Получение высокотемпературной армированной SiC/SiC_w-керамики по технологии искрового плазменного спекания для задач авиадвигателестроения

Папынов Е.К.[1], **Шичалин О.О.**[1], **Чуклинов С.В.**[2], **Сергиенко В.И.**[3], **Марчуков Е.Ю.**[2], **Белов А.А.**[1], **Буравлев И.Ю.**[1]

[1] *Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток*

[2] *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва*

[3] *Дальневосточное отделение РАН, г. Владивосток*

e-mail: papynov.ek@dvfu.ru

Стратегия создания перспективных авиадвигателей включает исследования, направленные на разработку деталей и изделий из карбида кремния и керамических композитов на его основе. Настоящее исследование посвящено получению керамического композита на основе SiC с армирующей добавкой в виде вискеров карбида кремния (SiC_w) с применением технологии искрового плазменного спекания. Изучена динамика усадки порошковой смеси при спекании на разных режимах SiC/SiC_w-керамики с армирующей добавкой в количестве 1, 3 и 10 масс. %. Исследован состав, структура и свойства SiC/SiC_w-керамики. Выявлено влияние армирующей добавки и режимов спекания на структурно-фазовые состояния, относительную плотность, микротвердость, теплоемкость, тепло- и температуропроводность SiC/SiC_w-керамики.

Ключевые слова: керамика, керамический композиционный материал, карбид кремния, армирование, вискер, электроимпульсное спекание, искровое плазменное спекание

Введение

Научный и практический интерес к использованию керамики на основе карбида кремния (SiC) в авиадвигателестроении вызван его высокой термостойкостью, позволяющей использовать его в узлах двигателей, работающих при высоких температурах [1; 2]. Это способствует повышению рабочей температуры газов и увеличению КПД двигателей. SiC-керамика не требует принудительного охлаждения и не оказывает негативного влияния на аэродинамические характеристики самолета. Она легче металлов, что позволяет снизить массу двигателей и повысить их удельные характеристики. Композиты на основе SiC обладают высокой прочностью и износостойкостью при высоких нагрузках, характерных для работы двигателей. SiC-материалы инертны к топливу и рабочим телам, что исключает их взаимодействие и снижает риски, связанные с коррозией и эрозией. Таким образом, использование SiC-керамики позволяет создавать более мощные и экономичные авиадвигатели, надежные при долгосрочной эксплуатации [1–4]. При этом с непрерывным развитием инженерных приложений традиционные методы производства керамики на основе SiC постепенно позволили выявить некоторые проблемы, связанные со сложностью изготовления деталей нестандартной геометрии, трудностями при вторичной обработке и высокой стоимостью мелкосерийного производства [5; 6]. Более того, в ряде случаев SiC-керамика оказывается достаточно хрупкой, и это также ограничивает разработку изделий на ее основе. Поэтому повышение прочности и ударной вязкости керамики из карбида кремния является актуальной темой научных исследований и прикладных разработок [3; 4; 7–9].

Эффективным способом повышения прочности керамического карбида кремния является создание на его основе керамических композиционных материалов (ККМ). Оно предполагает введение в состав матричной фазы SiC второй (армирующей) фазы в виде частиц металлов, керамики, нитевидных кристаллов (вискеров) или волокон [7; 10–13]. Так, например, волокна и вискеры на основе SiC обладают большой прочностью на разрыв, высокими модулем упругости и термической стабильностью, что делает их одними из лучших армирующих компонентов [7; 14]. ККМ, армированные непрерывными SiC-волокнами, специально разрабатывают для повышения трещиностойкости [14]. Особенностью таких ККМ является то, что деформация разрушения SiC-матрицы ниже, чем деформация разрушения волокна. Распределенное растрескивание SiC-матрицы и возникающее при этом перекрытие волокон способствуют перераспределению напряжений вокруг мест формирования деформаций и повышают вязкость и механическую прочность. Напряжение начала растрескивания матрицы и степень развития различных повреждений зависят от прочности межфазного соединения, остаточных напряжений и размеров уже имеющихся дефектов. Механическое напряжение, воспринимаемое SiC-матрицей, передается на армирующее волокно, увеличивая сопротивление на изгиб и вязкость разрушения. В связи с этим большинство исследований сосредоточено на изучении физико-химических характеристик границ раздела между частицами SiC и добавками второй фазы [14–17].

Однако наряду с тем, что ККМ на основе SiC армированного типа являются перспективными материалами для применения в экстремальных средах, при их разработке возникает ряд вопросов, требующих исследовать их с точки зрения производства, проектирования, основных свойств, а также реального или потенциального применения в различных областях [5]. В частности, осуществляется научный поиск технологий получения ККМ, обеспечивающих гомогенное распределение армирующей фазы в матрице SiC, с достижением хорошо контролируемой связи «волокно – матрица» без значительной деструкции волокон. Кроме того, технологический процесс должен быть несложным, с ограниченным количеством манипуляций, и обеспечивать получение композитов высокой чистоты и сниженную себестоимость продукции.

Одним из таких примеров является технология искрового плазменного спекания (ИПС) [18–20], давно показавшая свою эффективность для получения карбидокремниевой керамики высокого качества и ее композитных форм в составе с тугоплавкими металлами, что продемонстрировано в передовых работах коллектива ученых Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН под руководством д.х.н. Е.П. Симоненко [21–23] и обосновано в предыдущих работах авторов настоящей статьи [24; 25]. Ученые связывают перспективность ИПС для получения ККМ с уникальностью механизма разогрева, основанного на спекании материала низковольтным электрическим импульсным током в среде вакуума под воздействием механического прессования. В результате ключевыми преимуществами являются высокая скорость разогрева (минуты), низкие температуры спекания по сравнению с традиционным горячим прессованием (в среднем ниже на 300…400°C), а также высокое качество SiC-керамики. Наряду с этим применение технологии ИПС для получения ККМ на основе SiC, армированного SiC-волокном или вискерами, в литературе представлено ограниченно. Научно обоснованными примерами следует считать работы [26; 27], где была доказана возможность эффективной искровой плазменной консолидации ККМ на основе ZrB, имеющих в составе SiC_w, возможность улучшения

их структурных характеристик и, соответственно, повышения механической прочности на изгиб, микротвердости, трещиностойкости и теплоемкости образцов.

Настоящее исследование, призванное расширить ограниченные научные знания о технологических способах получения ККМ армированного типа, посвящено получению SiC-керамики с армирующей добавкой на основе SiC-вискеров с применением технологии искрового плазменного спекания. Установлению влияния армирующей добавки и режимов спекания на структурно-фазовые состояния, относительную плотность, микротвердость, теплоемкость, тепло- и температуропроводность SiC/SiC_w-керамики. Полученные результаты исследования могут представлять научную и практическую значимость для изготовления высокотемпературной композитной керамики в авиадвигателестроении.

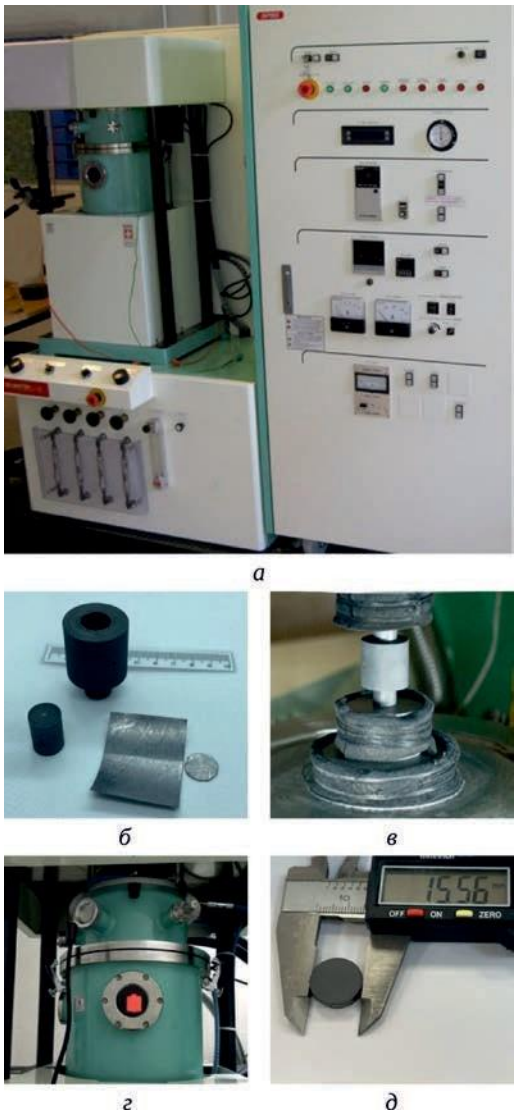

Рис. 1. Общий вид установки SPS-515S (*а*), пресс-оснастка в разобранном виде (*б*) и в сборе с установкой между электродами (*в*), разогрев в камере спекания (*г*), образец SiC/SiC_w-керамики (*д*)

Экспериментальная часть

Получение исходной порошковой смеси. Исходный порошок SiC (чистота 99,98%) с армирующей добавкой SiC_w в составе (производство КНР) готовили путем ультразвуковой гомогенизации в дистиллированной воде объемом 250 мл с использованием зонда Ts 103 из титанового сплава с амплитудой 50% в течение 5 мин и энергией 16 кДж на приборе ультразвуковой гомогенизации Sonopuls HD 4200 (Bandelin, Германия).
Получение образцов SiC-керамики. Консолидацию образцов керамики по технологии ИПС проводили на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB, Япония) по следующей схеме (рис. 1): 1,5 г порошка SiC, в том числе с армирующей добавкой SiC_w в составе, помещали в графитовую пресс-форму (внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 10,5 мм, высота 30 мм), подпрессовывали (давление 20,7 МПа), далее заготовку помещали в камеру спекания, вакуумировали (остаточное давление 6 Па), затем разогревали импульсным током. Температуру процесса контролировали с помощью оптического пирометра, сфокусированного на отверстии, расположенном посередине плоскости внешней стенки пресс-формы, глубиной 5,5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для легкого извлечения полученного компаунда использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Характеристика импульсного тока: режим периодичной подачи (вкл./выкл.) пакетами 12/2, длительность пакета импульса 39,6 мс, пауза 6,6 мс. Максимальная сила тока при спекании составила 1000…1200 А, максимальное напряжение – 4 В.

В ходе ИПС получали серию образцов армированной SiC/SiC_w-керамики, варьируя следующие параметры процесса:

1) температуру спекания (2000, 2100, 2200°С) при постоянных скорости разогрева (100°С/мин), времени выдержки при максимальной температуре (5 мин) и давлении прессования (50 МПа);

2) давление прессования (70 МПа) при постоянных температуре спекания (2200°С), скорости разогрева и времени выдержки;

3) скорость разогрева (50°С/мин) при постоянных температуре спекания, времени выдержки и давлении прессования;

4) время выдержки (15 мин) при постоянных температуре спекания, скорости разогрева и давлении прессования.

Геометрические размеры полученных образцов ККМ цилиндрического типа (рис. 2): диаметр 10,3 мм, высота 3…4 мм (в зависимости от режима спекания).

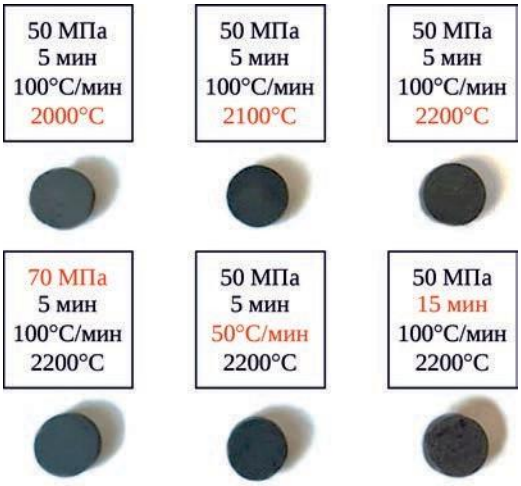

Рис. 2. Общий вид образцов SiC/SiC_w-керамики с содержанием армирующей добавки 1 масс. %, полученных при различных режимах ИПС

Характеристика методов исследования. Гранулометрический анализ SiC-порошка проводили на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия), выполняя по три анализа для каждого образца, далее результаты усредняли. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов SiC-керамики проводили на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия): CuKα-излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны 1,5418 Å, диапазон углов съемки 10…80°, шаг сканирования 0,02°, скорость регистрации спектров 5°/мин. Изображения структуры исследуемых образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе CrossBeam 1540 XB (Carl Zeiss, Германия), с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС-анализ). Удельную плотность ($\rho_{уд}$) определяли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer (OHAUS Corporation, США). Микротвердость по Виккерсу (HV) определяли при нагрузке 0,2 Н на микротвердомере HMV-G-FA-D (Shimadzu, Япония). Относительную плотность рассчитывали как отношение удельной плотности, полученной гидростатическим взвешиванием, к теоретическому значению плотности карбида кремния. Теплофизические свойства образцов определяли прибором DLF 1200 (TA Instruments, США). Чтобы снизить рассеяние энергии лазерного импульса

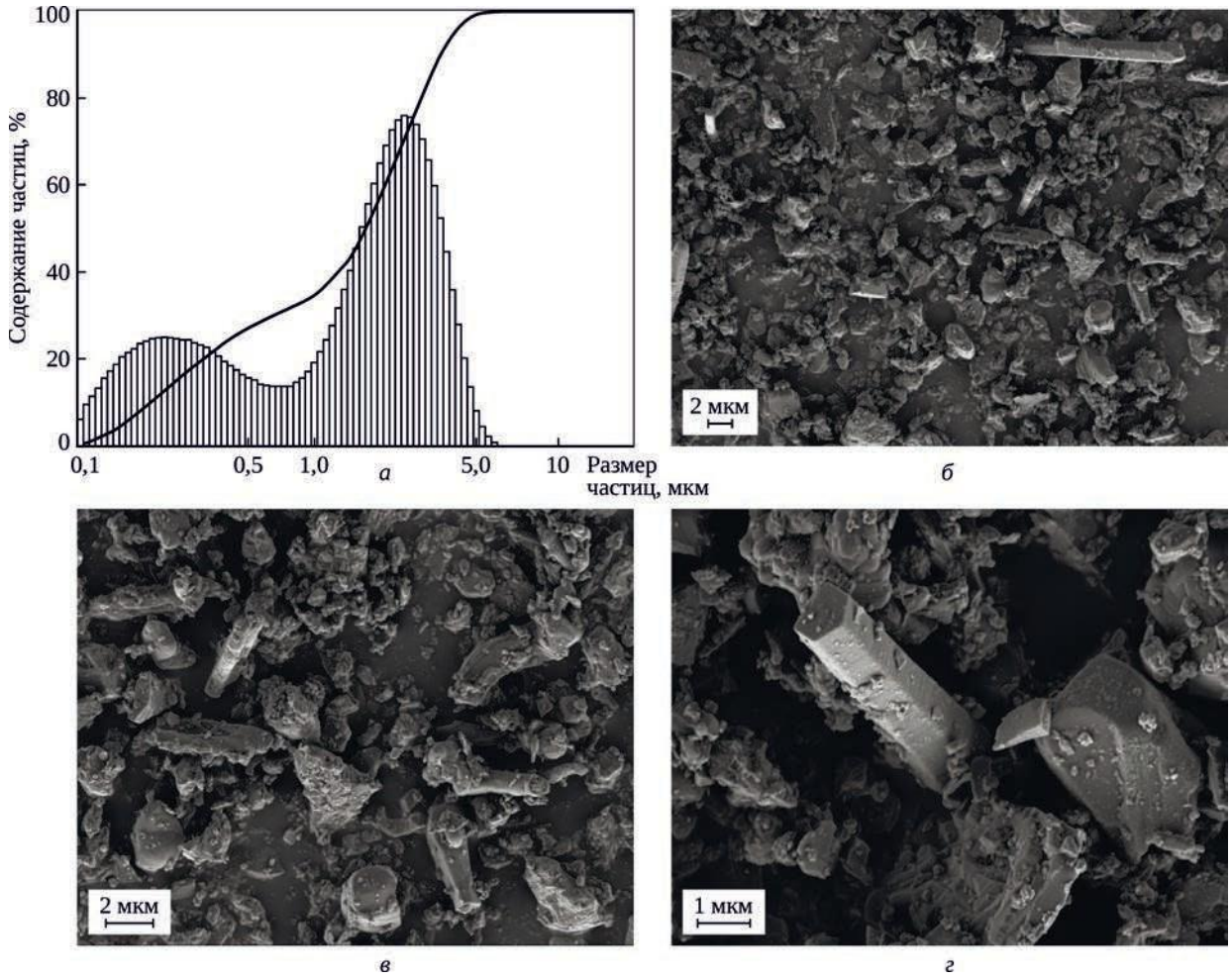

Рис. 3. Гранулометрический состав (*а*) и РЭМ-изображения (*б–г*) исходного порошка SiC

на отражение, перед проведением эксперимента на образцы наносили тонкий слой электротехнического графитового лака Graphite 200 (Cramolin, Германия). Измерения производили в среде азота при температурах 30, 100, 200, 400, 600 и 800°С со скоростью нагрева 10°С/мин. При каждой температуре осуществляли пять измерений. Определяли следующие величины: коэффициент температуропроводности (α, см^2/с), коэффициент теплопроводности (λ, Вт/(м·К)) и удельную теплоемкость (C_p, Дж/(кг·К)).

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам гранулометрического анализа, фракционный состав исходного порошка SiC, используемого для изготовления керамики, представлен бимодальным распределением частиц: 0…600 нм и 0,6…6 мкм со средним размером частиц ~300 нм и ~3 мкм соответственно (рис. 3). На РЭМ-снимках (см. рис. 3,*б–г*) видно, что размер частиц соответствует результатам гранулометрического исследования, не превышает 6 мкм, наблюдается также наноразмерная фракция до 1 мкм. Крупные зерна представляют собой монолитные агломераты (см. рис. 3,*в*,*г*).

По результатам ЭДС-анализа (рис. 4,*а*,*в*) отмечены следовые примеси кислорода на поверхности частиц порошка, что говорит о его незначительном, локальном поверхностном окислении, вероятно связанном с технологией его производства. По результатам РФА (см. рис. 4,*б*) определено, что фазовый состав данного порошка представлен основной фазой карбида кремния в кубической сингонии (*3C*-SiC) с незначительной сле-

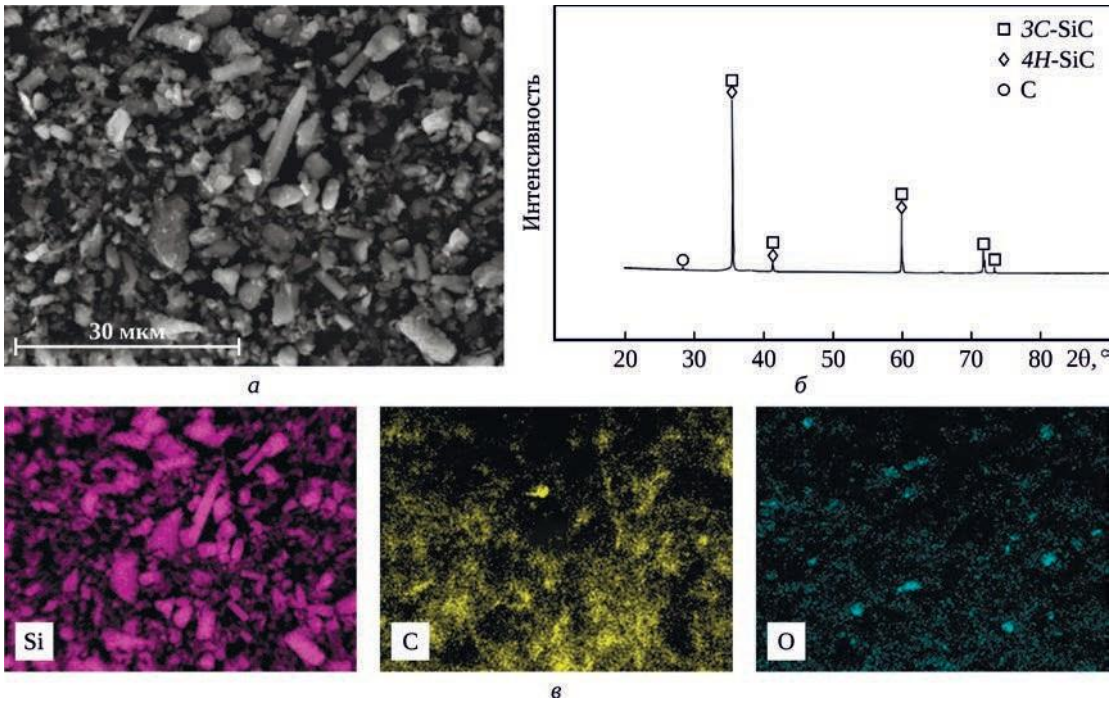

Рис. 4. РЭМ-изображение (*а*), ЭДС-анализ (карта распределения элементов по поверхности) (*в*) и дифрактограмма (*б*) исходного порошка SiC

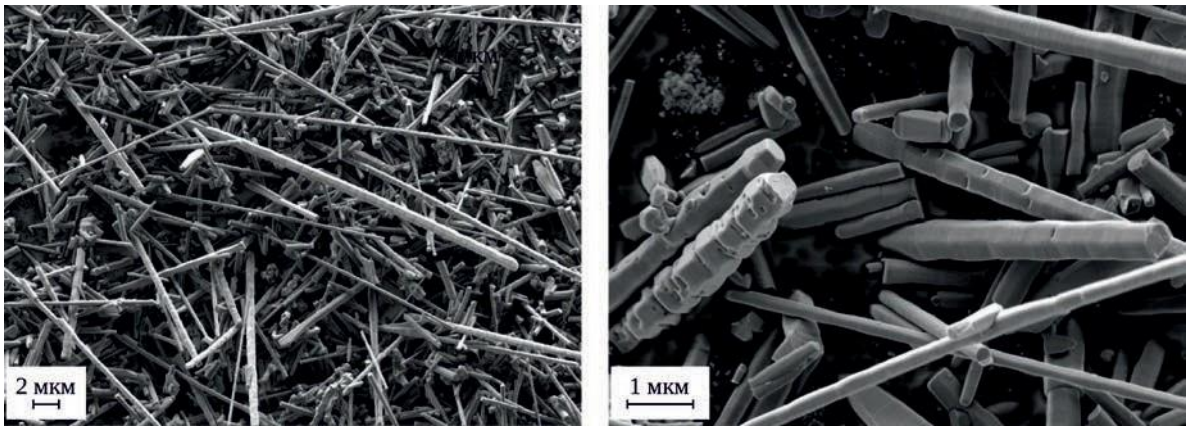

Рис. 5. РЭМ-изображения структуры SiC-вискеров

довой примесью SiC с ромбоэдрической кристаллической решеткой (*4H*-SiC), что также, вероятно, обусловлено методом его производства. По опубликованным данным известно, что частичное изменение кристаллической структуры SiC кубической формы на ромбоэдрическую возможно при 1700°C при постепенном нагреве SiC [28].

Размеры SiC-вискеров, использованных в качестве армирующей добавки, составляют: длина – 5…50 мкм, диаметр – не более 1 мкм (рис. 5). Фазовый состав представлен смесью кристаллических фаз SiC в гексагональной (*6H*-SiC) и кубической (*3C*-SiC) модификациях (рис. 6,*а*), что согласуется с эталонными значениями дифракционных максимумов кристаллических решеток соответствующих модификаций SiC (см. рис. 6,*б*).

В ходе исследования кинетики спекания по дилатометрическим зависимостям (рис. 7) было установлено, что спекание порошка SiC, имеющего в составе армирующий компонент в виде SiC_w (1, 3 и 10 масс. %), протекает в две основные стадии уплотнения (усадки), вне зависимости от количества армирующей добавки. Начальная температура первой стадии лежит в диапазоне 1800…1850°C, вторая стадия начинается при 2000°C и заканчивается при 2100°C. Увеличение температуры повышает степень усадки порошка, что указывает на эффективность его спекания. Максимальная скорость уплотнения порошка достигается на первой стадии и при температурах спекания 2100 и 2200°C. Следует отметить, что вклад в данную величину уплотнения,

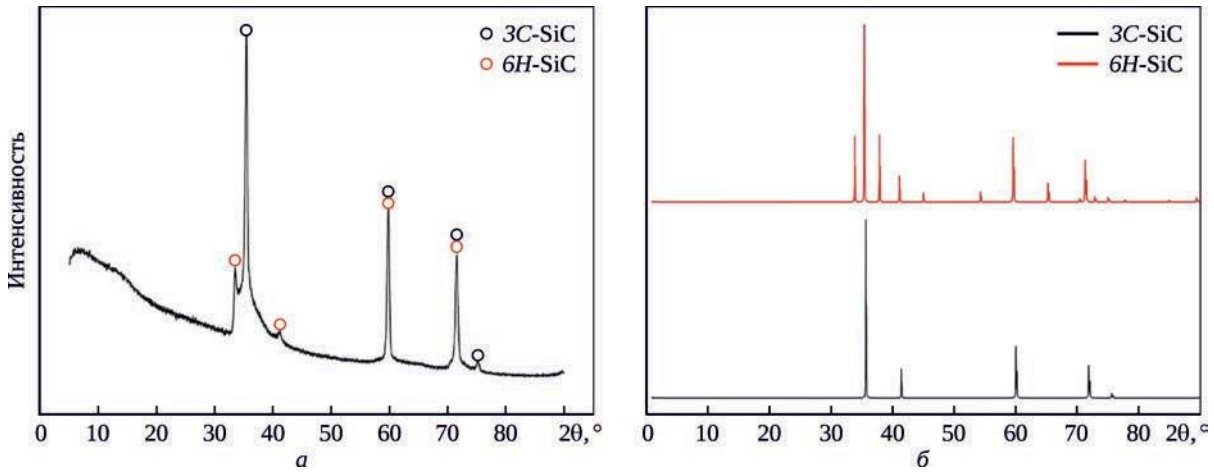

Рис. 6. Дифрактограммы SiC-вискеров (*а*) и эталонные дифракционные спектры для различных модификаций SiC (*б*)

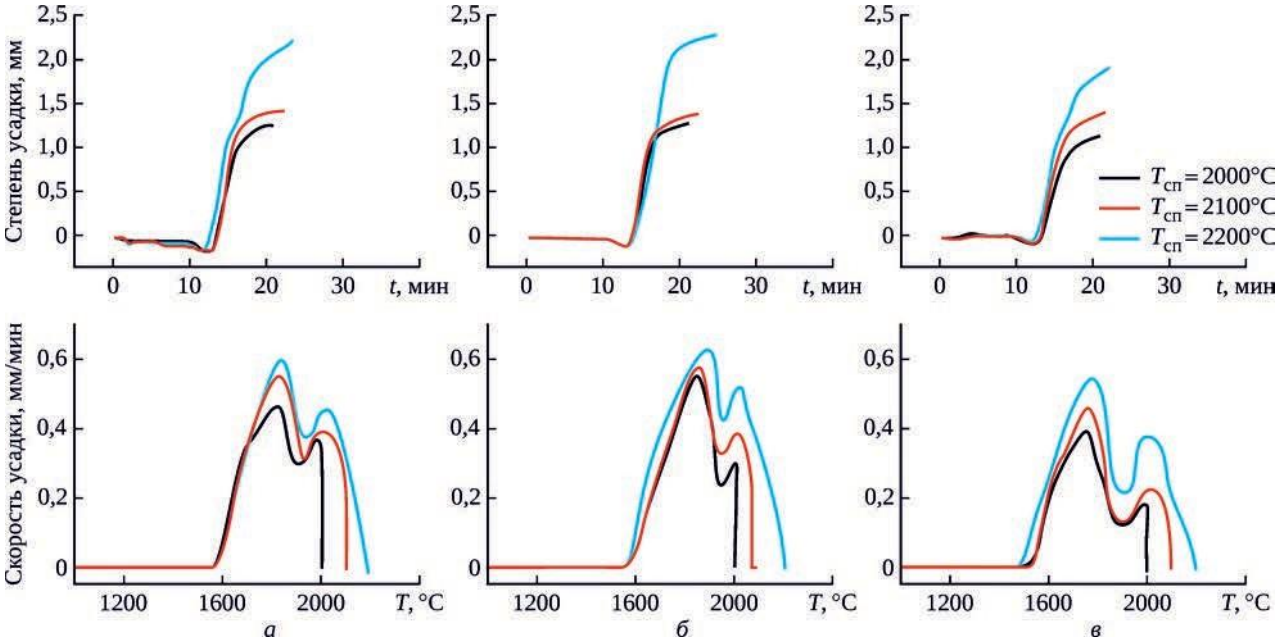

Рис. 7. Дилатометрические зависимости степени и скорости усадки SiC-порошка, имеющего в составе армирующую добавку SiC_w, от температуры спекания ($T_{сп}$) при постоянных давлении прессования, скорости разогрева и времени выдержки (50 МПа, 100°C/мин, 5 мин):
а – 1 масс. % SiC_w; *б* – 3 масс. % SiC_w; *в* – 10 масс. % SiC_w

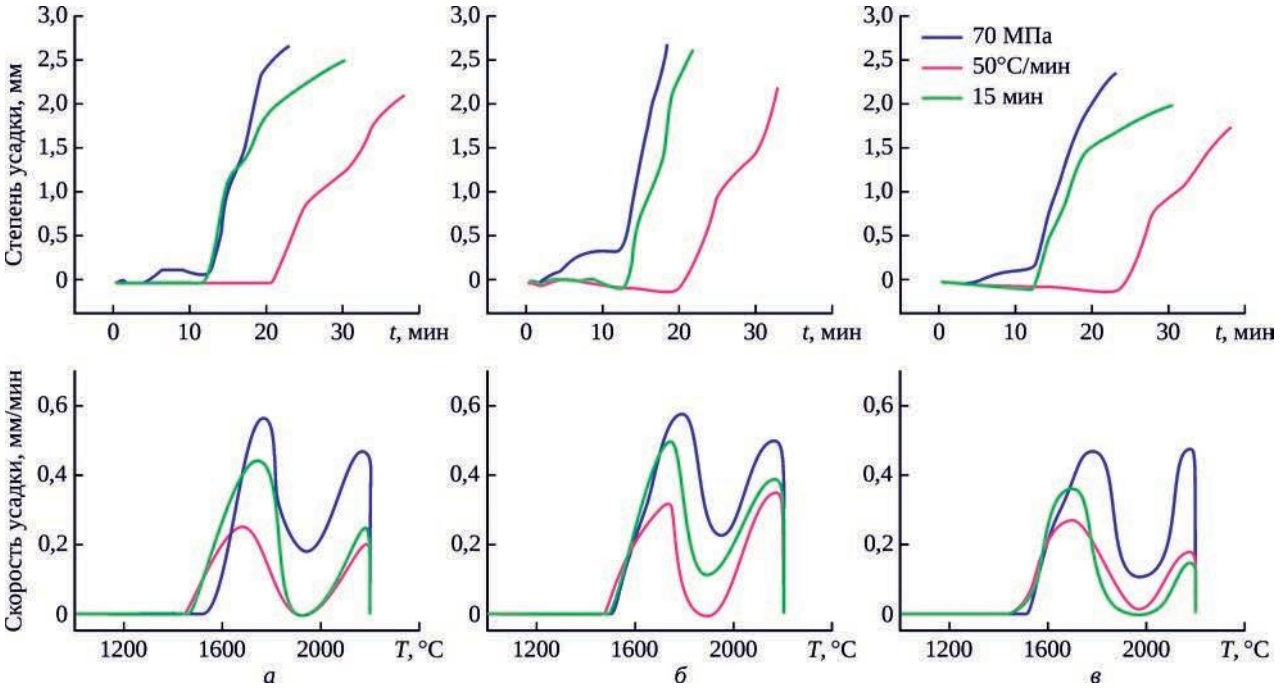

Рис. 8. Дилатометрические зависимости степени и скорости усадки SiC-порошка, имеющего в составе армирующую добавку SiC_w, от давления прессования, скорости разогрева и времени выдержки при постоянной температуре спекания ($T_{сп}$ = 2200°C):
а – 1 масс. % SiC_w; *б* – 3 масс. % SiC_w; *в* – 10 масс. % SiC_w

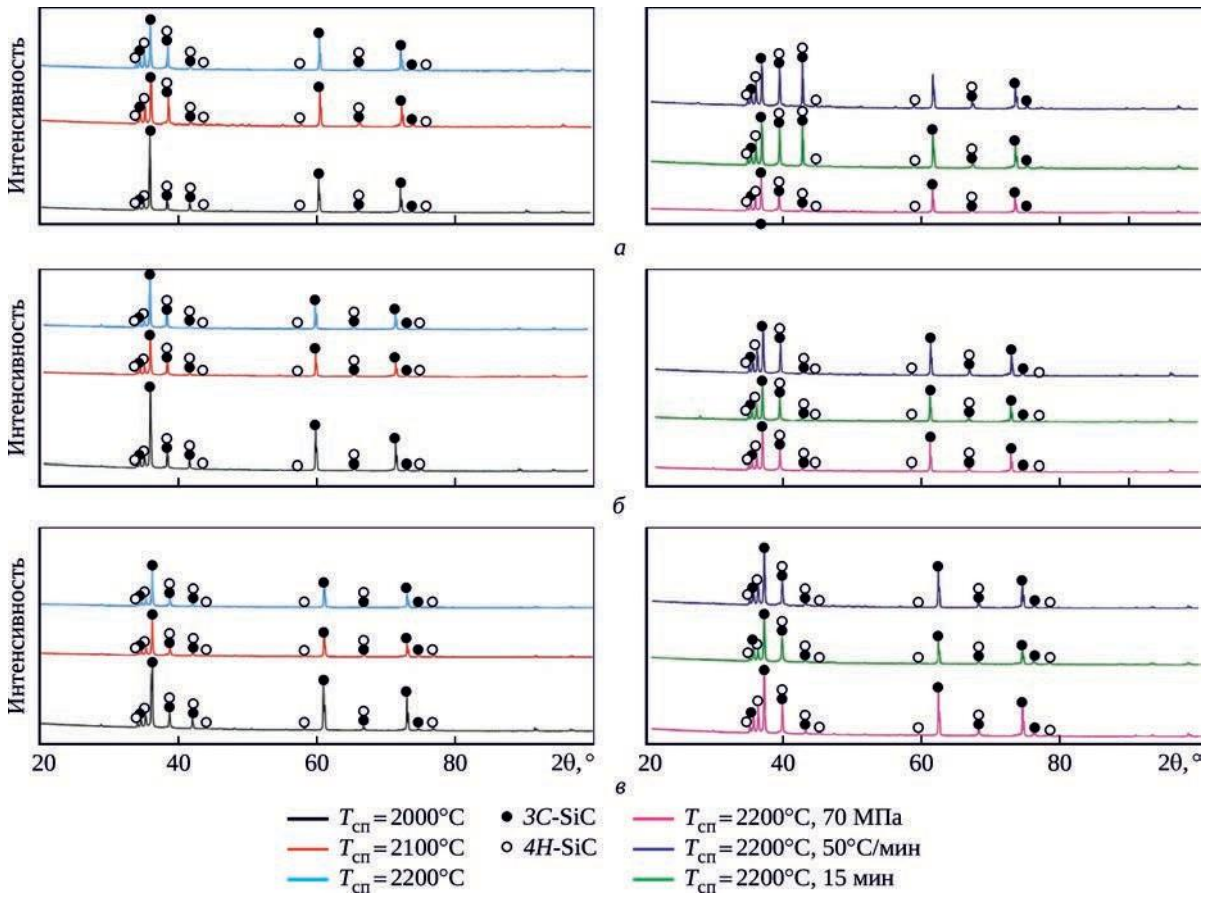

Рис. 9. Дифрактограммы образцов SiC/SiC_w-керамики, полученных при различных режимах ИПС:
а – 1 масс. % SiC_w; *б* – 3 масс. % SiC_w; *в* – 10 масс. % SiC_w

отраженную на дилатометрической зависимости, может вносить изменение характеристик графита, из которого изготовлена пресс-оснастка, ввиду его возможного термического расширения, как показано в работе [29]. Также установлено, что кривые уплотнения (степень усадки) не выходят на плато даже при достижении максимальной температуры, что указывает на незавершенность процесса усадки и, соответственно, на неполное спекание порошка.

При варьировании режимов спекания выраженный положительный эффект, связанный с увеличением степени усадки порошка SiC при консолидации, наблюда-

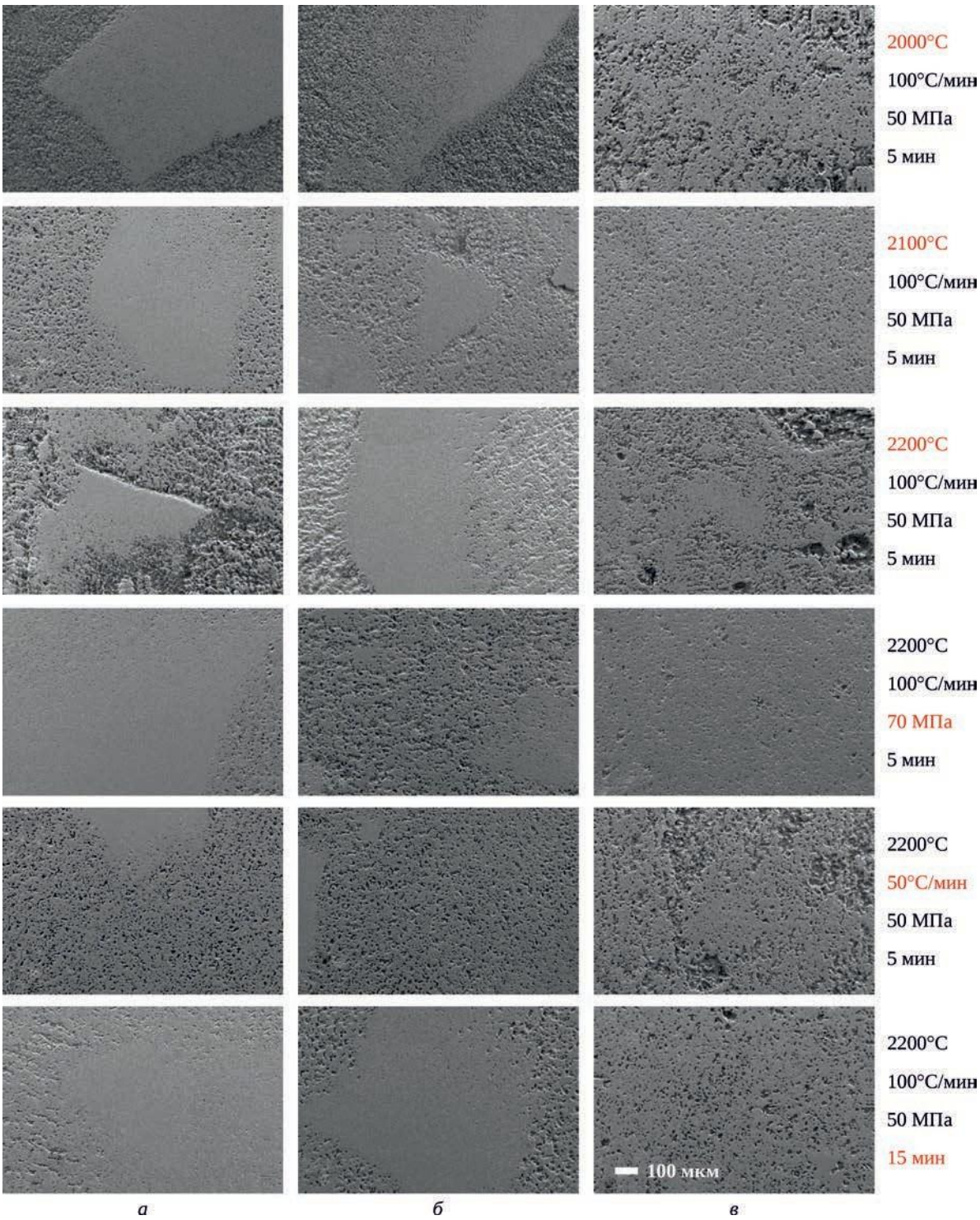

Рис. 10. РЭМ-изображения поверхности поперечных срезов образцов SiC/SiC_w-керамики, полученных при различных режимах ИПС:
а – 1 масс. % SiC_w; *б* – 3 масс. % SiC_w; *в* – 10 масс. % SiC_w

ется при повышении давления прессования с 50 до 70 МПа и увеличении времени выдержки при максимальной температуре с 5 до 15 мин, вне зависимости от количества армирующей добавки (рис. 8). Максимальное уплотнение достигается при повышении давления прессования. Кривые скорости усадки также соответствуют двухстадийному процессу. Кривая усадки порошков не выходит на плато, что указывает на незавершенность процесса спекания.

По данным РФА (рис. 9) определено, что состав всех образцов полученной SiC/SiC_w-керамики включает кристаллические фазы SiC двух модификаций (кубическая и ромбоэдрическая), вне зависимости от количества армирующей добавки и режимов ИПС. Интенсивность дифракционных максимумов высокая. Аморфных фаз в виде частично окисленного SiC, а также посторонних примесей не обнаружено. Состав образцов соответствует составу исходного порошка SiC и добавки SiC_w.

Методом РЭМ исследована морфология поверхности образцов SiC/SiC_w-керамики (рис. 10 и рис. 11). Выявлено, что структура негомогенна, представлена крупными монолитными образованиями и пористыми областями. На монолитных участках также наблюдается незначительное количество пор, в частности у образцов, полученных при $T_{сп}$ = 2000°С. Установлено, что изменение режимов спекания, а именно повышение температуры до 2200°С, времени выдержки до 15 мин, давления прессования до 70 МПа и снижение скорости разогрева до 50°С/мин, способствует исключению данных пор в объеме SiC/SiC_w-керамики. Исключение представляют образцы, содержащие 10 масс. % армирующей добавки, у которых количество и размер пористых образований значительно увеличиваются.

Пористые области в структуре образцов, сформированные вокруг монолитных агломератов, также представлены не проникающими в объем (поверхностными) порами (см. рис. 11). Характер сформированных пор указывает на то, что их образование связано с неполным протеканием процесса спекания тугоплавкой карбидной системы в присутствии аналогичных по составу армирующих компонентов. Исключить наличие данных пор можно, во-первых, повысив температуру спекания, что нецелесообразно с точки зрения эксплуатации оборудования и себестоимости процесса. Вторым решением является введение в состав спекаемой смеси более высокодисперсной фракции добавок тугоплавких карбидов или боридов металлов, по сравнению с исходным спекаемым порошком SiC.

При изучении физико-механических характеристик образцов SiC/SiC_w-керамики определено, что изменение режимов спекания и наличие армирующей добавки приводит к изменению относительной плотности, микротвердости и прочности при сжатии. Микротвердость по Виккерсу (HV) достигает в среднем значений 2400…2600, что выше в сравнении с образцами, полученными в отсутствие армирующей добавки (рис. 12).

Очевидно, что повышение температуры интенсифицирует зернограничную диффузию и пластическое течение материала на границе контакта зерен порошка, что благоприятно сказывается на эффективности процесса спекания [30]. Однако повышение температуры в диапазоне 2000…2200°С не влияет на микротвердость SiC-керамики, полученной в отсутствие армирующей добавки, средние значения HV находятся в пределах 2200…2300 (см. рис. 12,*а*). Аналогичный эффект наблюдается для образцов с армирующей добавкой: микротвердость изменяется с повышением $T_{сп}$ незначительно.

Увеличение концентрации SiC_w в диапазоне 0…10 масс. % повышает микротвердость керамики до средних значений 2500…2600 (см. рис. 12,*б–г*). При этом видно, что образцы с добавкой в количестве 10 масс. % имеют незначительно сниженную микротвердость по сравнению с другими образцами SiC/SiC_w-керамики. Вероятно, это обусловлено тем, что повышение концентрации армирующей добавки приводит к некоторой неоднородности в микроструктурной организации зерен в объеме керамики, о чем также свидетельствует увеличение дисперсии микротвердости. Наблюдается разброс значений микротвердости, полученных в 10 точках на отдельных участках поверхности образца, лежащих на диаграмме размаха за пределами межквартильного диапазона. Также это может быть связано с изменением интенсивности процесса спекания исход-

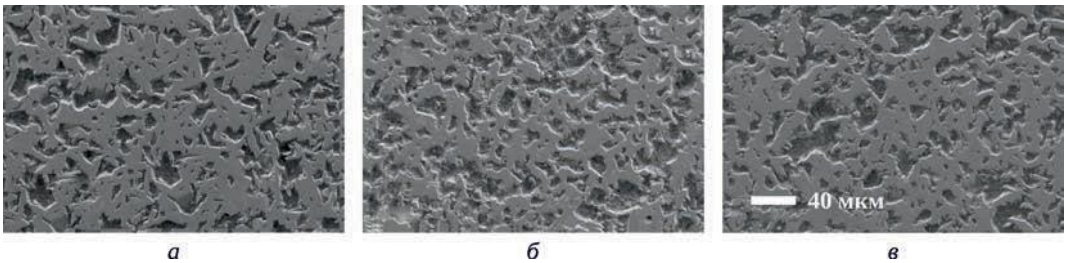

Рис. 11. РЭМ-изображения поверхности (пористые области) поперечных срезов образцов SiC/SiC_w-керамики, полученных на режиме $T_{сп}$ = 2100°С, 50 МПа, 100°С/мин, 5 мин: *а* – 1 масс. % SiC_w; *б* – 3 масс. % SiC_w; *в* – 10 масс. % SiC_w

ного SiC-порошка в присутствии добавки SiC-вискеров, так как их количество влияет на эффективность упаковки и перегруппировки частиц при спекании и, соответственно, его усадки, как было показано выше на дилатометрических зависимостях (см. рис. 7 и рис. 8).

Определена относительная плотность образцов SiC/SiC_w-керамики (рис. 13), она высока и варьируется в пределах 80,3…88,8%. Наличие армирующей добавки не оказывает значительного влияния на относительную плотность, аналогично повышению температуры про-

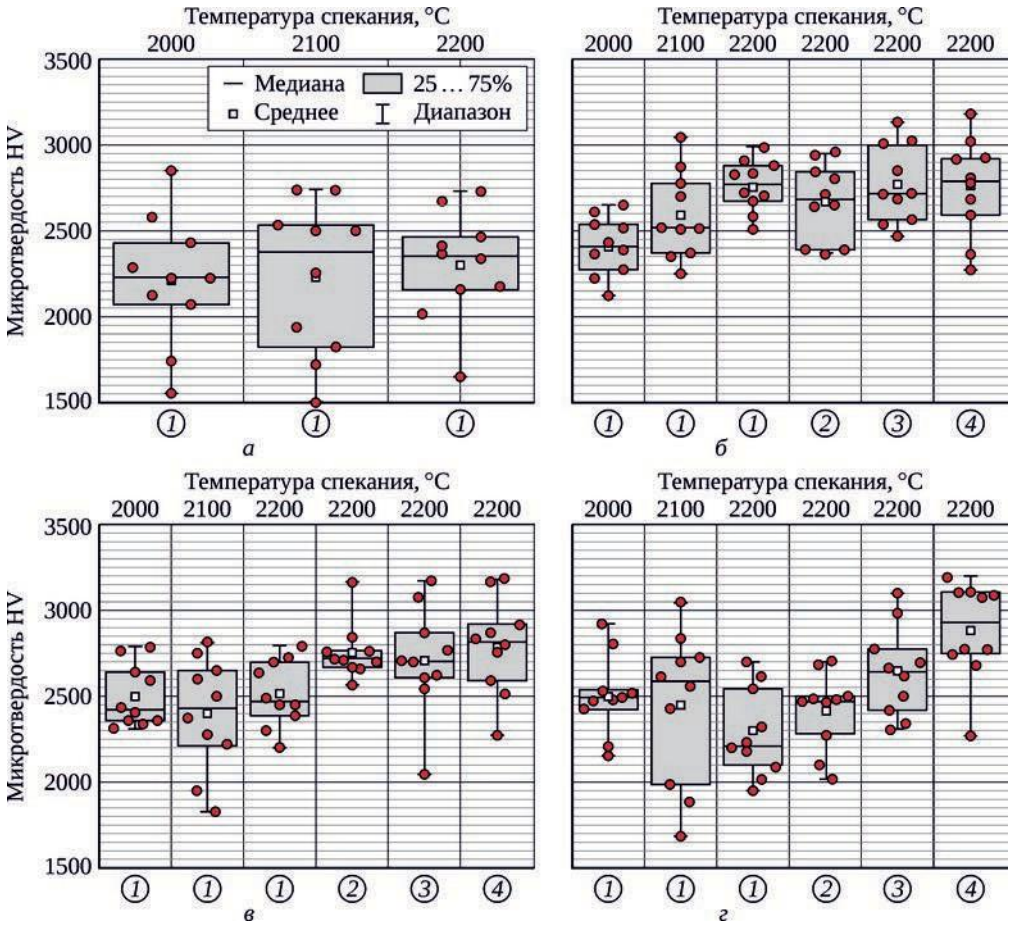

Рис. 12. Дисперсия микротвердости по Виккерсу образцов без армирующей добавки и образцов SiC/SiC_w-керамики, полученных при различных режимах ИПС:
а – без SiC_w; *б* – 1 масс. % SiC_w; *в* – 3 масс. % SiC_w; *г* – 10 масс. % SiC_w;
1 – 50 МПа, 100°С/мин, 5 мин; *2* – 70 МПа; *3* – 50°С/мин; *4* – 15 мин



Рис. 13. Относительная плотность образцов SiC/SiC_w-керамики, полученных при различных режимах ИПС:
а – 1 масс. % SiC_w; *б* – 3 масс. % SiC_w; *в* – 10 масс. % SiC_w;
1 – 50 МПа, 100°С/мин, 5 мин; *2* – 70 МПа; *3* – 50°С/мин; *4* – 15 мин

цесса до 2200°С. Увеличение плотности наблюдается при изменении режимов прессования, скорости разогрева и времени выдержки. Отклонение от максимального значения плотности SiC-керамики без добавок составляет 11,2…19,7%, что обусловлено наличием пористости в объеме керамики, как было показано на РЭМ-изображениях (см. рис. 10 и рис. 11).

Проведена оценка теплофизических свойств образцов. Теплофизические свойства SiC-керамики с введенными армирующими компонентами в виде SiC-вискеров представляют практический интерес для промышленности. Благодаря своей протяженной структуре (см. рис. 5) вискеры способны образовывать эффективные теплопроводящие мостики в матрице порошкового SiC. Это может приводить к повышению общей теплопроводности материала, что важно там, где эффективный отвод тепла является критическим фактором. Также введение армирующих компонентов может способствовать изменению температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) керамики. Так, например,

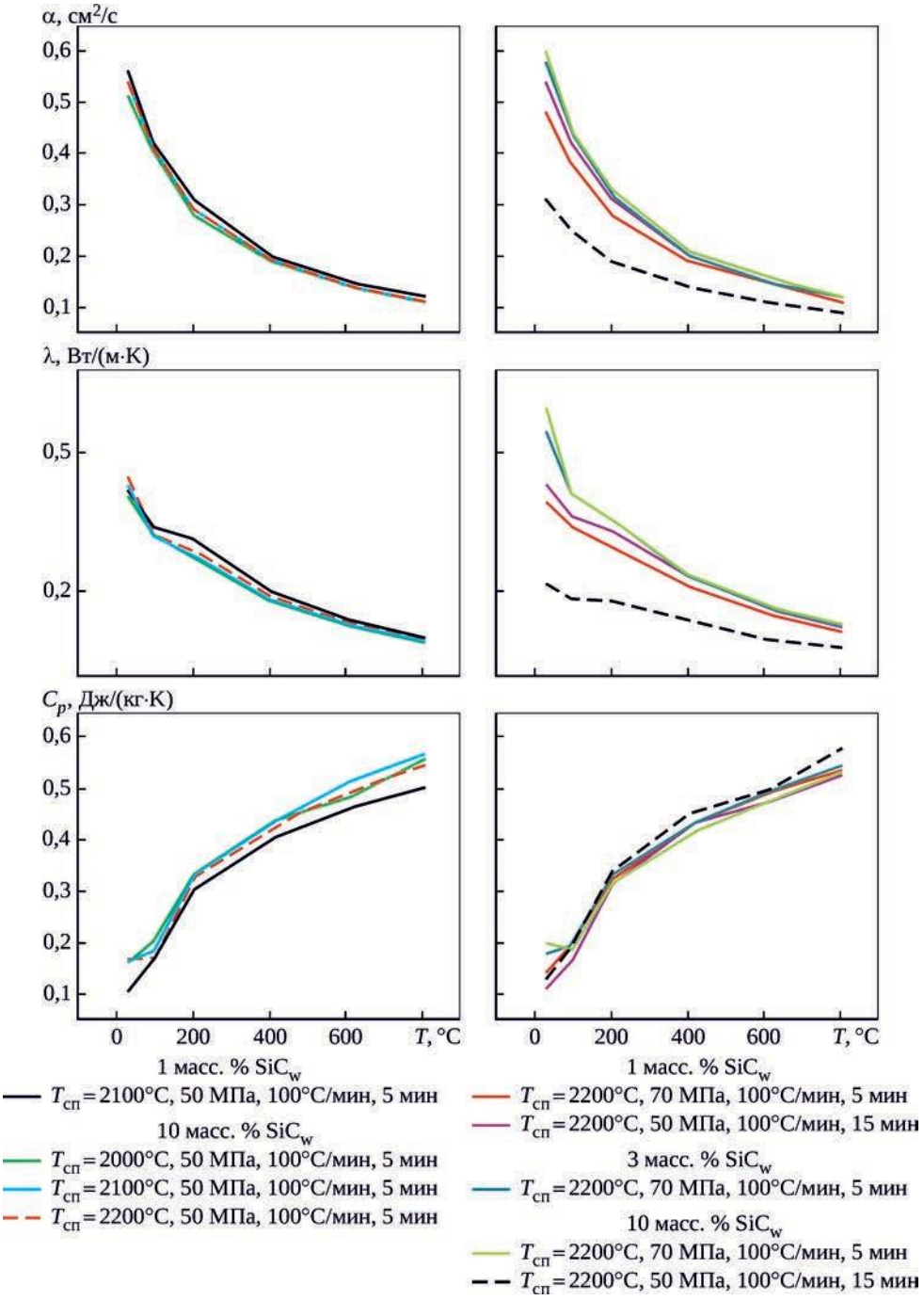

Рис. 14. Температуропроводность, коэффициент теплопроводности и удельная теплоемкость образцов SiC/SiC_w-керамики, полученных при различных режимах ИПС

вискеры обладают низким ТКЛР и способны уменьшить напряжения, возникающие в материале при перепадах температур. В свою очередь, это может благоприятно сказываться на способности металлокерамических изделий выдерживать тепловые удары при резком росте и снижении температуры. Это особенно важно там, где требуется высокая термическая стабильность и минимальная деформация материала.

Путем измерений определены температуропроводность (α), коэффициент теплопроводности (λ) и удельная теплоемкость (C_p). Установлено, что значения α и λ образцов SiC/SiC_w-керамики находятся в одном диапазоне и имеют тенденцию к снижению вне зависимости от количества армирующей добавки (рис. 14). При этом они незначительно выше значений α и λ SiC-керамики без добавок. Незначительные изменения, вероятно, обусловлены одинаковым химическим составом керамики и вискеров, а также низкой концентрацией SiC_w в составе образцов, которая не превышает 10 масс. %.

Общий тренд уменьшения коэффициента теплопроводности (λ) для всех экспериментальных образцов по сравнению с теоретическими величинами обусловлен повышенным рассеянием фононов в многозернистом образце [31]. На рассеяние фононов в поликристаллической керамике влияют внутренние свойства зерен, дефекты и наличие зернограничных фаз [32]. Последнее обстоятельство объясняет выявленные различия в коэффициенте теплопроводности полученной керамики SiC/SiC_w, поскольку армирующая добавка формирует межзеренные границы разных теплофизических свойств [33]. Также армирующая добавка приводит к увеличению количества дефектов и интерфейсов в образце (например, на границе контакта частицы порошка и вискеров), которые препятствуют переносу фононов и не способствуют теплопередаче [34]. Кроме этого, отмечено снижение коэффициента теплопроводности с повышением температуры у всех образцов во всем диапазоне температурных испытаний. Это связано с тем, что теплопередача в материале также зависит от колебаний кристаллической решетки, а при повышении температуры данные колебания усиливаются ввиду увеличения центров рассеяния фононов при их столкновении друг с другом, а также на границе зерен, дефектах и порах во всем объеме материала. Рассеяние фононов снижает подвижность и длину их свободного пробега, уменьшая теплопроводность. Удельная теплоемкость (C_p) зависит в основном от типа структурных компонентов керамики (частицы порошка и вискеры) и их соотношения. Теплоемкость полученной керамики SiC/SiC_w выше, чем SiC-керамики без добавок, и увеличивается с ростом температуры, что соответствует литературным данным [35; 36].

Заключение

Проведено исследование по получению SiC-керамики с армирующей добавкой в виде SiC_w по технологии искрового плазменного спекания. Изучена динамика спекания порошка SiC с 1, 3 и 10 масс. % добавки на различных режимах. Установлено, что спекание протекает в две стадии уплотнения независимо от количества добавки. Первая стадия начинается при температуре 1800…1850°C и характеризуется максимальной скоростью, вторая протекает при 2000…2100°C. Увеличение температуры, давления прессования и времени выдержки повышают эффективность спекания вне зависимости от количества добавки. Максимальное уплотнение достигается при повышении давления прессования, но кривая усадки не выходит на плато, свидетельствуя о незавершенности процесса спекания. Оптимальными режимами спекания SiC/SiC_w-керамики по технологии ИПС следует считать температуру ≥ 2000°C, давление прессования ≥ 50 МПа, скорость разогрева ≥ 50°C/мин, время выдержки при максимальной температуре ≥ 10 мин.

Состав всех образцов SiC/SiC_w-керамики отвечает кристаллическому SiC двух модификаций: кубической и гексагональной. Вне зависимости от количества армирующей добавки структура керамики негомогенная, имеет монолитные и пористые образованиями. Поры в структуре образцов являются поверхностными, не проникают в объем. Количество пор может быть снижено за счет выбора оптимальных режимов спекания. Определено, что наличие 1, 3 и 10 масс. % армирующей добавки увеличивает микротвердость (HV = 2500…2900) по сравнению с показателем SiC-керамики без добавки (HV = 2200…2300). Повышение концентрации добавки до 10 масс. % сопровождается некоторым снижением однородности в микроструктурной организации зерен в объеме керамики. Диапазон относительной плотности образцов SiC/SiC_w-керамики составляет 80,3…88,8%.

Установлено, что температуропроводность, коэффициент теплопроводности и удельная теплоемкость всех образцов SiC-керамики и ее армированной формы SiC/SiC_w находятся в одном диапазоне, а α и λ имеют тенденцию к снижению при повышении температуры. Эти незначительные изменения теплофизических характеристик, вероятно, обусловлены одинаковым химическим составом керамики и вискеров, а также низкой концентрацией добавки (до 10 масс. %) в составе образцов.

Следует констатировать перспективность технологии ИПС для получения армированных форм высокотемпературной керамики высокого качества, востребованной для авиадвигателестроения, при условии проведения дальнейших исследований, в том числе с получением конструктивно подобных элементов и образцов-демонстраторов изделий.

Литература

1. Karadimas G., Salonitis K. Ceramic matrix composites for aero engine applications: a review // Applied Sciences. 2023. Vol. 13, no. 5. Art. 3017. 42 p. DOI 10.3390/app13053017.
2. Eom J.-H., Kim Y.W., Raju S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: a review // Journal of Asian Ceramic Societies. 2013. Vol. 1, no. 3. P. 220–242. DOI 1016/j.jascer.2013.07.003.
3. Case study of failure in a glass-sealed SiC/SiC-based composite creep tested at 1100°C in air / I.J. Davies, T. Ogasawara, T. Ishikawa, N. Suzuki // Materials Letters. 2001. Vol. 48, iss. 3/4. P. 205–209. DOI 10.1016/S0167-577X(00)00304-9.
4. Ferraris M., Montorsi M., Salvo M. Glass coating for SiC_f/SiC composites for high-temperature application // Applied Mechanics and Materials. 2000. Vol. 48, iss. 18/19. P. 4721–4724. DOI 10.1016/S1359-6454(00)00263-9.
5. Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview // Composites Science and Technology. 2004. Vol. 64, iss. 2. P. 155–170. DOI 10.1016/S0266-3538(03)00230-6.
6. Fareed A.S., Cropper C.C., Rossing B.R. Joining techniques for fiber-reinforced ceramic matrix composites // Ceramic Engineering and Science Proceedings. 1999. Vol. 20, iss. 4. P. 61–70.
7. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites: a review / S. Zhua, M. Mizunob, Y. Kagawa, Y. Mutoh // Composites Science and Technology. 1999. Vol. 59, iss. 6. P. 833–851. DOI 10.1016/ S0266-3538(99)00014-7.
8. SiC–SiC_f CMC manufacturing by hybrid CVI–PIP techniques: process optimization / A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C. Nannetti, B. Riccardi, J. Yeatman // Fusion Engineering and Design. 2000. Vol. 51/52. P. 159–163. DOI 10.1016/S0920-3796(00)00310-0.
9. Goto K., Kagawa Y. Fracture behaviour and toughness of a plane-woven SiC fibre-reinforced SiC matrix composite // Materials Science and Engineering A. 1996. Vol. 211, iss. 1/2. P. 72–81. DOI 10.1016/0921-5093(96)10170-2.
10. DiCarlo J.A., Yun H.M., Hurst J.B. Fracture mechanisms for SiC fibers and SiC/SiC composites under stress-rupture conditions at high temperatures // Applied Mathematics and Computation. 2004. Vol. 152, no. 2. P. 473–481. DOI 10.1016/ S0096-3003(03)00570-8.
11. Thermal-mechanical-oxidation coupled first matrix cracking stress model for fiber reinforced ceramic-matrix composites / Y. Deng, W. Li, J. Ma, Y. Li // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41, no. 16. P. 4016–4024. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.033.
12. Direct ink writing of ZrB_2-SiC chopped fiber ceramic composites / J.W. Kemp, A.A. Diaz, E.C. Malek et. al // Additive Manufacturing. 2021. Vol. 44. Art. 102049. DOI 10.1016/j.addma.2021.102049.
13. Evans A.G., Zok F.W., McMeeking R.M. Fatigue of ceramic matrix composites // Acta Metallurgica et Materialia. 1995. Vol. 43, no. 3. P. 859–875. DOI 10.1016/0956-7151(94)00304-Z.
14. Florian M., de Carvalho L.E., Alves Cairo C.A. SiC_f/SiC composite: attainment methods, properties and characterization // Advances in ceramics – synthesis and characterization, processing and specific applications / ed. by C. Sikalidis. InTech, 2011. DOI 10.5772/17442.
15. Naslain R.R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 1998. Vol. 29A, iss. 9/10. P. 1145–1155. DOI 10.1016/S1359-835X(97)00128-0.
16. Evans A.G., Marshall D.B. Overview no. 85. The mechanical behavior of ceramic matrix composites // Acta Metallurgica. 1989. Vol. 37, no. 10. P. 2567–2583. DOI 10.1016/0001-6160(89)90291-5.
17. Stability in air at ambient temperature of BN coatings processed from BCl_3-NH_3-H_2 gas mixtures / S. Le Gallet, F. Rebillat, A. Guette, R. Naslain // High temperature ceramic matrix composites. Wiley, 2001. P. 187–192. DOI 10.1002/3527605622.ch30.
18. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z.Y. Hu, Z.H. Zhang, X.W. Cheng, F.C. Wang, Y.F. Zhang, S.L. Li // Materials & Design. 2020. Vol. 191. Art. 108662. DOI 10.1016/j.matdes.2020.108662.
19. Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ / А.И. Орлова, А.К. Корытцева, А.Е. Канунов, В.Н. Чувильдеев, А.В. Москвичева, Н.В. Сахаров, М.С. Болдин, А.В. Нохрин // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 3. С. 372–377.
20. Григорьев Е.Г., Калин Б.А. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков : учебное пособие. М. : МИФИ, 2008. 152 с.
21. Preparation of porous SiC-ceramics by sol-gel and spark plasma sintering / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.V. Golub, V.Y. Mayorov, V.A. Avramenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2017. Vol. 82. P. 748–759. DOI 10.1007/s10971-017-4367-2.

22. Получение керамического материала состава HfB_2-SiC (45 об. %) и исследование его поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, В.А. Авраменко, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. Т. 59, № 11. С. 1542–1547. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_22020418_11320779.pdf.
23. Получение керамических материалов состава HfB_2-SiC (10–20 об. %) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, В.А. Авраменко, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. Т. 59, № 12. С. 1611–1632. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_22453388_60273110.pdf.
24. Реакционное искровое плазменное спекание SiC и SiC-HfB_2 керамики на основе природного возобновляемого сырья / Н.П. Шапкин, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, И.Ю. Буравлев, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.П. Завъялов, А.А. Белов, А.С. Портнягин, А.В. Герасименко, А.Н. Драньков // Журнал неорганической химии. Т. 66, № 5. С. 575–584. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_45065957_87280251.pdf.
25. Получение функционально-градиентных материалов на основе карбида кремния и высоколегированной стали по технологии искрового плазменного спекания / С.В. Чуклинов, В.И. Сергиенко, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, Е.Ю. Марчуков, А.Н. Мухин // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68, № 1. С. 115–132. DOI 10.31857/S0044457X22601237.
26. Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB_2-SiC_w ultra-high temperature ceramics / X. Zhang, L. Xu, S. Du, C. Liu, J. Han, W. Han // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 466. P. 241–245. DOI 10.1016/j.jallcom.2007.11.018.
27. Влияние вискеров карбида кремния на физико-механические свойства керамического композиционного материала ZrB_2/SiC / В.А. Воронов, Ю.Е. Лебедева, А.С. Чайникова, Д.М. Ткаленко, А.А. Шавнев // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 1. С. 110–116. DOI 10.31857/s0002337x22010134.
28. Карбид кремния / под ред. Г. Хениша, Р. Роя ; пер. с англ. С.Н. Горина. М. : Мир, 1972. 386 с.
29. Graphite creep negation during flash spark plasma sintering under temperatures close to 2000°C / C. Manière, G. Lee, J. McKittrick, A. Maximenko, E.A. Olevsky // Carbon. 2020. Vol. 162. P. 106–113. DOI 10.1016/j.carbon.2020.02.027.
30. Рахаман М.Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание : учебное пособие : пер. с англ. Нижний Новгород : ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. 741 с.
31. Thermal conductivity analysis of SiC ceramics and fully ceramic microencapsulated fuel composites / H.-G. Lee, D. Kim, S.J. Lee, J.Y. Park, W.-J. Kim // Nuclear Engineering and Design. 2017. Vol. 311. P. 9–15. DOI 10.1016/j.nucengdes.2016.11.005.
32. Effect of grain boundaries on thermal conductivity of silicon carbide ceramic at 5 to 1300 K / K. Watari, H. Nakano, K. Sato, K. Urabe, K. Ishizaki, S. Cao, K. Mori // Journal of the American Ceramic Society. 2003. Vol. 86, iss. 10. P. 1812–1814. DOI 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03563.x.
33. Получение объемных изделий из металломатричного композита Cu-SiC для энергоэффективных теплопроводящих систем / Д.С. Никитин, И.И. Шаненков, А. Насырбаев, Ю.Н. Вымпина, Е.Г. Орлова, А.С. Ивашутенко, А.А. Сивков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334, № 7. С. 93–101. DOI 10.18799/24131830/2023/7/4072.
34. Reduced thermal conductivity and improved ZT of Cu-doped SnS-based bulk thermoelectric materials via compositing SnS nano-fiber strategy / Y. Qin, M. Xie, Y. Zhang, M. Wang, T. Xiong, Z. Wang, T. Zhao // Ceramics International. 2023. Vol. 49. P. 34481–34489. DOI 10.1016/j.ceramint.2023.08.027.
35. Kultayeva S., Kim Y.-W., Song I.-H. Effects of dopants on electrical, thermal, and mechanical properties of porous SiC ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 41, iss. 2. P. 4006–4015. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.049.
36. Effect of pore structure evolution on mechanical properties and thermal conductivity of porous SiC-Mullite ceramics / T. Guo, Z. Liu, C. Yu, J. Ding, P. Yu, C. Deng // Ceramics International. 2023. Vol. 49. P. 33618–33627. DOI 10.1016/j.ceramint.2023.08.040.

Материалы получены редакцией 17.01.2024

Для цитирования:

Папынов Е.К., Шичалин О.О., Чуклинов С.В., Сергиенко В.И., Марчуков Е.Ю., Белов А.А., Буравлев И.Ю. Получение высокотемпературной армированной SiC/SiC_w-керамики по технологии искрового плазменного спекания для задач авиадвигателестроения // Авиационные двигатели. 2024. № 1 (22). С. 11–26.