

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА ИЗГИБ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© М. А. Марков¹, С. В. Вихман², А. Н. Беляков¹, Д. А. Дюскина^{1,*},
А. Д. Каштанов¹, С. Н. Перевислов¹, А. Г. Чекуряев¹, А. Д. Быкова¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: randkald@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

После доработки 25 мая 2023 г.

Принята к публикации 23 июня 2023 г.

На основе экспериментальных данных подтверждены высокотемпературные прочностные свойства керамических реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния в воздушной и вакуумной среде. В качестве критерия определен предел прочности на изгиб образцов прессованных и литых керамических материалов при температурах до 1400°C. Высокотемпературные испытания демонстрируют гарантированную прочность керамики выше 100 МПа. Приведен пример изготовления керамического сложнопрофильного изделия с использованием технологии горячего шликерного литья под давлением в аддитивные водорастворимые формы. Апробация комбинированной технологии позволяет получать лопастные керамические элементы толщиной порядка 1 мм.

Ключевые слова: жаростойкая керамика; реакционно-спеченный карбид кремния; высокотемпературные испытания

DOI: 10.31857/S0044461823010036; EDN: HUFWAN

Для высокотемпературных изделий газовых турбинных двигателей и иных систем преобразования энергии одним из наиболее значимых разрушающих параметров являются изгибающие нагрузки, которые необходимо учитывать при обосновании выбора керамического материала. В центробежных изделиях, как правило, максимальные изгибающие напряжения приходятся на лопастные элементы (или выходные кромки). Например, при использовании в качестве рабочего материала молибдена (плотность 10.22 г·см⁻³) тонкие лопасти рабочего колеса турбины в среде защитного газа аргона при температуре эксплуатации 1200°C и высоких скоростях вращения на валу (более 20 000 об·мин⁻¹) могут испытывать нагрузки до 500 МПа. Однако в случае применения более легких керамических материалов нагрузки в лопастях при вращении могут быть уменьшены фактически кратно плотности. Так, карбид кремния, характеризующий-

ся прочностью на изгиб более 300 МПа и фазовой стабильностью при высоких температурах, имеет низкую плотность 3.21 г·см⁻³, что говорит о перспективах его применения в специальных жаростойких изделиях машиностроения.

Другим важным параметром может быть предел прочности при растяжении, но для керамических материалов данный параметр не определяется, так как керамика не подвержена текучести и характеризуется длительной прочностью, в то время как для металлов данный параметр является информативным. На сегодня существует единственный европейский стандарт,* регламентирующий методику проведе-

* International standart ISO 17565:2003 (E) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for flexural strength of monolithic ceramics at elevated temperature.

ния высокотемпературных прочностных испытаний керамических материалов на изгиб с ограничением температурного режима до 1200°C.

Следует отметить, что стандартизация методики высокотемпературных прочностных испытаний затруднена, так как поведение различных классов высокотемпературных материалов (металлов, сплавов, карбидных, нитридных и оксидных керамик) существенно различается в зависимости от условий проведения измерений. Подходы к стандартизации методик, характеризующиеся относительной универсальностью в данном вопросе, наиболее подробно описаны в работе [1], что требует использования достаточно сложного и дорогостоящего оборудования.

Приведенные факты являются объективным сдерживающим фактором для получения новых научных данных о жаропрочности конструкционных керамических материалов, используемых, в частности, в двигателестроении.

Цель работы — проведение высокотемпературных испытаний керамических карбидокремниевых материалов на изгиб при температурах до 1400°C в воздушной и защитной вакуумной среде.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований использованы реакционно-спеченные керамические материалы на основе карбида кремния, полученные коллективом авторов ранее [2, 3]. В указанных работах для формования керамических заготовок были подготовлены механические смеси порошков двух составов: 100 мас% карбида кремния и 15 мас% сажи; 50 мас% карбида бора, 50 мас% карбида кремния и 15 мас% сажи. Образцы керамик получали методами холодного одноосного прессования и горячего шликерного литья под давлением с последующим реакционным спеканием полученных прессованных и литых заготовок.

Для измерения предела прочности при изгибе в защитной вакуумной среде и на воздухе была использована установка, схема которой приведена на рис. 1. Установка представляет собой опорный фланец из нержавеющей стали, на котором размещен термоизоляционный диск из карбида кремния. На опорном фланце размещается собственно образец на опорах из карбида кремния с расстоянием в 30 мм между ними. Давление на образец передается через шток нагрузкой на вольфрамовые нити, выведенные в отверстия опорного фланца. Нагрев образца и опор осуществляется за счет индукционного нагрева графитового стакана, измерение температуры осуществляется

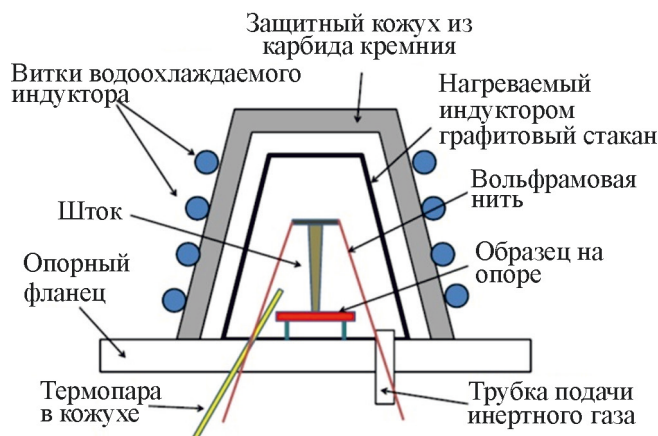


Рис. 1. Схема установки для испытаний образцов жаростойкой керамики на прочность при изгибе.

вольфрам-рениевой термопарой с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Термопара в защитном кожухе выведена снизу через опорный фланец в область, максимально близкую к образцу. Система закрыта защитным карбидокремниевым кожухом с размещенными непосредственно на нем водоохлаждаемыми витками индуктора высокочастотного нагрева.

Для обеспечения долгосрочной эксплуатации узлов и соединений установки в рабочую зону через трубку опорного фланца подается инертный газ или осуществляется откачка воздуха. Использование высокотемпературного нагрева позволяет как существенно увеличить скорость нагрева образцов (50 град·мин⁻¹ в температурном интервале до 1000°C и 30 град·мин⁻¹ при температурах 1000–1400°C), так и существенно снизить энергоемкость установки. Нагружение образца производится с заданной постоянной скоростью с одновременным измерением нагрузки тензометром и измерением температуры вблизи центра нагружаемого образца. Исследуемый образец нагружается до разрушения. Для измерений использовали образцы — балки размером 4 × 4 × 45 мм, данные усреднены по результатам 10 испытаний для каждой температурной точки.

Для исследования керамик были использованы следующие методы: исследование морфологии поверхности методом электронной микроскопии (Tescan Vega 5136-LM), определение плотности и открытой пористости методом гидростатического взвешивания,* определение модуля упругости резонансным

* ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры.

ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний.

методом, определение прочностных свойств на сжатие,* определение микротвердости по методу Виккерса.**

Обсуждение результатов

Прессованные керамики характеризуются большей плотностью, прочностью на изгиб и микротвердостью по сравнению с таковыми у образцов тех же составов, но сформованных методом горячего шликерного литья. Керамика на основе SiC, модифицированного B₄C, обладает меньшей плотностью в сочетании с большей микротвердостью по сравнению с SiC керамикой (см. таблицу).

После спекания структуру спеченных материалов можно рассматривать как каркас (рис. 2), состоящий из зерен исходных компонентов, скрепленный за счет «связующего наполнителя» — зерен вторичного SiC. Представленная структура, полученная в поперечном сечении образцов синтезированных керамик, является характерной для реакционно-спеченного SiC, что подтверждается работами многих авторов [4–8].

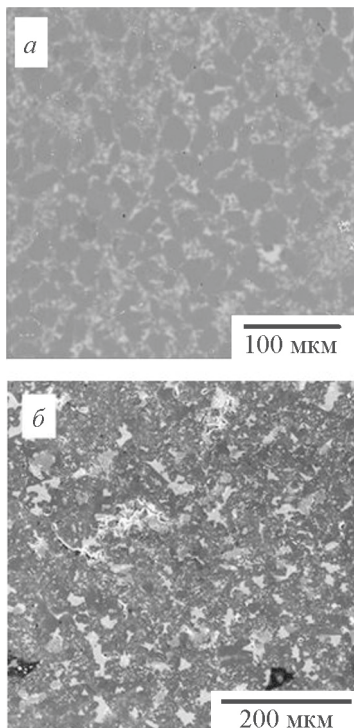


Рис. 2. Характерная структура прессованных реакционно-спеченных керамик SiC (а), SiC-B₄C (б).

* ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электро-технические. Методы испытаний.

** ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

В результате прочностных испытаний SiC керамик при изгибе на воздухе (в окислительной среде) при различной температуре определено, что с повышением температуры прочность литых и прессованных керамик стремительно возрастает (рис. 3). Этот факт можно объяснить образованием пленки SiO₂ (кварца) на частицах SiC при его окислении (рис. 4). Согласно литературным данным [9], окисление SiC на воздухе начинается от 600°C и выше, но при 1000°C процесс протекает более интенсивно. Пленка SiO₂, характеризующаяся высокой вязкостью, заполняет остаточные поры материала, образует барьер для дальнейшего окисления частиц за счет замедления диффузии кислорода и повышает прочность их сцепления. Однако при температуре выше 1200°C наблюдается выраженная тенденция к падению прочности керамики, что можно связать с охрупчиванием и появлением пластичности остаточного кремния, в результате чего в объеме материала формируются и развиваются концентраторы напряжений.

Результаты прочностных испытаний керамик при изгибе в вакууме (в защитной среде) значительно

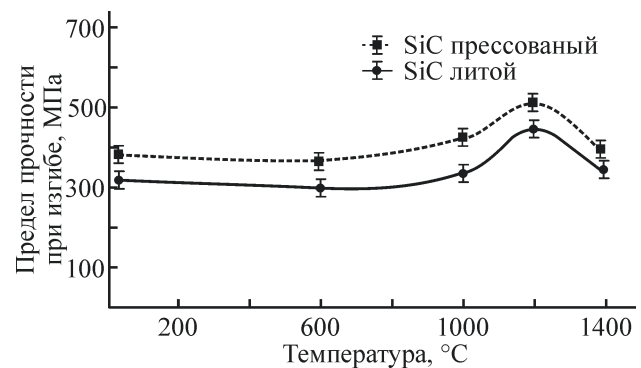


Рис. 3. Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик на воздухе.

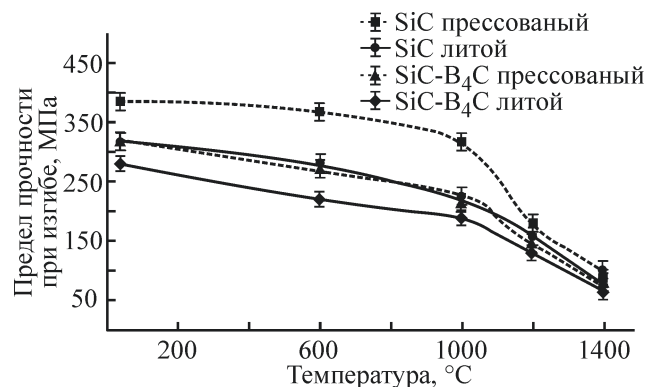


Рис. 4. Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик в защитной среде (в вакууме).

Прочностные характеристики керамик на основе SiC

Материал	Плотность $\rho \pm 0.2, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	Открытая пористость $P \pm 0.1, \%$	Модуль упругости $E_{\text{упр}} \pm 20, \text{ ГПа}$	Прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}} \pm 20, \text{ МПа}$	Микротвердость $HV \pm 1, \text{ ГПа}$
Литой SiC	3.04	1.0	360	320	20
Литой $\text{W}_4\text{C-SiC}$ (50/50 мас%)	2.72	1.0	310	280	33
Прессованный SiC	3.11	0.1	395	390	21
Прессованный $\text{W}_4\text{C-SiC}$ (50/50 мас%)	2.73	0.2	320	320	33

но отличаются от испытаний на воздухе (рис. 4). Прочность керамик падает и по достижении 1400°C принимает значения менее 100 МПа, что становится критичным для применения керамики в центробежных жаростойких конструкциях.

Рассмотрим возможность построения макета сложной модели центробежного изделия с несколькими тонкостенными лопастями толщиной порядка 1 мм из литой керамики на основе SiC [состав 70 мас% крупной фракции SiC (35–45 мкм), 30 мас%

мелкой фракции SiC (3–5 мкм), 15 мас% C]. Процесс горячего шликерного литья под давлением осуществляется в обратную форму из водорастворимого пластика на основе поливинилового спирта при давлении 3–5 бар. Удаление литейной формы происходит посредством растворения пластика на основе поливинилового спирта в течение 48 ч, полученная керамическая отливка проходит ступенчатую термообработку (сушку) для удаления парафиново-восковой связи, после чего силицируется (рис. 5).

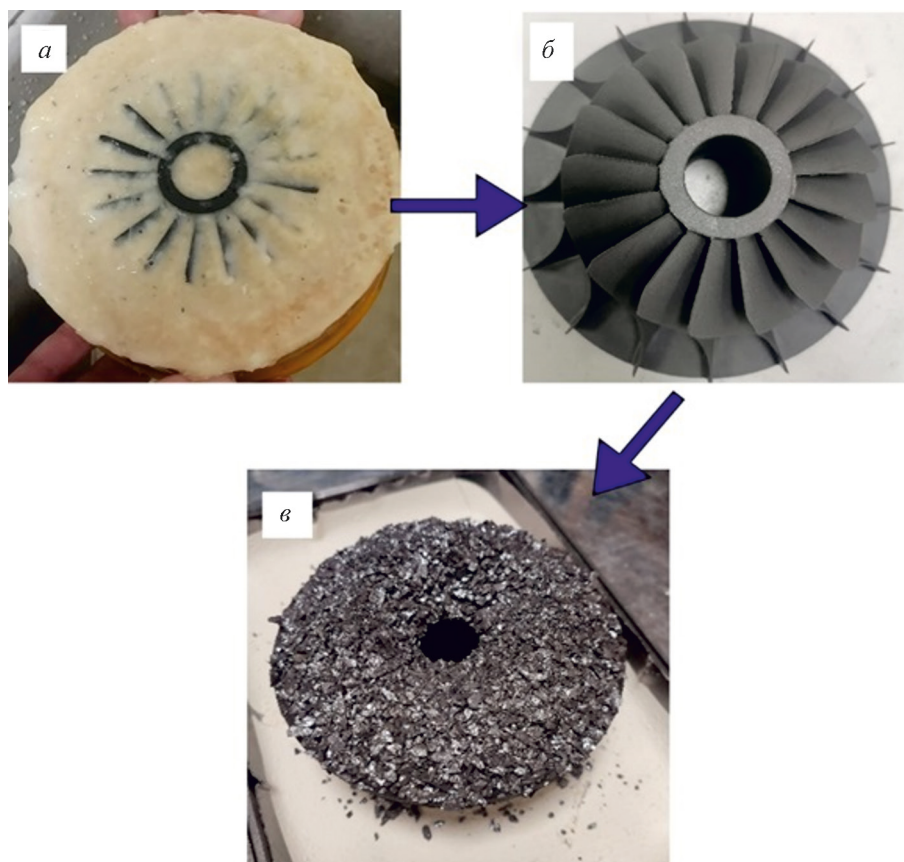


Рис. 5. Макет изделия с лопастями, сформированный литьем.

a — растворение литейной формы; *b* — макет изделия под спекание; *в* — обсыпка кремнием, силицирование.

Полученная керамика в зависимости от вводимой связки характеризуется свойствами, определенными ранее в работах [2, 3] и указанными выше в таблице. В изготовленном макете изделия с тонкостенными лопастями отсутствуют трещины и литевые дефекты, благодаря чему данный макет характеризуется высокими физико-механическими свойствами, соответствующими таковым у образцов, испытанных в работе ранее.

Выводы

Результаты высокотемпературных испытаний реакционно-спеченных SiC материалов (в том числе модифицированных В₄С) показывают перспективы использования данной керамики для получения жаростойких изделий (в том числе сложной геометрии), способных эксплуатироваться под нагрузкой на изгиб в условиях температур до 1200°C в защитной среде и до 1400°C в окислительной среде.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-30019.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Д. А. Дюскина, А. Д. Быкова — подготовка исходного порошка, формование заготовок, сушка полученных горячим шликерным литьем заготовок сложной формы, написание раздела «Обсуждение результатов»; А. Г. Чекуряев — разработка аддитивной формы из водорастворимого пластика на основе поливинилового спирта, работа на установке горячего шликерного литья, написание раздела «Обсуждение результатов»; А. Н. Беляков, М. А. Марков — работа на установке горячего шликерного литья, оформление иллюстрационного материала; С. Н. Перевислов — проведение процесса силицирования, написание введения и экспериментальной части; С. В. Вихман, А. Д. Каштанов и М. А. Марков — модернизация и проведение испытаний предела прочности на изгиб, написание экспериментальной части.

Информация об авторах

Марков Михаил Александрович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3196-7535>

Вихман Сергей Валерьевич, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3905-6143>
РИНЦ: SPIN-код: 9040-1607
AuthorID: 288876

Беляков Антон Николаевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7849-7315>
РИНЦ: SPIN-код: 6643-7412
AuthorID: 726037

Дюскина Дарья Андреевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0508-1036>
РИНЦ: SPIN-код: 6331-0110
AuthorID: 1100774

Каштанов Александр Дмитриевич, д.т.н.
РИНЦ: SPIN-код: 6264-5775
AuthorID: 760802

Перевислов Сергей Николаевич, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Чекуряев Андрей Геннадьевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8541-0698>

Быкова Алина Дмитриевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4276-5576>

Список литературы

- [1] Руденко В. Н., Третьяченко Г. Н., Троценко В. Т., Писаренко Г. С. Прочность материалов при высоких температурах / Под ред. акад. Г. С. Писаренко. АН УССР. Ин-т проблем материаловедения. Киев: Наук. думка, 1966. С. 505–541.
- [2] Беляков А. Н., Марков М. А., Чекуряев А. Г., Быкова А. Д., Дюскина Д. А., Перевислов С. Н. Исследование реакционно-спеченных материалов В₄С–SiC, полученных методом горячего шликерного литья // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 3. С. 346–356. EDN: SJSMJO
- [3] Беляков А. Н., Марков М. А., Перевислов С. Н., Дюскина Д. А., Чекуряев А. Г., Быкова А. Д., Каштанов А. Д. Исследование структуры и физико-механических характеристик реакционно-спеченных материалов В₄С–SiC // Новые огнеупоры. 2023. № 2. С. 29–33.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2023-2-29-33>
- [4] Song S., Lu B., Gao Z., Bao C., Ma Y. Microstructural development and factors affecting the performance of a reaction-bonded silicon carbide composite // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 14. P. 17987–17995.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.017>
- [5] Wang Y.-X., Tan Sh.-H., Jiang D.-L. The Fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled

- microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. N 3. P. 435–439. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00128-7)
- [6] *Perevislov S. N., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D.* Effect of SiC dispersed composition on physical and mechanical properties of reaction-sintered silicon carbide // *Refract. Ind. Ceram.* 2020. V. 61. N 2. P. 211–215. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00458-4>
- [7] *Markov M. A., Krasikov A. V., Kravchenko I. N., Erofeev M. N., Bykova A. D., Belyakov A. N.* Development of novel ceramic construction materials based on silicon carbide for products of complex geometry // *J. Machinery Manufacture Reliability.* 2021. V.50. N 2. P. 158–163. <https://doi.org/10.3103/S1052618821020096>
- [8] Пат. RU 2739774 С1 (опубл. 28.12.2020). Способ получения конструкционного керамического материала на основе карбида кремния для изделий сложной геометрии.
- [9] *Hijikata Y., Yagi S., Yaguchi H., Yoshida S.* Physics and technology of silicon carbide devices // *IntechOpen.* 2012. P. 181–191. <https://doi.org/10.5772/3428>
-