

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук (ИПМаш РАН)

Научный руководитель:	доктор технических наук Марков Михаил Александрович
Официальные оппоненты:	Гаршин Анатолий Петрович , доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор Лемешев Дмитрий Олегович , кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», декан
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования « Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова »

Защита состоится 25 октября 2023 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/461>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Оработка 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-спеченных 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 Alm 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» (ННН-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 источника и приложений. Общий объем диссертации составляет 155 страниц, содержит 66 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен краткий обзор исследований жаропрочности материалов для специальных изделий машиностроения. Анализ литературы выделяет 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.

Во второй главе приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа функциональных характеристик керамических образцов.

В третьей главе приведены результаты по исследованию влияния структурных характеристик на физико-механические свойства карбидокремниевых жаропрочных керамических материалов.

С применением расчетного метода определено напряженно-деформированное состояние модели керамического изделия сложной геометрии на примере втулки произвольных размеров, которая может быть условно использована в горячем тракте газового турбинного двигателя в условиях эксплуатационной высокотемпературной нагрузки. Показано, что максимальные эквивалентные напряжения на предложенной

модели детали соответствуют изгибным и удовлетворяют прочностным параметрам карбидокремниевых материалов.

Далее проводится оценка влияния дисперсного состава шихты карбида кремния на физико-механические свойства формируемых керамик. Для проведения эксперимента были взяты следующие сочетания композиционных порошков, согласно таблице 1.

Таблица 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

Композиционные порошки были получены с применением двух этапов:

- формирование механической смеси порошков карбида кремния за счет перемешивания в смесителе барабанного типа;
- 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.

Наилучшие прочностные свойства имеют керамики, полученные при давлении прессования 100 МПа, таблица 2 – 3. Увеличение давления прессования до 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 прессования 100 МПа.

Таблица 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 – Изменение прочности при изгибе керамических материалов

Давление, МПа	Прочность при изгибе $\sigma_{из}$ (± 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 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 1.

Фактически, при использовании керамических порошков разных фракций в оптимальном соотношении формируется плотная упаковка частиц с высокой прочностью сцепления (рисунок 2а), в отличие от компактирования однородных по размеру частиц (рисунок 2б).

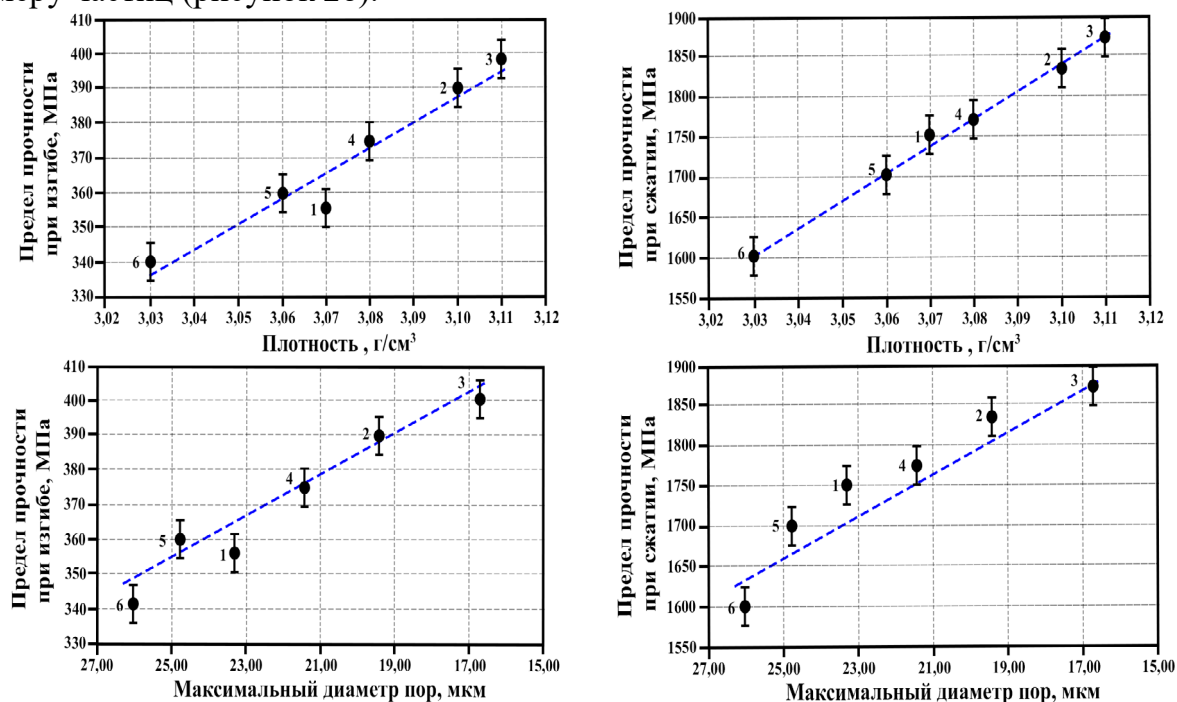


Рисунок 1 – Зависимость прочностных свойств керамических материалов от плотности и максимального диаметра пор

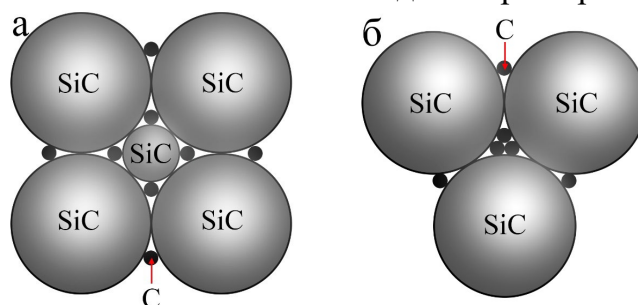


Рисунок 2 – Схема упаковки частиц:
а – порошки разных фракций; б – порошок одной фракции

Рассмотрим чувствительность прочностных характеристик карбидокремниевой керамики, полученной из смеси керамических порошков выборки крупной/мелкой фракции, в зависимости от содержания углеродного компонента в прессованной заготовке. Расчетным способом можно определить, что при введении 15 мас. % технической сажи кажущаяся плотность составляет значение $2,38 \text{ г/см}^3$. 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 $2,18 - 2,22 \text{ г/см}^3$, 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. Чем больше кремния в керамике, тем ниже ее прочность.

На рисунках 4 и 5 продемонстрирована характерная структура карбидокремниевых материалов 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.

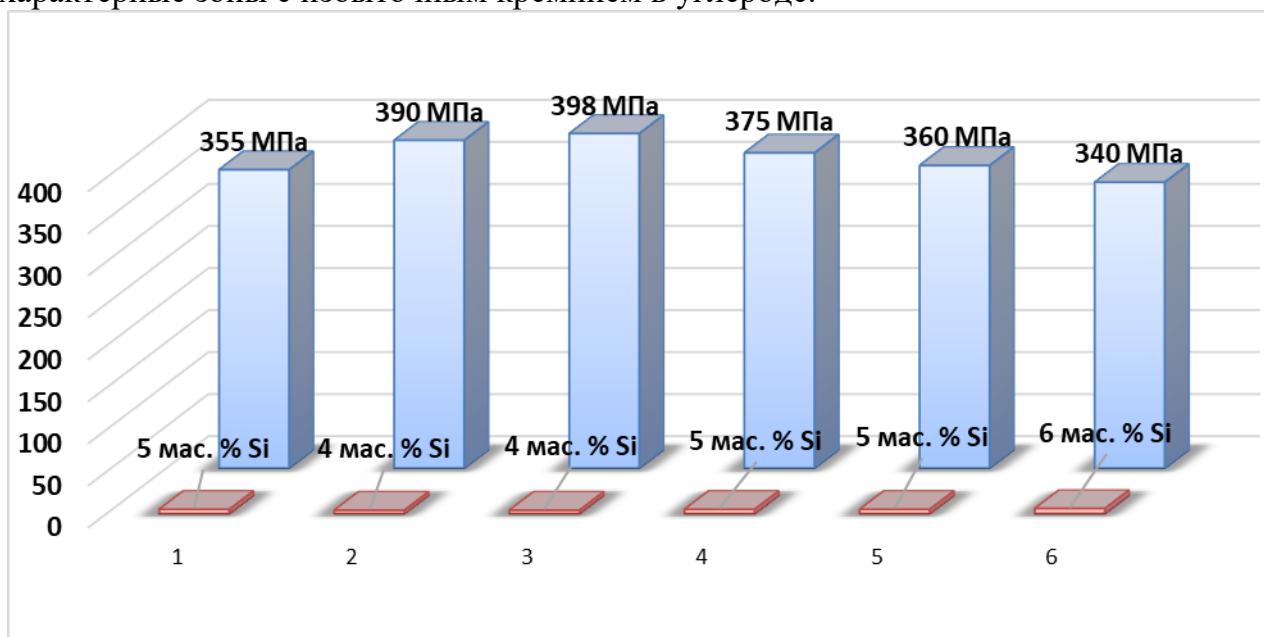


Рисунок 3 – Изменение предела прочности при изгибе от расчетного содержания кремния в керамических материалах, полученных из смеси керамических порошков (составы 1 – 6)

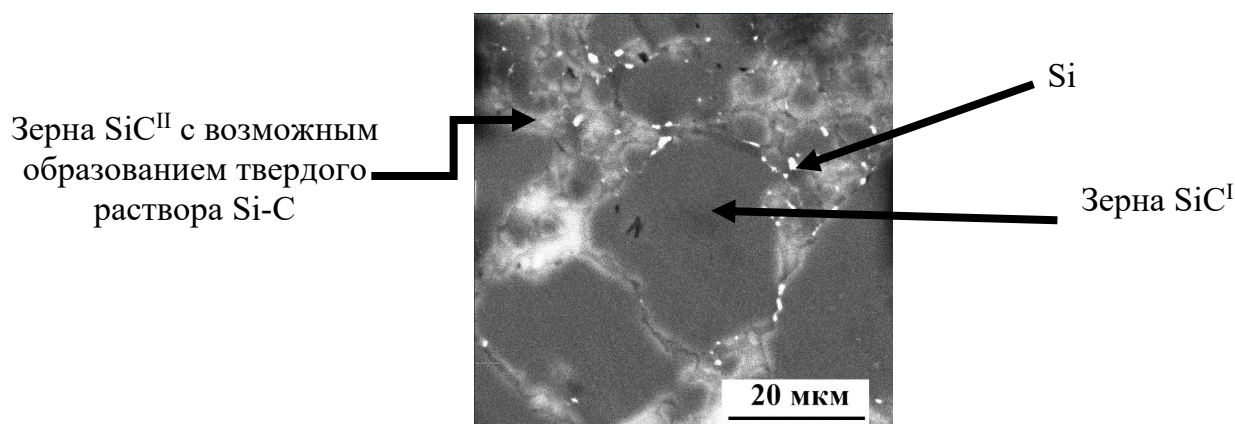


Рисунок 4 – Характерная структура силицированного карбида кремния с предварительным введением 15 % мас. сажи, состав 3

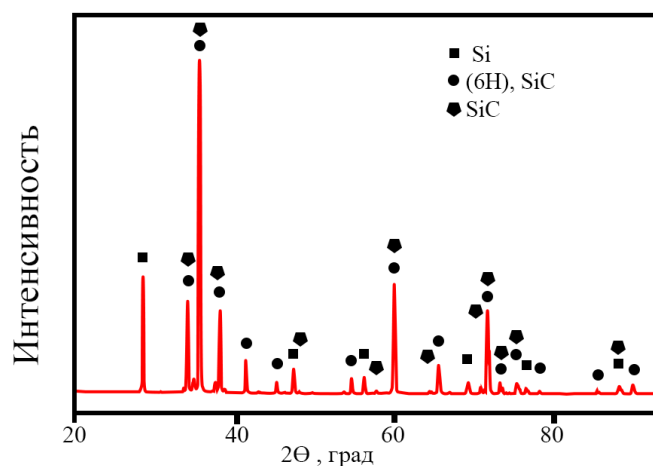


Рисунок 5 – Характерная рентгенограмма реакционного керамического материала, состав 3

Рассмотрим изменение 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. Установлено, что 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 6 показано изменение предела прочности при изгибе керамики от содержания углеродного компонента. При увеличении содержания углерода в прессованной заготовке прочность керамического материала незначительно повышается. Однако при введении избытка углерода прочность материала падает.

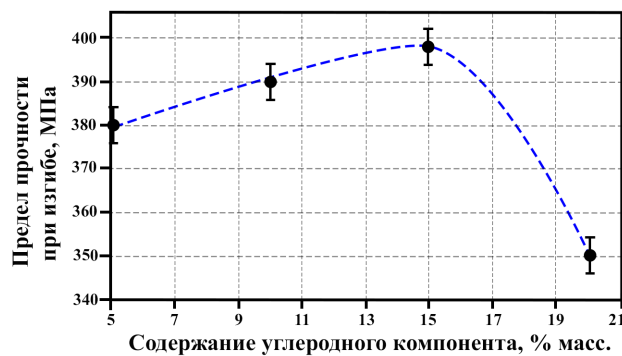


Рисунок 6 – Чувствительность к незначительному изменению предела прочности при изгибе керамики в зависимости от содержания углерода в прессованной заготовке

В следующей 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 сажой в количестве: 0 мас. % – состав 1; 5 мас. % – состав 2; 10 мас. % – состав 3; 15 мас. % – состав 4.

Рассмотрим характерные дифрактограммы поверхности спеченных образцов композиционных керамик, с изменением содержания углеродного компонента в объеме, рисунок 7.

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 .

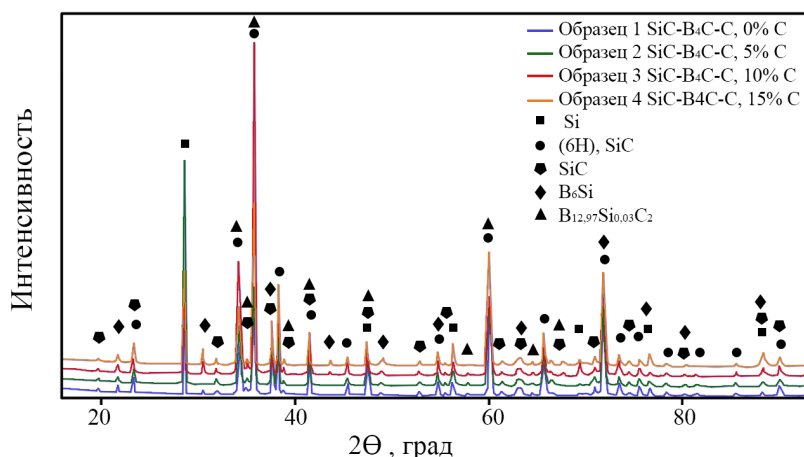


Рисунок 7 – Дифрактограммы керамических спеченных образцов с различным содержанием углерода

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 8а). В то время, как для материалов других составов с предварительно введенным углеродом граница зерна имеет четкие очертания, рисунок 8б. При повышении концентрации углерода растворение частиц карбида бора снижается.

Из таблицы 4 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.

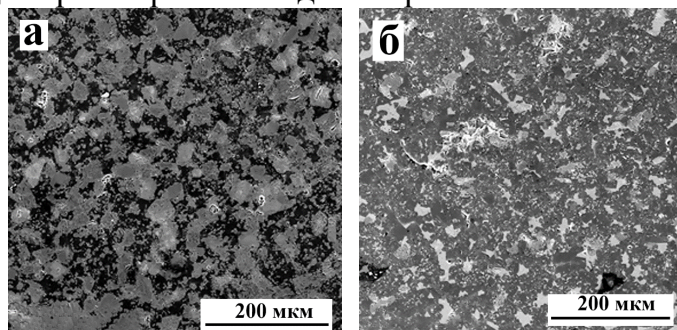


Рисунок 8 – Микроструктура керамических материалов:

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

Таблица 4 – Физико-механические характеристики керамических образцов

Материал	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$E_{\text{упр}} \pm 10$, ГПа	$\sigma_{\text{изг}} \pm 10$, 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

Далее в работе для возможности создания сложнопрофильных изделий применен метод горячего шликерного литья модифицированных углеродом керамических порошков с силицированием, что обладает признаками существенной научной новизны.

Известно, что техническая сажа практически не смачивается органическим временным технологическим связующим (ВТС) – парафиново-восковой смесью. Для достижения литьевых свойств горячего шликера требуется повышать содержание органической связки в композиционном керамическом порошке с углеродным компонентом в составе:

- содержание углерода 15 мас. %, при содержании ВТС 19 мас. %, плотность материала 2,99 г/см³;
- содержание углерода 10 мас. %, при содержании ВТС 18 мас. %, плотность материала 3,02 г/см³;
- содержание углерода 5 мас. %, при содержании ВТС 17 мас. %, плотность материала 3,05 г/см³.

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. %. 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.

На рисунке 9 представлена типовая структура спеченного керамического материала SiC-B₄C, сформованного методом горячего шликерного литья под давлением.

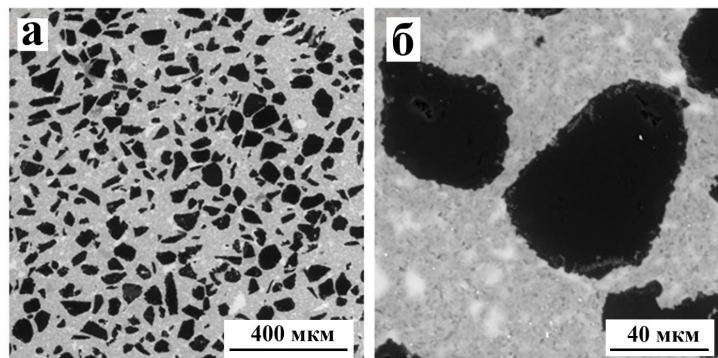


Рисунок 9 – Структура литой керамики SiC-B₄C:
а – общий вид; б – оболочка на частице карбида бора

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 10. Рассматриваемая зона состоит из углеродсодержащих соединений, в то время как на частице карбида бора обнаруживаются следы кремния, что соответствует карбиду кремния.

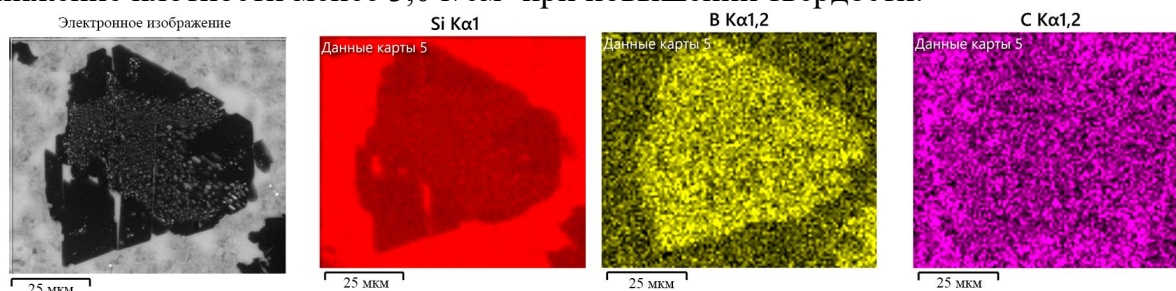
Параметр лакуарности для карбида бора в структуре композиционного керамического материала составил значение 0,2, что соответствует их однородному распределению в объеме.

В таблице 5 показаны основные физико-механические характеристики литой керамики.

Таблица 5 – Физико-механические характеристики литой керамики SiC-B₄C

Материал	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$E_{\text{упр}} \pm 10$, ГПа	$\sigma_{\text{изг}} \pm 10$, МПа	$K_{\text{IC}} \pm 0,2$, 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

Анализ физико-механических характеристик показывает, что равномерное объемное введение карбида бора и углеродного компонента приводит к незначительному понижению прочности материала по сравнению с монокристаллическим карбидом кремния, однако главным преимуществом модифицирования является понижение плотности менее 3,0 г/см³ при повышении твердости.

Рисунок 10 – Элементная карта исследуемого образца литой керамики SiC-B₄C

В главе 4 предложены новые перспективные способы формирования сложнопрофильных изделий из жаропрочных керамических материалов на основе карбида кремния.

Недостатком высокотвердой реакционно-спеченной керамики на основе карбида кремния является трудоемкость процесса механической обработки на станке ЧПУ в изделие сложной геометрической формы.

Для реализации первого предлагаемого способа использован оптимальный состав керамических порошков (состав 3).

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 6.

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. %.

Таблица 6 – 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

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 11. 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 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.

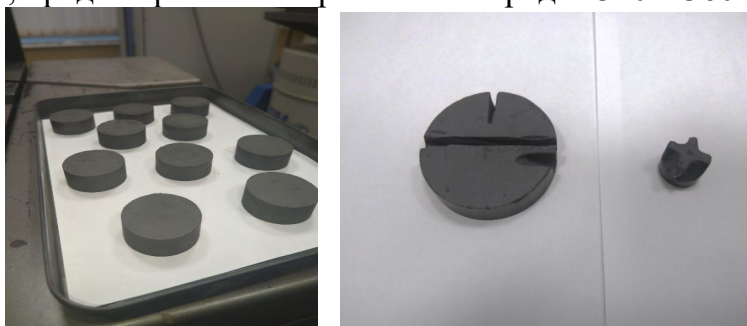


Рисунок 11 – Механическая обработка (прорезание) заготовки керамики до высокотемпературного реакционного спекания

Далее в работе предложен способ осуществления горячего шликерного литья керамики под давлением в обратные аддитивные формы заданной геометрии.

Для осуществления горячего шликерного литья применяются обратные металлические формы, которые проектируются таким образом, чтобы обеспечить их оперативный съем после проведения отливки, без внесения дефектов в заготовку.

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 разъемными соединениями не может быть применим. В этом случае для материала литьевых форм предложено 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. Рассмотрим возможность создания изогнутого тонкостенного элемента из термопластичного шликера с толщиной стенки 1 мм на основе карбида кремния. На рисунке 12 продемонстрирован непосредственно отлитый элемент.

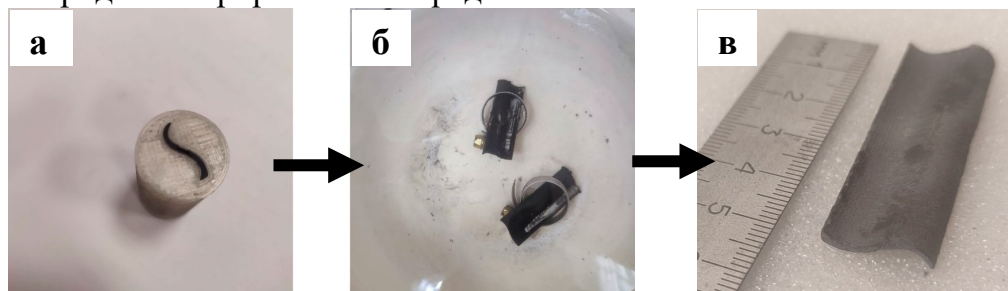


Рисунок 12 – Апробация литья термопластичного шликера карбида кремния в формы из водорастворимого пластика:

а – тонкостенный изогнутый элемент в форме;
б – заготовка после удаления пластика; в – спеченное изделие

Рассмотрим возможность построения макета более сложной модели центробежного изделия с несколькими 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.

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 13.

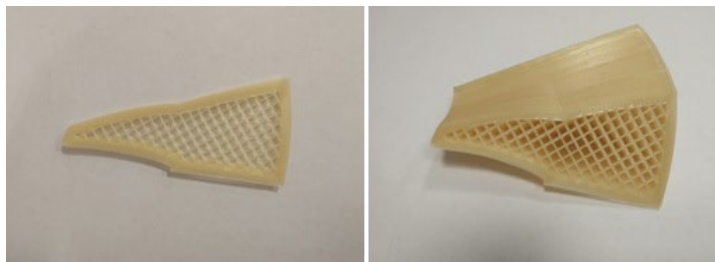


Рисунок 13 – Пример заполнения пустотелой модели литевой формы из водорастворимого пластика с прочностью для литья

Для обеспечения прочности литевой 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.

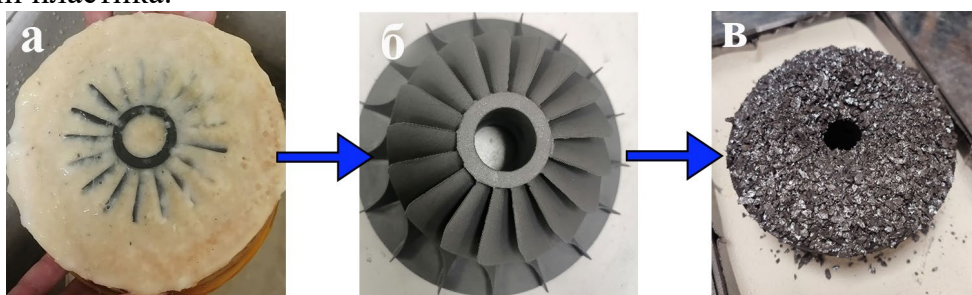


Рисунок 14 – Макет изделия с лопастями, сформированный литьем:
а – растворение литевой формы; б – макет изделия под спекание;
в – обсыпка кремнием, силицирование

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 приведены в диссертационном исследовании.

Удаление литевой формы происходит посредством растворения PVA-пластика, после чего полученная керамическая отливка проходит ступенчатую сушку для удаления парафиново-восковой связки и поступает на реакционное спекание в обсыпке кремния, рисунок 14. На данную технологию подана заявка на патент РФ № 2023103215, № 2023112697.

Отработана методика высокотемпературных испытаний керамических материалов на изгиб при температурах до 1400 °С в защитной среде с использованием модернизированной испытательной установки.

На рисунке 15а 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. 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.

На рисунке 15б 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.

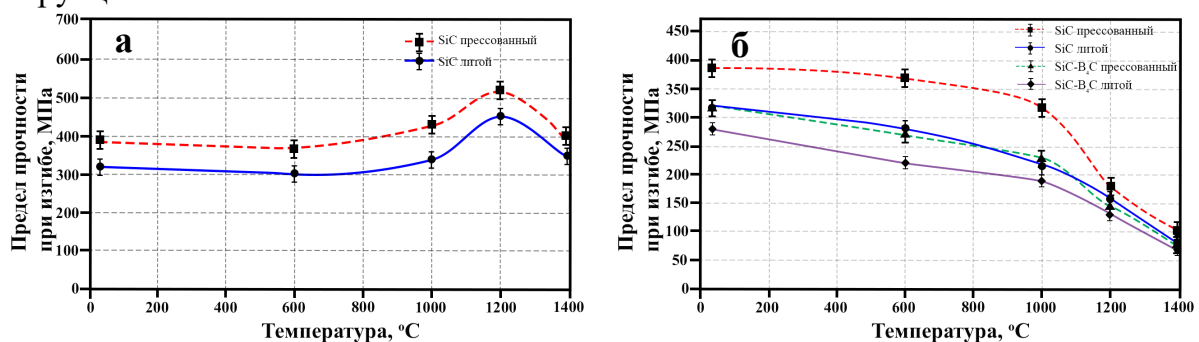


Рисунок 15 – Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик: а – на воздухе; б – в защитной среде

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 B-Si-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 ($E_{упр} = 310 \pm 10 \text{ МПа}$; $\sigma_{изг} = 280 \pm 10 \text{ МПа}$), 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 основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи

1. 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.
2. Markov, M.A. Development of a Method for Evaluating Alumina Ceramic Material the Wear Resistance/ M.A. Markov, Yu.A. Fadin, O.N. Bezenkina, A.D. Bykova, A.N. Belyakov// Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – V. 60. – P. 614–617.
3. 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.
4. 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., Быкова А.Д., Перевислов С.Н. // Физика и химия стекла. – 2023. – Т. 49. – № 3. – С. 346–356.
5. 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., Чекуряев А.Г., Быкова А.Д., Каштанов А.Д. // Новые огнеупоры. – 2023. – № 2. – С. 29–33.
6. Быкова, А.Д. Приработка материалов при возвратно-поступательном трении / Быкова А.Д., Фадин Ю.А., Беляков А.Н., Марков М.А., Шепелевский А.А., Поздняков А.О. // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2020. – Т. 63. – № 4. – С. 310–314.
7. 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., Кравченко И.Н., Чекуряев А.Г., Каштанов А.Д. // Новые огнеупоры. – 2023. – № 5. – С. 69–79.
8. 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., Горячева Л.А., Беляков А.Н., Чекуряев А.Г., Быкова А.Д., Каштанов А.Д.// Вестник РГАТА имени П. А. Соловьева. – 2023. – №2 (65). – С. 47–52.

Патенты РФ

1. Марков М.А., Перевислов С.Н., Беляков А.Н., Быкова А.Д., Чекуряев А.Г., Каштанов А.Д., Дюскина Д.А. «Способ получения конструкционной керамики на основе тугоплавких карбидов для изделий сложной геометрии». Заявка на патент РФ № 2023103215 от 13.02.2023 г.
2. Марков М. А., Перевислов С.Н., Беляков А.Н., Быкова А. Д., Чекуряев А. Г., Каштанов А.Д., Дюскина Д. А. «Способ получения конструкционной керамики аддитивной технологией для изделий сложной геометрии» Заявка на патент РФ № 2023112697 от 16.05.2023 г.
3. Фадин Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В., Быкова А.Д., Беляков А.Н., Герашенков Д.А. Патент на изобретение № 2751459 «Способ оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением метода акустической эмиссии». Дата регистрации 14.07.2021 г.