономаренко Т.А. // Вопросы атомной науки и техники. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2007. – С. 160–163.

82. Kriegesmann, J. Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics / Kriegesmann J. // Comprehensive Hard Materials, 2014. – P. 89–175.

83. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Гегузин Я. Е. // Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1967. – 173 с.

84. Филонов, К. Н. Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / Филонов К. Н., Курлов В. Н., Классен Н. В., Самойлов В. М. и др. // Известия Российской академии наук. Серия физическая, 2009. – Vol. 73. – N. 10. – P. 1460–1462.

85. Prochazka, S. Sintering of silicon carbide / S. Prochazka, J.J. Burke // Ceramics for high performance applications, 1974. – P. 239–252.

86. Coppola, J.A. Substitution of ceramics for ductile materials in design / J.A. Coppola, G.H. McMurty // National Symposium on Ceramics in the Service of Man.: Washington D.C.: Carnegie Institution., 1976. – P. 73–79.
87. Vaßen, R. Densification of ultrafine SiC powders / R. Vaßen, A. Kaiser, J. Förster, H.P. Buchkremer, D. Stöver // Journal of materials science, 1996. – V. 31. – №. 14. – С. 3623–3637.
88. Förster, H.P. Buchkremer, D. Stöver // Journal of materials science, 1996. – V. 31. – №. 14. – С. 3623-3637.
89. Morrell, R. Handbook of properties of technical and engineering ceramics / R. Morrell // Hmsco: London, UK, 1987. – 357 p.
90. Prochazka, S. Special Ceramics / S. Prochazka // Stoke-on-Trent England: British Ceramic Research Association, 1975. – P. 171–182.
91. Pat. 4080415 US, Method of producing high density silicon carbide product. / J.A. Coppola, R.H. Smoak.; заявл: 743,448, 22.11.1976, опубл.: 21.3.1978 –3 с.
92. Dijen, F.K. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide / Dijen F.K., Mayer E. // J. Eur. Ceram. Soc., 1996. – N. 16. – P. 413–420.
93. Казармшиков, И.Т. Производство металлических конструкционных материалов / Казармшиков И.Т. //Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 247 с.
94. Mohr, A. Untersuchungen zur minimierung der additivgehalte fur die drucklose sinterung von α -SiC : дис. – Diplomarbeit, Institut fur Keramik im Maschinenbau, Universitaet Karlsruhe, 1989. – 213 p.
95. Suzuki, K. Pressureless sintering of SiC with addition of Al₂O₃, in SiC Ceramics, vol. 2 / K. Suzuki, S. Somiya, Y. Inomata // London: Elsevier, 1991. – P. 163–182.
96. Sigl, L.S. Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide / L.S. Sigl, H.J. Kleebe // J. Am. Ceram. Soc., 1993. – V.76. – P. 773–776.
97. Mulla, M.A. Low-temperature pressureless sintering of β -SiC with aluminium oxide and yttrium oxide additives / M.A. Mulla, Krstic V.D. // J. Am. Ceram. Soc. Bull., 1991. – V. 70. – №. 3. – P. 439–443.

98. Briggs, J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs // Enceram. Menith Wood. UK, Worcester, 2011. – 331 p.
99. DE Patent № 2751851 Pressureless sintering beryllium containing SiC powder composition / Smoak, R. H // 1977.
100. Перевислов, С.Н. Горячепрессованные керамические материалы системы SiC–YAG / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович // Неорганические материалы, 2017. – Т. 53. – №. 2. – С. 206–211.
101. Vasilos, T.; Spriggs, R. M. Prog. Ceram. Sci., 1966. – Vol. 4. – P. 95.
102. Chen, D. Role of the grain-boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B and C / D. Chen, M.E. Sixta, X.F. Zhang, L.C. De Jonghe, и др. // Acta Materialia, 2000. – V. 48. – P. 4599–4608.
103. Kim, Y–W. Microstructural development of liquid-phase-sintered silicon carbide during annealing with uniaxial pressure / Y–W. Kim, S–G. Lee, M. Mitomo // J. Eur. Ceram. Soc., 2002. – V. 22. – № 7. – P. 1031–1037.
104. Zhan, G–D. Microstructural Control for Strengthening of Silicon Carbide Ceramics / G–D. Zhan, M. Mitomo, Y–W. Kim // J. Am. Ceram. Soc., 1999. – V. 82. – №. 10. – P. 2924–2926.
105. Kim, Y–W. Effect of initial particle size on microstructure of liquid-phase sintered silicon carbide / Y–W. Kim, J–Y. Kim, S–H. Rhee, D–Y. Kim // J. Eur. Ceram. Soc., 2000. – V. 20. – P. 945–949.
106. Sciti, D. Effect of annealing treatments on microstructure and mechanical properties of liquid-phase sintered silicon carbide / D, Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi // J. Eur. Ceram. Soc., 2001. – V. 21. – P. 621–632.
107. Cheong, D.I. Effects of isothermal annealing on the microstructure and mechanical properties of SiC ceramics hot-pressed with Y₂O₃ and Al₂O₃ additions / D.I. Cheong, J. Kim, S–J. L. Kang // J. Eur. Ceram. Soc., 2002. – V. 22. – P. 1321–1327.
108. Фролова, М.Г. Композиционная керамика на основе карбида кремния, армированная волокнами карбида кремния: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»: диссертация на

соискание ученой степени кандидата технических наук / Марианна Геннадьевна Фролова // Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) – Москва, 2021. – 140 с.

109. Watson, G. K. Effect of hot isostatic pressing on the properties of sintered alpha silicon carbide / Watson G. K., Moore T. J., Millard M. L. // American Ceramic Society Bulletin, 1985. – Vol. 64.

110. Grosa, J.R. Sintering of Nanocrystalline Powders / Grosa J.R. // International Journal of Powder Metallurgy, 1999. – V. 35. – N. 7. – P. 59–66.

111. Янагида, Х. Тонкая техническая керамика / Янагида Х. // Пер. с япон. М.: Металлургия, 1986. – 279 с.

112. Bhaduri, S.B. Recent Developments in Ceramic Nanocomposites / Bhaduri S.B. // Journal of Metals, 1998. – P. 44–51.

113. Tokita, M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization / Tokita M. // Ceramics, 2021. – Vol. 4. – N. 2. – P. 160–198.

114. Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / Omori M. // Materials Science and Engineering: A, 2000. – Vol. 287. – N. 2. – P. 183-188.

115. Zhang, Z. H. The sintering mechanism in spark plasma sintering—proof of the occurrence of spark discharge / Zhang Z. H. // Scripta materialia, 2014. – Vol. 81. – P. 56–59.

116. Hulbert, D. M. The absence of plasma in “spark plasma sintering” / Hulbert D. M. // Journal of Applied Physics, 2008. – Vol. 104. – N. 3. – P. 033305.

117. Анненков, Ю. М. Физическая модель искрового плазменного спекания керамики / Анненков Ю. М., Акарачкин С. А., Ивашутенко А. С. // Бутлеровские сообщения, 2012. – Т. 31. – №. 9. – С. 130-137.

118. Токкита, М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) / Токкита М. // Российские нанотехнологии, 2015. – Т. 10. – №. 3–4. – С. 80–85.

119. Gutierrez-Mora, F. Influence of microstructure and crystallographic phases on the tribological properties of SiC obtained by spark plasma sintering / Gutierrez-Mora, F., Lara, A., Munoz, A., Dominguez-Rodriguez, A. [et al] //Wear, 2014. – Vol. 309. – N. 1-2. – P. 29-34.

120. Riedel, R. Handbook of ceramic hard materials / R. Riedel // 1st ed. Weinheim: Wiley–VCH, 2000. – V. 2. – P. 683–748.

121. Беляков, А.Н. Современные материалы и их применение при конструировании высокотемпературных изделий для специального машиностроения/ Беляков А.Н., Марков М.А., Дюскина Д.А., Быкова А.Д. и др. // Новые огнеупоры. – 2023. – № 5. – С. 69–79.

122. Гаршин, А.П. – Структура и свойства конструкционных износостойких материалов на основе карбида кремния, полученных методом реакционного спекания: Диссертация на соискание ученой степени д.т.н. – СПб.: Изд. Политехнического ун-та, 2000. – 267 с.

123. Гнесин, Г.Г. Карбидкремниевые материалы / Гнесин Г.Г. // М.: Metallurgy, 1977. 216 с.

124. Markov, M.A. Principle of creating functional aluminum coatings reinforced with ceramic particles/ Markov M.A., Gerashchenkov D.A., Kravchenko I.N., Zhukov I.A., Bykova A.D., Gerashchenkova E.Yu., Belyakov A.N., Kuznetsov Yu.A.// Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2022. – № 13. – P. 1725–1728.

125. Markov, M.A. Development of novel ceramic construction materials based on silicon carbide for products of complex geometry / Markov M.A., Krasikov A.V., Bykova A.D., Belyakov A.N., Kravchenko I.N., Erofeev M.N.// Journal of Machinery Manufacture and Reliability. – 2021. – V. 50. – № 2. – P. 158–163.

126. Гаршин, А.П. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства. / А.П. Гаршин, С.Г. Чулкин // СПб.: Изд. Политехнического ун-та. 2006. – 84 с.

127. Пат. 2751459 Российская Федерация, МПК G01N 29/14. Способ оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением метода

акустической эмиссии / Фадин Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н., Герашенков Д.А.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 02.11.20; опубл.14.07.21.

128. Nesselov, D.D. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D.D. Nesselov, S.N. Perevislov // *Glass and Ceramics*. – 2015. – V. 71, № 9–10. – P. 313–319.

129. Perevislov, S. N. High density boron carbide ceramics / Perevislov S. N., Shcherbak P. V., Tomkovich M. V. // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2018. – Т. 59. – №. 1. – С. 32–36.

130. Perevislov, S. N. Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / Perevislov S. N., Shcherbak V., Tomkovich M. V // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2018. – Т. 59. – №. 2. – С. 179–183.

131. Rosa Maria da Rocha, Pressureless Sintering of B₄C-SiC Composites for Armor Applications / Rosa Maria da Rocha, Francisco C. L. de Melo // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 30 (5), 2010, pp. 113 – 119.

132. Пат. 2739774 Российская Федерация, МПК С04В 35/573. Способ получения конструкционного керамического материала на основе карбида кремния для изделий сложной геометрии / Марков М.А., Красиков А.В., Кузнецов П.А., Быкова А.Д., Хроменков М.В., Самоделкин Е.А.; заявитель и патентообладатель НИЦ "Курчатовский институт" - ЦНИИ КМ "Прометей"; заявл. 03.04.20; опубл.28.12.20.

133. *Handbook of Ceramic Composites* (ed. Bansal N.P.). Kluwer Academic Publishers, 2005. P. 554.

134. Yang, Z. J. *Eur. J. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 4. P. 869.

135. Hayun, S. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M.P. Dariel, N. Frage // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. V. 30, №. 4. P. 1007–1014.

136. Dariel, M.P. Reaction bonded boron carbide: recent developments / M.P. Dariel, N. Frage // *Advances in Applied Ceramics*. 2012. V. 111, №. 5–6. P. 301–310.

137. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Косолапова Т.Я. // М.: Металлургия, 1985.

138. Беляков, А.Н. Исследование реакционно-спеченных материалов В4С-SiC, полученных методом горячего шликерного литья / Беляков А.Н., Марков М.А., Чекуряев А.Н., Дюскина Д.А. и др. // Физика и химия стекла. – 2023. – Т. 49. – № 3. – С. 346–356.

139. Беляков, А.Н. Исследование структуры и физико-механических характеристик реакционно-спеченных материалов В4С-SiC / Беляков А. Н., Марков М. А., Перевислов С.Н., Дюскина Д.А. и др. // Новые огнеупоры. – 2023. – № 2. – С. 29–33.

140. Федер, Е. Фракталы. Пер. с англ. / Е. Федер. // Москва: Мир. 1991. 262 с.

141. Красовский, А.Н. Ближний порядок и фрактальная кластерная структура агрегатов микрочастиц титаната бария в композите на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта / Красовский А.Н., Новиков Д.В., Васина Е.С., Матвейчикова П.В. и др. // Физика твердого тела. 2015. Том 57, вып. 12. С. 2479–2484.

142. Макаренко, К.В. Фрактальный анализ микроструктур графитизированных чугунов / К.В. Макаренко, Д.А. Илюшкин // Вестник Брянского государственного технического университета. 2016. Т.49. № 1. С. 34–43.

143. Чумак, О.В. Энтропии и фракталы в анализе данных / О.В. Чумак. // Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований. 2011. 164 с.

144. Meisel, L.V. Box-counting multifractal analysis / L. V. Meisel, Mark Johnson, P. J. Cote // Phys. Rev. 1992.V. 45. P. 6989.

145. Чекуряев, А.Г. Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы ВаTiO₃-фуллеренол-ЦЭПС / Чекуряев А.Г., Сычев М.М., Мякин С.В. // Физика твердого тела. 2021. Т.63, вып. 6. С. 740–746.

146. Plotnick, R.E. Lacunarity indices as measures of landscape texture / R.E. Plotnick, R.H. Gardner, R.V. O'Neill // Landscape Ecol. 1993. V.8. P. 201–211.

147. Gefen, Y. Geometric implementation of hypercubic lattices with noninteger dimensionality by use of low lacunarity fractal lattices / Y. Gefen, Y. Meir, A. Aharony // *Physical Review Letters*. - 1983. V.50. P. 145–148.

148. Sychoy, M.M. Digital Materials Science: Numerical Characterization of Steel Microstructure / Sychoy M.M., Chekuryaev A.G., Bogdanov S.P., Kuznetsov P.A. // In: Khakhomov, S., Semchenko, I., Demidenko, O., Kovalenko, D. (eds) *Research and Education: Traditions and Innovations. 2022 Lecture Notes in Networks and Systems*. Springer, Singapore. Vol 422.

149. Пат. 4019913 США №, МПК C04B 35/56.

150. Шикунов, С.Л. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния/ С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов // *Журнал технической физики*. – 2017. – Т. 87. – № 12. – С. 1871–1878.

151. Марков, М.А. Перспективные методы получения изделий сложной геометрии из жаростойкого керамического материала на основе карбида кремния/ Марков М.А., Перевислов С.Н., Дюскина Д.А., Беляков А.Н. и др. // *Вестник РГАТА имени П. А. Соловьева*. – 2023. – №2 (65). – С. 47–52.

152. Заявка на патент 2023103215 Российская Федерация. Способ получения конструкционной керамики на основе тугоплавких карбидов для изделий сложной геометрии / Марков, М.А., Перевислов С.Н., Беляков А.Н., Быкова А.Д., Чекурьев А.Г., Каштанов А.Д., Дюскина Д.А.13.02.2023 г.

153. Заявка на патент 2023112697 Российская Федерация. Способ получения конструкционной керамики аддитивной технологией для изделий сложной геометрии / Марков, М. А., Перевислов С.Н., Беляков А.Н., Быкова А. Д., Чекурьев А. Г., Каштанов А.Д., Дюскина Д. А.; заявл. 16.05.2023 г.

154. International standart ISO 16565:2003 (E) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for flexural strength of monolithic ceramics at elevated temperature

155. Hijikata, Y. *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices* / Yasuto Hijikata, Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi // Sadafumi Yoshida. 2012.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Белякова Антона Николаевича
«Жаропрочные керамические материалы на основе карбида кремния
для сложнопрофильных изделий машиностроения»

АО «Композит» подтверждает, что в период с 2022 по 2023 гг. использовало результаты диссертационного исследования Белякова А.Н. для решения производственных задач, непосредственно в рамках выполнения государственного задания при создании рабочего колеса турбины, предназначенного для создания космических аппаратов, работающих на новых принципах генерации энергии, для исследования дальнего космоса.

При участии Белякова А.Н. в качестве ответственного исполнителя проекта, проведены следующие работы:

- обоснование выбора материала, удовлетворяющего по прочностным и структурным характеристикам эксплуатационным требованиям изделия;
- изготовление испытательных образцов керамик;
- изготовление экспериментального макета изделия для осуществления натурных испытаний.

Заместитель генерального директора

АО «Композит»



М.С. Гусаков

Акт

об использовании результатов диссертационной работы

Белякова Антона Николаевича

«Жаропрочные керамические материалы на основе карбида кремния для
сложнопрофильных изделий машиностроения»

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» подтверждает, что использовал результаты диссертационного исследования Белякова А.Н., для решения научно-производственных задач.

В частности, технология силицирования керамик на основе карбида кремния, с совместным применением горячего шликерного литья в аддитивные водорастворимые формы, была применена для изготовления экспериментальных и макетных образцов:

– при разработке специальных керамических изделий машиностроения (составная часть НИР шифр «Элемент»);

– при разработке материалов с трижды периодической поверхностью минимальной энергии (грант Российского научного фонда по соглашению № 21-73-30019).

Заместитель генерального директора
по науке, д.т.н.



А.Д. Каштанов

Утверждаю:

Ректор СПбГТИ (ТУ)

 А.П. Шевчик

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика испытаний керамических образцов на предел прочности при поперечном изгибе при повышенной температуре

Дата введения **2023-05-31****1 Область применения**

Настоящий руководящий документ (РД) распространяется на методику определения предела прочности при изгибе огнеупоров при повышенных температурах в условиях постоянной скорости возрастания напряжения.

Методика распространяется на спеченные керамические и металлокерамические термообработанные изделия, композиты, хаотически армированные рубленым волокном, нитевидными кристаллами или частицами, а также армированные спеченные керамические композиты и устанавливает порядок их испытания на изгиб при нормальной температуре и повышенной температуре до 1400 °С с применением электромеханического способа нагружения. Испытания проводятся в вакууме или среде инертного газа.

Предел прочности при изгибе - максимальное напряжение, которое может выдержать испытуемый образец прямоугольного сечения определенных размеров при трехточечном (четырёхточечном) изгибе.

Температура испытания – температура вблизи средней точки поверхности образца, подвергаемого изгибающей нагрузке.

Образец нагревают до температуры испытания, выдерживают до равномерного распределения температуры, а затем нагружают до разрушения при постоянной скорости увеличения изгибающего механического напряжения на наружной поверхности образца, измеряемого в середине пролета в любой момент времени во время испытания.

При испытании фиксируется прочность образца, за которую принимается наибольшее механическое напряжение, предшествующее разрушению образца известного сечения при испытании на поперечный изгиб.

2 Нормативные ссылки

В настоящем РД использованы ссылки на следующие документы:

- ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности;
- ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание;
- ГОСТ 12.4.010-75 ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия;
- ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляции. Общие требования;
- ГОСТ 17.0.0.01-76. Системы стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Основные положения;
- ГОСТ 166-89. Штангенциркули. Технические условия;
- ГОСТ 6507-90. Микрометры. Технические условия;
- ГОСТ 31040-2002. Изделия огнеупорные. Определение предела прочности при изгибе при повышенных температурах;
- ГОСТ Р 57749-2017. Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре;
- ГОСТ Р 57605-2017. Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при повышенной температуре;
- ГОСТ 28840-90. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования;
- ГОСТ 2405-88. Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напорометры, тагомеры и тягонапорометры. Общие технические условия;
- ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики;
- ГОСТ Р 10157-2016. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия;
- ГОСТ Р 8.585-2001. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования.

3 Общие положения

3.1 Сущность метода заключается в том, что нагретый до заданной температуры образец, свободно лежащий на двух опорах, подвергают трех- или четырехточечному изгибу до разрушения. Нагрузку прилагают перпендикулярно продольной оси образца.

3.2 Для испытаний применяют образцы керамики в виде прямоугольных призм квадратного сечения или стержней с соотношением высота (диаметр)/длина образца – 5/35 мм соответственно. Расстояние между нижними опорами составляет не менее 30 мм (для снятия эффекта проявления сжимающей нагрузки должно выполняться условие – длина опорной базы должна превышать 5 поперечных размеров (высота/ширина или диаметр) образца).

3.3 Машина для испытания должна соответствовать требованиям ГОСТ 28840-90.

3.4 Данная методика разработана с учетом положений и требований по ГОСТ и международных стандартов:

– ГОСТ 31040-2002. Изделия огнеупорные. Определение предела прочности при изгибе при повышенных температурах (ISO 5013:1985);

– ГОСТ Р 57749-2017. Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре (ISO 17138:2014);

– ГОСТ Р 57605-2017. Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при повышенной температуре (ISO 14544:2013).

4 Требования безопасности и охрана природы

4.1 Выполнение измерений предела прочности при поперечном изгибе при повышенной температуре сопровождается воздействием на работающих следующих вредных производственных факторов:

– повышенная концентрация взвешенных мелкодисперсных частиц выхлопных газов вакуумных насосов;

– повышенные температуры рабочей камеры установки, нагревательных элементов и кожухов вакуумных насосов;

- повышенный уровень шума на рабочем месте;
- опасное значение напряжения в электрической цепи.

4.2 При организации и проведении процесса измерения необходимо предусмотреть систему контроля и управления процессом, обеспечивающем защиту работающих, аварийное отключение измерительного и вспомогательного оборудования.

4.3 В лабораторном помещении должна быть оборудована вентиляция согласно ГОСТ 12.4.021.

4.4 Рабочее место для обезжиривания деталей, в случае применения легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), необходимо оснащать местной вытяжной вентиляцией во взрывоопасном исполнении. Количество ЛВЖ на рабочем месте не должно превышать сменной потребности.

4.5 Эксплуатация баллонов с рабочим газом должна соответствовать требованиям «Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

4.6 Подводимые к оборудованию трубы, металлические токоподводы, шланги для электропроводки и подачи рабочего газа, расположенные в местах, где возможны механические повреждения, следует ограждать.

4.7 Производственные помещения должны быть оснащены средствами пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

4.8 Уровень звукового давления (шума) на рабочем месте оператора должен соответствовать ГОСТ 12.1.003.

4.9 При превышении на рабочих местах уровней вредных факторов необходимо применять средства индивидуальной защиты: респираторы типа ШБ-1 «Лепесток» по ГОСТ 12.4.028, наушники противозумные по ГОСТ Р 12.4.208 и защитные очки по ГОСТ 12.4.008.

4.10 К выполнению измерения предела прочности при поперечном изгибе при повышенной температуре допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинский осмотр, аттестацию в квалификационной комиссии, инструктаж по охране труда и стажировку на рабочем месте.

4.11 Лица, обслуживающие установку типа ПРВ-302М, должны иметь II квалификационную группу по электробезопасности, дающую право на обслуживание электрооборудования.

4.12 Работы должны проводиться в соответствии с «Инструкцией по охране труда при работе на установке для испытания на изгиб при высоких температурах» № 877 от 13.10.2021 г.

4.13 В технологической документации должны быть указаны основные и вспомогательные приспособления и инструменты, защитные устройства, а также способы, обеспечивающие безопасное ведение работ.

4.14 При выполнении измерений предела прочности при поперечном изгибе при повышенной температуре необходимо соблюдать меры по охране природы в соответствии с ГОСТ 17.0.0.01.

5 Требования к опытным образцам

5.1 Общие требования к образцам должны соответствовать ГОСТ Р 57749-2017. Для определения предела прочности допускаются образцы керамики в виде прямоугольных призм квадратного сечения или стержней

5.2 Подготовка образцов:

5.2.1 Образцы могут быть двух типов:

- отрезанные по заданным размерам механическим способом от необработанных деталей;
- обработанные механически.

Размеры образцов для испытаний должны соответствовать требованиям, установленным в таблице 1.

Допуск по толщине необходим только для механически обработанных образцов. Для образцов, которые не были обработаны, максимальная разница толщины по результатам трех измерений не должна превышать 5 % среднеарифметического значения трех измерений.

Таблица 1– Параметры опытных образцов

Наименование параметра	Значение параметра	Предельное отклонение
Общая длина $L0$, мм	40	± 5
Ширина b , мм	5	$\pm 0,5$
Средняя толщина (высота) образца h , мм	5	$\pm 0,5$
Расстояние между верхними опорами при четырехточечном изгибе $L2$, мм	15	$=0,1$
Расстояние между нижними опорами при четырехточечном изгибе $L1$, мм	45	$=0,1$
Минимальное расстояние между опорами при трехточечном изгибе $L1$, мм	30	$=0,1$

5.2.2 Для испытания используют не менее пяти образцов, если иное не установлено в нормативном документе или технической документации на изделие.

5.2.3 Поверхность образцов не должна иметь никаких покрытий, острых кромок, заусенцев, раковин и других неоднородностей.

5.3 Острые кромки должны иметь фаски с размерами не менее $0,5 \times 45^\circ$, или закруглены до радиуса не менее 0,5 мм.

6 Требования к испытательной машине

6.1 Для определения предела прочности при поперечном изгибе при повышенных температурах используется установка типа ПРВ-302М, данная испытательная машина соответствует основным положениям ГОСТ 28840-90.

6.2 Испытательная установка обеспечивает нагружение образца с заданной постоянной скоростью перемещения активного захвата, и одновременное измерение нагрузки тензодатчиком при постоянном измерении температуры вблизи центра испытываемого образца.

6.3 Испытательная установка снабжена двумя траверсами, по которым могут перемещаться две опоры, и наконечник, создающие нагрузку в случае испытания на трехточечный изгиб. При испытании на четырехточечный изгиб испытательная машина обеспечена двумя траверсами, на каждой из которых могут перемещаться по две опоры. Траверсы испытательной установки выполнены

центрирующимися относительно вертикальной оси установки и имеют возможность устанавливаться плоскопараллельно за счет применения 4 вертикальных цилиндрических направляющих.

Опоры имеют цилиндрическую форму. Диаметр опор от 3 до 5 мм. длина – более ширины образца, твердость – не меньше твердости образца в соответствующем диапазоне температур испытаний. Оси опор выполнены параллельными в пределах 0,01 мм/мм. Детали нагружающего устройства, находящиеся в зоне повышенных температур, выполнены из вольфрама и не должны взаимодействовать с материалом образца во время эксперимента.

6.4 Измерение нагрузки производится с помощью тензометрического датчика, фиксирующего разрушающее усилие до 5 кН, с погрешностью не более $\pm 0,5\%$ от измеряемой величины. Сигнал от датчика поступает на аналого-цифровой преобразователь и далее в интерфейсную программу для ЭВМ.

6.5 Испытательная установка оборудована тепловой камерой, которая обеспечивает равномерный прогрев образца до заданной температуры.

Заданная скорость нагрева задается электронным микропроцессорным ПИД-регулятором ТРМ-151 с помощью однофазного тиристорного блока управления трансформатором ТРМ-1-380 и термопарой ВР-5/20 (тип А1 по ГОСТ Р 8.585-2001) с в интервале температур 573 – 1923 К (300 – 1650 °С) обеспечивается прямолинейный закон изменения температуры. Примененная схема регулирования позволяет реализовать скорость нагрева от 100 К/час до 500 К/час с шагом 10 К. И поддержание максимальной температуры выдержки ± 3 К в вакууме или ± 10 К в среде инертного газа. Сигнал от датчика температуры поступает на аналого-цифровой преобразователь и далее в интерфейсную программу для ЭВМ.

7 Требования к измерительным инструментам

1.1 Для определения поперечных размеров образца используется штангенциркуль по ГОСТ 166-89 или микрометр по ГОСТ 6507-90, обеспечивающий измерение размеров с погрешностью не более $\pm 0,05$ и $\pm 0,01$ мм соответственно.

8 Требования к газам

8.1. В качестве рабочего газа для создания инертной среды испытания применяют аргон газообразный по ГОСТ Р 10157-2016.

9 Проведение испытаний

9.1 Микрометром измеряют ширину и толщину образца в центре и на концах длины при комнатной температуре с точностью до 0,01 мм и определяют площадь поперечного сечения. Измерительную базу определяют при комнатной температуре с точностью $\pm 0,05$ мм.

9.2 Образец устанавливают на опоры таким образом, чтобы его середина располагалась по центру между опорами, а его продольная ось была перпендикулярна к направлению нагружения. Схемы нагружения при испытании на изгиб представлены на рисунках 1 и 2.

9.3 Устанавливают скорость перемещения наконечника/опор в соответствии с нормативным документом или технической документацией. При отсутствии этих данных скорость перемещения наконечника/опор устанавливают такой, чтобы разрушение образца происходило в течение 1 мин. Рекомендуемая скорость перемещения наконечника/опор – $(0,05 \pm 0,2)$ мм/мин.

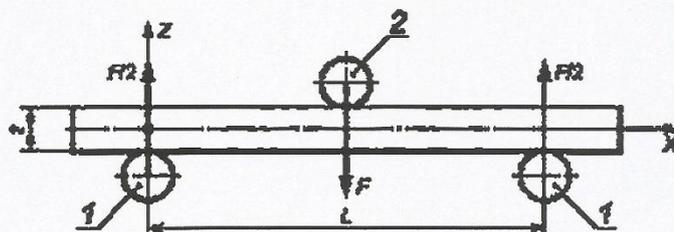


Рисунок 1 – Схема нагружения при испытании на трехточечный изгиб:

1 – опоры; 2 – наконечник;

L – расстояние между опорами; F – нагрузка; I – толщина

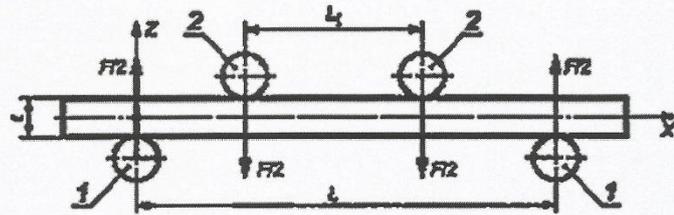


Рисунок 2 – Схема нагружения при испытании на четырехточечный изгиб:

1 – нижние опоры; 2 – верхние опоры;

L – расстояние между нижними опорами; L_j – расстояние между верхними опорами;

F – нагрузка; I – толщина

9.4 Закрывают камеру установки и удаляют из испытательной камеры воздух и пары воды. Для этого в камере создают вакуум или продувают ее инертным газом.

9.5 Нагревают образец до температуры испытания и выдерживают в течение определенного времени (от 15 минут до 30 минут) для стабилизации температуры.

Продолжительность нагрева до заданной температуры испытания и время выдержки при этой температуре указывают в нормативном документе или технической документации на материал, либо применяется пункт 6.5 настоящей инструкции. Контроль и измерение температуры в процессе испытания осуществляют с помощью вольфрам-рениевых термопар тип А1 (диаметр 0,5 мм), которые устанавливают в соответствии с п 6.5 настоящей инструкции.

9.6 По достижении заданной температуры, подключают измерительный модуль, состоящий из тензометра, рычага, троса, передающего усилие, шагового двигателя, аналого-цифрового преобразователя и регистрирующей ЭВМ. Нагружают образец с постоянной скоростью и записывают значения нагрузки и температуры вплоть до его разрушения. Записывают максимальную нагрузку, приложенную к образцу в момент разрушения образца.

9.7 Если разрушение образца произошло не в результате изгиба, то полученный результат не засчитывают и проводят повторное испытание на новом образце. Также не учитывают результаты испытаний при выскальзывании или

перекосе образца в испытательной базе, при наличии продольного изгиба, при выявленной несоосности или перекосе траверс, изменении условий испытаний и неуказанных условиях испытания.

10 Обработка результатов

Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (МПа) вычисляют по формуле:

– для трехточечного изгиба:

$$\sigma_{\text{изг}} = 1,5 \times F \times L / (b \times h^2)$$

образец прямоугольного поперечного сечения;

$$\sigma_{\text{изг}} = 8 \times F \times L / (\pi \times d^3)$$

образец круглого поперечного сечения;

Для четырехточечного изгиба:

$$\sigma_{\text{изг}} = 1,5 \times F \times (L - L_1) / (b \times h^2)$$

образец прямоугольного поперечного сечения;

где F – максимальная нагрузка, приложенная к образцу, Н;

L – расстояние между точками опоры образца, мм;

L_1 – расстояние между верхними пуансонами, мм;

d – диаметр образца, мм;

b – ширина образца, мм;

h – высота образца, мм.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний пяти образцов, которое округляют до 1 МПа. В случае отклонения результатов отдельных испытаний от среднего значения более чем на 35 % испытание повторяют на таком же количестве образцов из того же изделия или из той же партии. Результат повторного испытания считают окончательным.

При прогибе образцов без разрушения более чем на 0,5 – 0,75 мм результаты испытания следует считать недействительными. В этом случае в протоколе испытания указывают, что при данной температуре испытания керамический материал претерпевает пластическую деформацию.

11 Протокол испытания

Результат испытания записывают в протокол, в котором указывают:

- организацию, проводившую испытание;
- дату испытания;
- обозначение настоящей методики;
- маркировку изделия (предприятие-изготовителя, марку, номер партии и т. д.);
- количество испытываемых изделий;
- предварительную обработку образцов;
- количество испытываемых образцов, изготовленных из одного изделия;
- размеры образцов для испытания;
- схему расположения образцов в изделии;
- расстояние между опорами;
- скорость нагрева;
- атмосферу печи;
- температуру испытания;
- время выдержки для каждого образца при заданной температуре испытания;
- номинальную скорость увеличения напряжения для каждого образца;
- отдельные значения предела прочности при изгибе для каждого образца и медиану для изделия (когда из изделия вырезают более одного образца).

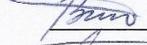
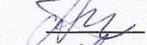
Разработал:

Заведующий кафедрой ХТТНиСМ

Доцент кафедры ХТТНиСМ

Инженер кафедры ХТТНиСМ

Инженер кафедры ХТТНиСМ

 И.Б. Пантелеев
 С.В. Вихман
 А.Н. Беляков
 Е.С. Мотайло

Приложение А
(обязательное)

Определение среднеарифметического значения предела прочности и стандартного отклонения

Среднее значение предела прочности при поперечном изгибе $\overline{\sigma}_m$ рассчитывают по формуле:

$$\overline{\sigma}_m = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i}{n}$$

где σ_i – единичное значение измеренного предела прочности при поперечном изгибе, МПа;

n – число измерений.

Стандартное отклонение предела прочности при поперечном изгибе S_{σ_m} вычисляют по формуле:

$$S_{\sigma_m} = \sqrt{\frac{(\sum_{i=1}^n \sigma_i^2 - n \cdot \overline{\sigma}_m^2)}{n - 1}}$$

Результаты округляют до третьей значащей цифры.

Приложение Б
(обязательное)

Измерение распределения температуры в испытуемом образце

1 При каждой температуре испытания кратной 500 °С проводят предварительные измерения:

- распределения температуры в испытуемом образце;
- времени, необходимого для достижения заданного распределения температуры;
- соотношения между температурой, показываемой термоэлектрическим преобразователем, взятым для испытания, и температурой вблизи средней точки поверхности испытуемого образца.

2 Для предварительных измерений используют специальные образцы, изготовленные из керамики, обладающей такой же теплопроводностью, что и материал испытываемых образцов, и имеющие размеры, аналогичные испытываемым образцам. Специальные образцы должны иметь канавки для дополнительных термоэлектрических преобразователей. Для предварительных измерений используют тот же термоэлектрический преобразователь, что и для испытания.

3 Предварительные измерения проводят при изменении условий испытания (например, после замены нагревательных элементов или термоэлектрического преобразователя).