

На правах рукописи

КАЛЕДИН АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ
СИЛИЦИДОВ**

Специальность 1.3.8 – «физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Курлов Владимир Николаевич

Научный консультант:
кандидат технических наук
Шикунов Сергей Леонидович

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 SiC керамика, основные физико-механические характеристики и способы получения	13
1.1.1 Общие сведения.....	13
1.1.2 Способы получения изделий из SiC.....	15
1.1.2.1 Рекристаллизованный SiC	15
1.1.2.2 Горячепрессованный SiC.....	16
1.1.2.3 Спеченный SiC	17
1.1.2.4 Реакционносвязанный SiC.....	18
1.1.2.5 Силицированные графиты.....	20
1.1.3 Преимущества и недостатки использования SiC керамики как конструкционного материала.....	23
1.2 Кероматричные композиционные материалы на основе SiC.....	25
1.2.1 Изотропные кероматричные композиционные материалы	26
1.2.2 Слоистые композиционные материалы	36
1.2.3 Непрерывно армированные кероматричные композиционные материалы	41
1.3 Выводы по главе 1	50
Глава 2. Получение изотропных композиционных материалов на основе SiC и силицидов тугоплавких металлов методом жидкофазного силицирования	53
2.1 Описание способа получения изотропных композиционных материалов на основе SiC и силицидов тугоплавких металлов.....	53
2.2 Метод расчёта состава исходной шихты для формирования углеродсодержащих пористых заготовок и обоснование выбора оптимальных составов	57

2.3 Подготовка образцов для проведения исследования	61
2.4 Исследование микроструктуры и проведение фазового анализа керамики .	64
2.5 Оценка физико-механических характеристик полученных материалов.....	72
2.6 Выводы по главе 2.....	78
Глава 3. Слоистые керамоматричные композиционные материалы на основе SiC, тугоплавких металлов и их силицидов	80
3.1 Способ получения слоистых керамоматричных композиционных материалов и изготовление образцов.....	80
3.2 Микроструктура и фазовый состав слоистых композиционных структур ...	82
3.3 Исследование прочности на изгиб образцов слоистых керамоматричных композиционных материалов.....	85
3.4 Выводы по главе 3.....	88
Глава 4. Непрерывно армированные керамоматричные композиционные материалы на основе SiC и молибденовой проволоки	90
4.1 Способ получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов.....	90
4.2 Микроструктура и фазовый состав полученных образцов.....	93
4.3 Механические испытания керамоматричных композиционных материалов, армированных молибденовой проволокой.....	95
4.4 Выводы по главе 4.....	98
Глава 5. Исследование влияния высокотемпературной выдержки на изменение размеров армирующих элементов в композиционном материале на основе SiC и молибденовой проволоки	100
5.1 Описание эксперимента.....	100
5.2 Численное моделирование процесса высокотемпературной выдержки образцов в тигле в трехмерной постановке	105
5.3 Расчёт температурного поля в поперечном сечении образцов керамоматричных композиционных материалов с молибденовой проволокой в двумерной постановке	112

5.4 Численная оценка изменения размеров армирующего элемента при высокотемпературной выдержке.....	117
5.5 Выводы по главе 5.....	125
Основные результаты и выводы работы.....	126
Список условных обозначений.....	129
Список использованной литературы.....	130

Введение

Актуальность работы

Карбид кремния относится к материалам, обладающим уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик. Керамика на основе SiC имеет высокую твёрдость, износостойкость и теплопроводность при низком коэффициенте термического расширения, высокую механическую прочность (в том числе при температуре до 1500 °C), хорошие антифрикционные свойства и относительно низкую плотность. В зависимости от фазового состава и способа получения SiC керамики, значения плотности могут варьироваться от 2,3 до 3,2 г/см³. Также этот класс материалов обладает химической инертностью и высокой термической, коррозионной и радиационной стойкостью, что обеспечивает возможность длительной эксплуатации изделий из SiC керамики в условиях высоких температур, механических нагрузок, агрессивных сред и абразивного воздействия [1, 2]. Керамика на основе SiC широко используется при изготовлении радиальных подшипников скольжения, торцевых уплотнений насосов для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, труб теплообменников и оснастки для металлургии, химической и атомной промышленности, футеровок печей, элементов бронезащиты, деталей газотурбинных двигателей (ГТД) и других изделий, к которым предъявляются жесткие требования в части прочности, жаростойкости, износостойкости и химической инертности.

Формообразование изделий из SiC керамики требует решения ряда нетривиальных технологических задач. Так, из-за относительно высокой твердости SiC механическая обработка заготовок керамических деталей крайне трудоёмка, требует применения дорогостоящего оборудования и специального инструмента [3, 4]. В силу этого в настоящее время активно развиваются альтернативные методы и подходы к получению изделий из SiC керамики. Одним из наиболее рациональных способов изготовления деталей сложной

геометрической формы является жидкофазное силицирование заготовок, геометрия которых обеспечивается предварительной механической обработкой или технологией их формирования. Изготавливаемые таким образом реакционносвязанный SiC и силицированные графиты обладают достаточно высоким уровнем прочности, однако, в составе этих материалов присутствует остаточный кремний, наличие которого ограничивает сферы их применения в условиях щелочных сред и температур выше точки плавления кремния. Одним из способов убрать это ограничение может быть создание керамических композиций на основе SiC и других высокотемпературных материалов, замещающих остаточный кремний. Минимизация объемной доли кремния за счет замещения его на иные фазы может повысить как стойкость материала к высоким температурам и агрессивным средам, так и увеличить его механическую прочность.

Применение SiC керамики в изделиях, воспринимающих растягивающие, знакопеременные циклические и ударные нагрузки, ограничивается относительно высокой хрупкостью, обусловленной преобладанием в такой керамике ковалентного типа химической связи. Увеличить трещиностойкость материалов рассматриваемого класса для расширения области их применения представляется возможным путем ориентированного армирования SiC-матрицы компонентами из материалов, хорошо воспринимающими растягивающие нагрузки [5, 6]. Для получения изделий из армированных керамоматричных композитов применяют метод LSI, а также относительно более энерго- и трудозатратные методы CVI и PIP, которые требуют использования дорогостоящих прекурсоров [7, 8]. В качестве армирующих элементов в композитах на основе SiC используют углеродные и карбидокремниевые волокна, которые хорошо воспринимают растягивающую нагрузку [9, 10]. Однако, эти материалы, особенно SiC волокна, имеют высокую стоимость и производятся в относительно малых объемах, что ограничивает их применение и актуализирует задачу поиска альтернативных материалов, применимых в качестве армирующих элементов для хрупкой керамики.

Менее дефицитными армирующими материалами являются тугоплавкие металлы и их сплавы, однако их относительно высокая плотность исключает их применение в конструкциях, к которым предъявляются требования по высокой весовой эффективности. Использование указанных материалов представляется перспективным в термонапряженных элементах конструкций наземных энергетических (в том числе, ядерных) установок, для которых ограничения по массе не являются определяющими [11, 12].

Таким образом, несмотря на имеющиеся достижения в области получения керамоматричных конструкционных материалов и изделий из них, разработка новых композитов на основе SiC, а также изучение особенностей формирования их структуры и свойств остаются актуальными задачами. Реакционносвязанный SiC и силицированные графиты как разновидности SiC керамики могут послужить базой для разработки керамоматричных композитов (КМК), а метод LSI обеспечить технологичность и относительно низкую себестоимость получения изделий сложной формы. Использование тугоплавких металлов в качестве армирующих элементов позволит существенно снизить стоимость композитов по сравнению с композитами керамика-керамика, в которых SiC матрица армируется SiC волокнами.

Целью данной работы являлась разработка способов получения керамоматричных композиционных материалов на основе SiC, тугоплавких металлов и их силицидов, а также исследование их свойств.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка способа получения изотропных композиционных материалов на основе SiC и MoSi_2 (далее SiC- MoSi_2) методом жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок.

2. Разработка способа получения слоистых керамоматричных композиционных материалов на основе SiC и фольг из тугоплавких металлов - Ti, Nb, Mo (далее Me- MeSi_2 -SiC).

3. Разработка способа получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов на основе SiC и молибденовой проволоки (далее Mo-SiC).

4. Исследование микроструктуры и определение физико-механических свойств разработанных КМК.

5. Проведение исследования по влиянию высокотемпературной выдержки на структуру КМК Mo-SiC.

6. Проведение моделирования процесса изменения геометрических параметров цилиндрических армирующих элементов в КМК Mo-SiC под воздействием температуры и сопоставление расчётных значений с результатами экспериментов.

Научная новизна исследования

1. Впервые разработан способ получения изотропных композиционных материалов SiC-MoSi₂ со значением объемной доли свободного кремния в композиционном материале менее 3 об. % путём жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок.

2. Впервые разработан способ получения слоистых композиционных материалов Me-MeSi₂-SiC на основе фольг тугоплавких металлов Ti, Nb, Mo путем жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок.

3. Впервые разработан способ получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов Mo-SiC с армирующими элементами в виде молибденовой проволоки путем жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок.

4. Исследовано влияние высокотемпературной выдержки при 1600 °C на структурные изменения системы Mo-Mo₅Si₃-MoSi₂ для армирующих элементов цилиндрической формы в разработанных КМК.

5. Разработана методика количественной оценки изменения толщины силицидного слоя на поверхности цилиндрических армирующих элементов с

применением численного моделирования процессов тепломассопереноса в структуре композитов Mo-SiC.

Практическая значимость

Разработанные способы получения керамических композиций и проведенные исследования полученных материалов представляют собой основу для развития направления керамоматричных композиционных материалов, армированных металлами и их силицидами. В рамках проведенной работы получены следующие результаты:

1. Установлено, что введение порошков тугоплавких металлов в исходные углеродные смеси при получении SiC керамики путём жидкофазного силицирования приводит к существенному снижению доли свободного кремния (менее 3 об. %) за счет его замещения на MoSi₂. Это обеспечивает более высокое значение механической прочности, а также увеличивает химическую стойкость материала.

2. Продемонстрировано, что армирование SiC керамики фольгами и однонаправленными элементами в виде проволок повышает механическую прочность на изгиб до 40 %, за счет того, что металлические армирующие элементы лучше воспринимают растягивающую нагрузку. При этом в случае растрескивания керамической составляющей обеспечивается сохранение несущей способности, как при комнатной температуре, так и при 1500 °С.

3. Проведенные эксперименты по высокотемпературной выдержке КМК Mo-SiC показали степень её влияния на изменения структуры и геометрических параметров цилиндрических армирующих элементов системы Mo-Mo₅Si₃-MoSi₂.

4. Разработанная расчётно-экспериментальная методика оценки изменения толщины Mo₅Si₃ и диаметра остаточного металла цилиндрического армирующего элемента КМК Mo-SiC показала высокую степень корреляции расчётных значений с результатами экспериментов.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения изотропных композиционных материалов SiC-MoSi₂.
2. Способ получения слоистых композиционных материалов Me-MeSi₂-SiC на основе SiC, тугоплавких металлов и их силицидов.
3. Способ получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов Mo-SiC на основе SiC и молибденовой проволоки.
4. Расчётно-экспериментальная методика количественной оценки изменения геометрических параметров цилиндрических армирующих элементов композитов Mo-SiC в процессе высокотемпературной выдержки.

Личный вклад автора

Результаты представленной работы получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, выборе методов и подходов их решения, численном моделировании, проведении экспериментов, и анализе полученных результатов. Автор внес основной вклад в написание статей и оформление патентов на изобретение. Автор лично докладывал результаты работ на конференциях.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы были доложены на II Всероссийской научно-практической конференции «Цифровое материаловедение – 2025» (г. Москва, 2025 г.), 2-й Международной конференции «Физика конденсированных состояний» (г. Черноголовка, 2021 г.), 3-й Международной конференции «Физика конденсированных состояний» (г. Черноголовка, 2023 г.), Третьей Международной школе-конференции молодых ученых «Кайбышевские чтения», (г. Уфа, 2023 г.), XXVII Saratov Fall Meeting, SFM'23 (Saratov, 2023), VIII Международном технологическом форуме «Инновации. Технологии. Производство» (г. Рыбинск, 2022 г.), V Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (г. Москва, 2022 г.), Ежегодном заседании Научного Совета по физике конденсированных сред при ОФН РАН и научно-

практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (г. Черноголовка, 2020 г.).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 печатные работы, включенные в перечень ВАК РФ, получено 4 патента РФ:

1. Kaledin, A.V. Fabrication of Layered SiC/C/Si/MeSi₂/Me Ceramic–Metal Composites via Liquid Silicon Infiltration of Metal–Carbon Matrices / A.V. Kaledin, S.L. Shikunov, J.N. Zubareva, I.M. Shmytko, B.B. Straumal, V.N. Kurlov // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. Iss. 3. – P. 650.

2. Kaledin, A. SiC-based composite material reinforced with molybdenum wire / A. Kaledin, S. Shikunov, K. Komarov, B. Straumal, V. Kurlov // *Metals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 313.

3. Шикунов, С.Л. Керамический композит на основе карбида кремния, армированного молибденовой проволокой / С.Л. Шикунов, А.В. Каледин, Ю.Н. Зубарева, Д.Г. Меликянц, В.Н. Курлов // *ЖТФ*. – 2026. – Т.96, №2. – С. 288–295.

4. Shikunov, S. Novel method for deposition of gas-tight SiC coatings / S. Shikunov, A. Kaledin, I. Shikunova, B. Straumal, V. Kurlov // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – P. 354.

5. Патент № 2828381 Российская Федерация, МПК С04В 35/577, С04В 35/573, С04В 35/80, С22С 49/10. Способ получения композитного материала с многокомпонентными силицидами: № 2023134153: заявл. 20.12.2023: опубл. 10.10.2024 / Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Когтенкова О.А., Курлов В.Н., Шикунова И.А., Каледин А.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 7 с.: 2 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2828381C1/en?q=RU+2828381> (дата обращения: 19.02.2026).

6. Патент № 2818920 Российская Федерация, МПК В22F 7/02, С04В 35/565. Высокотемпературный реакционносвязанный слоистый композит на основе SiC керамики, тугоплавкого металла и его силицидов и способ его получения:

№ 2818920: заявл. 06.06.2023: опубл. 05.02.2024 / Каледин А.В., Шикунев С.Л., Шикунева И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 9 с.: 4 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2818920C1/ru?q=RU2818920> (дата обращения: 19.02.2026).

7. Патент № 2819997 Российская Федерация, МПК С04В 35/577, С04В 35/573, С04В 35/80. Высокотемпературный реакционно-связанный композиционный материал на основе карбидокремниевой керамики, проволоки молибдена и его силицидов и способ его получения: № 2023119312: заявл. 20.07.2023: опубл. 28.05.2024 / Каледин А.В., Шикунев С.Л., Шикунева И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 9 с.: 3 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2819997C1/ru?q=RU+2819997> (дата обращения: 19.02.2026).

8. Патент № 2788686 Российская Федерация, МПК С04В 35/573, С04В 35/65, С04В 35/532. Композиция для высокотемпературной керамики и способ получения высокотемпературной керамики на основе карбида кремния и силицида молибдена: № 2021132723: заявл. 08.11.2021: опубл. 24.01.2023 / Каледин А.В., Шикунев С.Л., Шикунева И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 10 с.: 3 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2788686C1/ru?q=RU+2788686> (дата обращения: 19.02.2026).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов и результатов работы, списка использованной литературы. Содержание диссертации изложено на 153 страницах, иллюстрировано 75 рисунками и 27 таблицами. Список цитируемой литературы включает 209 источников.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 SiC керамика, основные физико-механические характеристики и способы получения

1.1.1 Общие сведения

Карбид кремния – неорганическое бинарное соединение одного атома кремния и одного атома углерода с преимущественно ковалентным характером связи. Наиболее изученными и, как следствие, распространёнными являются полиморфные модификации α -SiC с гексагональной кристаллической ячейкой и структурой типа вюрцита, а также β -SiC с кубической ячейкой и структурой типа цинковой обманки [1 – 3, 5, 13 - 18]. Диаграмма состояния кремний - углерод представлена на рисунке 1.1.

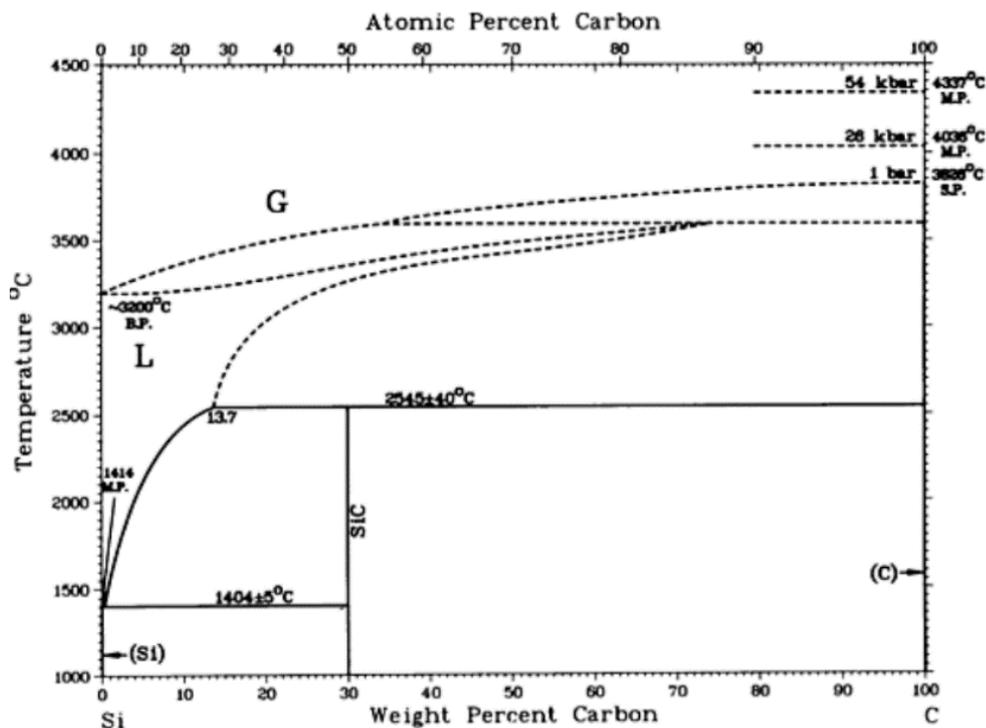


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Si – C [18].

Преимущественно, SiC известен как абразивный и конструкционный керамический материал, широко применяющийся ввиду удачного сочетания таких свойств как высокая механическая прочность, жаростойкость, термостойкость, относительно низкая плотность ($3,2 \text{ г/см}^3$), износостойкость, возможность работы в агрессивных средах, а также высокие тепло- и электропроводность. SiC имеет крайне высокий показатель твердости, уступая только кубическому нитриду бора и алмазу [5]. Ввиду высокой термостойкости SiC применяют при температурах до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше, но при условии эксплуатации в инертной атмосфере. В окислительной среде при температуре выше $800 \text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности SiC формируется слой SiO_2 , который защищает его вплоть до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, однако, вблизи температуры плавления SiO_2 начинается деградация оксидного слоя и, как следствие, самого SiC. Это позволяет ему работать в кислородсодержащей среде вплоть до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [19 - 22]. Поэтому, SiC используют при изготовлении таких деталей и изделий как форсунки, камеры сгорания, высокотемпературная оснастка, чехлы термопар, тормозные диски, торцевые уплотнения, элементы конструкций космических телескопов, электронагреватели и многое другое [5, 23, 24].

Массовое производство синтетического SiC началось в конце XIX века в специально разработанных печах Эдвардом Ачесоном [25]. Суть процесса получения заключается во взаимодействии SiO_2 с нефтяным коксом при температурах до 2800 K . При этом происходит формирование кристаллов SiC, которые впоследствии измельчают, очищают и просеивают, разделяя на фракции. Полученные таким образом порошки SiC используются как первичный компонент при изготовлении керамики. В качестве основных способов получения можно выделить:

- рекристаллизованный SiC (RSiC);
- горячепрессованный SiC (HP-SiC);
- спеченный SiC (SSiC);
- реакционносвязанный SiC (RBSC);
- силицированные графиты (Si-C).

Последний способ получения SiC керамики не требует первичного порошка SiC и использует в качестве сырья графит и кремний. В целом выбор технологии зависит от сферы применения материала и условий эксплуатации изделия, что определяет требования к его структурному составу.

1.1.2 Способы получения изделий из SiC

1.1.2.1 Рекристаллизованный SiC

Данный способ получения изделий заключается в связывании частиц первичного SiC между собой за счет механизма рекристаллизации, что было впервые обнаружено Френсисом А.Д. Фицджеральдом [26]. Процесс производится при нагреве заранее спрессованной смеси порошков SiC до температур выше 2100 °С без приложения давления [26 - 28]. Рекристаллизованный SiC имеет высокую тепло- и электропроводность, благодаря чему его, чаще всего, применяют при изготовлении электронагревателей для печей сопротивления. Кроме того, этот материал обладает высокой пористостью, которая может достигать 20 % и, как следствие, низкой плотностью (до 2,7 г/см³), что негативно сказывается на механической прочности и ограничивает его применение в нагруженных элементах. Типичная микроструктура образца из RSiC представлена на рисунке 1.2. Увеличение плотности и прочности рекристаллизованного SiC возможно путём введения спекающих добавок в процессе подготовки шихты, а также при многократной пропитке пористой структуры заготовок прекурсорами, такими как поливинилсилан и поликарбосилан, благодаря которым при пиролизе формируется вторичный SiC [29, 30].

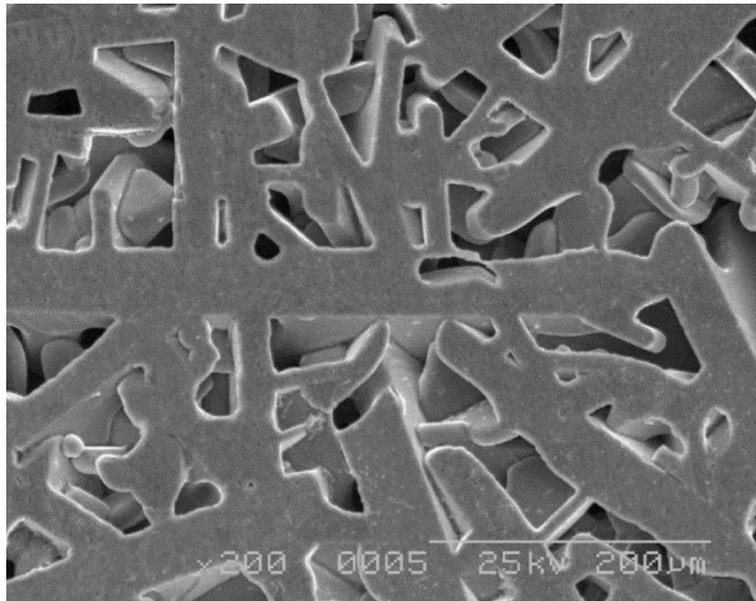


Рисунок 1.2 – Структура RSiC, полученного при 2200 °С в течение 10 часов [31].

1.1.2.2 Горячепрессованный SiC

Процесс горячего прессования характеризуется высокой степенью уплотнения материала путём приложения давления порядка сотен атмосфер при одновременном нагреве до высоких температур вплоть до 2300 °С. При горячем прессовании в качестве исходного сырья используется первичный SiC в виде порошков [32 - 35]. Высокое давление в процессе прессования позволяет получить материал с однородной структурой и высокой механической прочностью, которая во многом обусловлена низкой пористостью (менее 1%), а плотность материала стремится к теоретическому значению – 3,22 г/см³. При классическом способе горячего прессования используется смесь порошков SiC без добавок [34]. В современных подходах для снижения температуры процесса используются спекающие добавки, которые в процессе прессования находятся в жидкой фазе и смачивают частицы первичного SiC, обеспечивая связь между ними [35 - 37]. На рисунке 1.3 приведен пример микроструктуры HP-SiC.

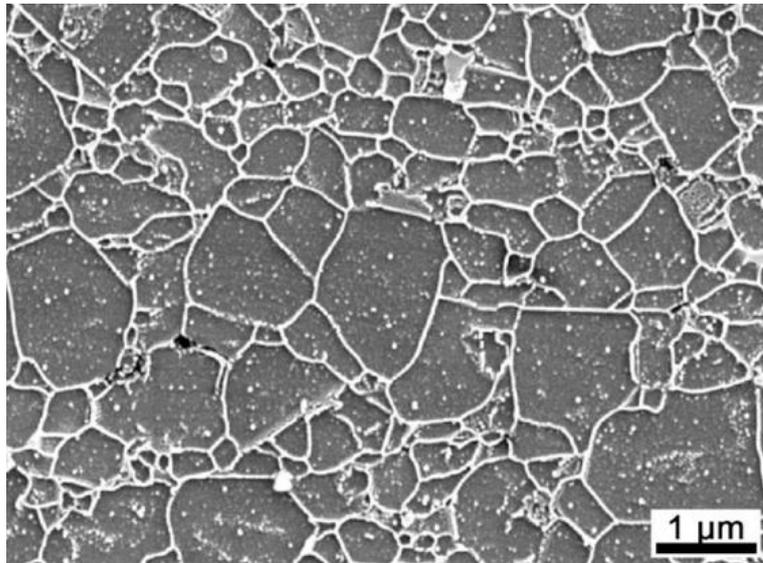


Рисунок 1.3 – Структура горячепрессованного SiC [35].

Одним из недостатков этого материала является высокая себестоимость, обусловленная необходимостью использования дорогостоящего оборудования и больших энергозатрат. Кроме того, механическая обработка плотных заготовок является крайне трудоёмкой операцией, для которой требуется дорогостоящий алмазный инструмент и сложное оборудование, в том числе с использованием лазера [3, 4]. Поэтому, данный способ используют преимущественно для получения деталей простой геометрии, таких как плиты и пластины с небольшими радиусами кривизны.

1.1.2.3 Спеченный SiC

Данный вид SiC керамики получают путем высокотемпературной обработки без приложения давления. Связывание частиц SiC между собой происходит за счет спекающих добавок. Смесь порошков SiC и оксидов (Al_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 и др.) перемешивают и спрессовывают в заготовки при приложении изостатического давления от 150 до 280 МПа, после чего выдерживают при температурах от 1750 до 2000 °С в течение 5 часов в инертной среде [38 - 43]. Однако, при повышенных температурах наблюдается деградация механических

свойств, что связано с размягчением спекающих добавок. Так, изгибная прочность уменьшается с 532 МПа при комнатной температуре до 240 МПа при 1400 °С [39]. Влияние высоких температур на прочностные характеристики можно существенно снизить за счет применения других спекающих добавок. Например, спекание SiC со смесью Lu_2O_3 и AlN в соотношении 9:1 позволяет сохранить изгибную прочность выше 500 МПа, однако, среднее значение предела прочности при этом снижается [44]. Кроме того, обеспечение изостатического давления порядка 200 МПа. при прессовании заготовок требует дорогостоящего и сложного оборудования, а сам процесс спекания при высоких температурах является энергозатратным. Типичная микроструктура материала представлена на рисунке 1.4.

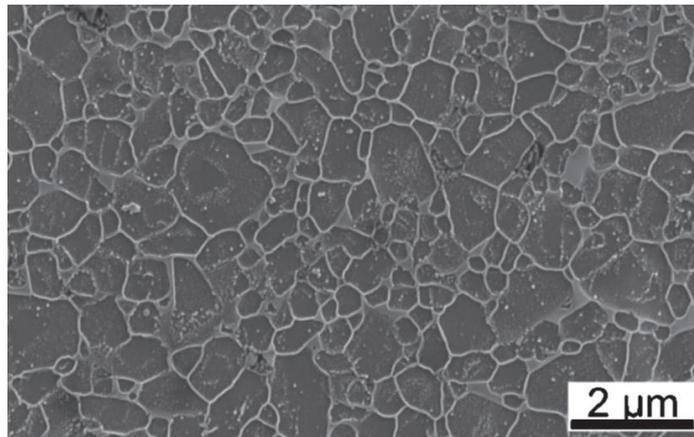


Рисунок 1.4 – Структура спеченного SiC, образованного при температуре 1750 °С в атмосфере аргона [41].

1.1.2.4 Реакционносвязанный SiC

Наряду с вышеописанными методами получения SiC керамики, технология производства RBSC также использует в качестве сырья первичный карбид кремния. При этом, связывание частиц первичного SiC происходит за счёт образования вторичного SiC во время пропитки расплавом кремния заготовки, в которой присутствует углерод.

Впервые добавление графитового порошка к смеси частиц первичного карбида кремния для получения самосвязанной SiC керамики было представлено в патенте Пола Поппера в 1966 году. Доля графитового порошка составляла 28 масс.%. Пропитанная кремнием заготовка в графитовом тигле после силицирования формировалась в плотный каркас с плотностью $3,03 \text{ г/см}^3$ и остаточной пористостью 0,5 % [45]. Годом ранее К.М. Тейлором был зарегистрирован патент [46], где источником углерода являлся коксовый остаток временного связующего, которое для формирования заготовки предварительно смешивали с порошком SiC. При обжиге связующее частично удалялось, обеспечивая сквозную пористость для последующего силицирования. В качестве связующего и источника коксового остатка использовались фенольная и древесная смола. Дополнительно, пористую заготовку после обжига при 2100 – 2300 °С пропитывали раствором фурфуролового спирта для увеличения коксового остатка.

В результате пропитки расплавом кремния или обработки его парами при температурах от 1450 до 2100 °С образуется вторичный SiC, связывающий между собой частицы первичного SiC. При этом разветвленная система пор заполняется остаточным свободным кремнием [13 – 17, 47]. Типичная микроструктура реакционносвязанного SiC представлена на рисунке 1.5.

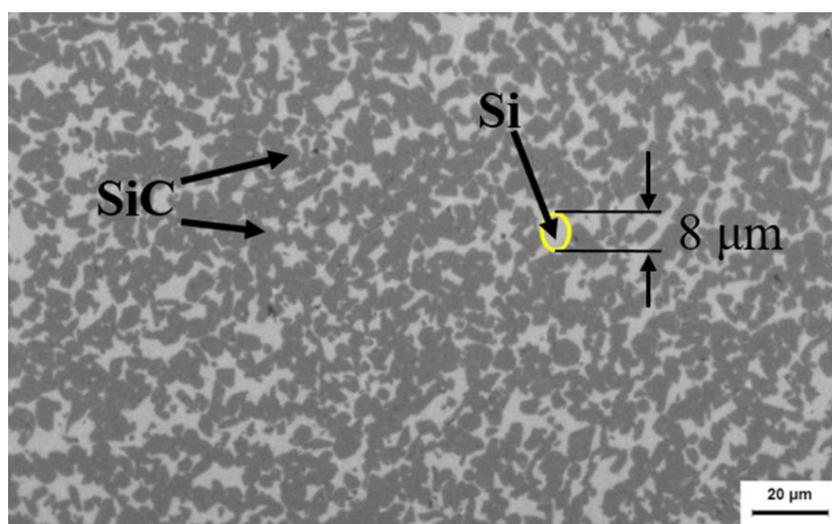


Рисунок 1.5 – Структура реакционносвязанного SiC [48].

Методики получения реакционносвязанного SiC могут отличаться видом используемого связующего и/или типа первичного углерода, однако, в результате формируется плотная SiC керамика, по уровню механической прочности близкая к нижней границе спеченного и горячепрессованного SiC [48 - 54]. Более того, использование формообразующей оснастки позволяет прессовать заготовки относительно сложной геометрии. Благодаря этим преимуществам, а также низкому уровню усадок при силицировании, реакционносвязанный SiC используется при изготовлении цилиндрических тонкостенных профилей для теплообменников, высокотемпературной оснастки, кромок крыла, деталей двигателей и насосов, а также форсунок, сопел и торцевых уплотнений [14, 23, 29].

Преимуществом RBSC является более низкая температура проведения процесса (от 1450 до 1550 °C), что снижает энергозатраты. Однако, среди технологических ограничений и недостатков реакционносвязанного SiC в первую очередь выделяется наличие остаточного кремния в объеме и на поверхности материала. Большая объемная доля свободного кремния снижает прочность при высоких температурах, а также не позволяет применять его в агрессивных щелочных средах.

1.1.2.5 Силицированные графиты

В основе получения силицированных графитов лежит химическое взаимодействие расплава кремния и пористой графитовой основы, сквозная структура которой обеспечивает его проникновение по всему объему. В зависимости от общей пористости и размера пор доли формируемого SiC, остаточного графита и свободного кремния могут меняться в определенном диапазоне [47, 55]. Благодаря большой доле остаточного углерода (до 70 об.% [56, 57]) в объеме силицированных графитов, который снижает коэффициент трения, эти материалы в основном используются при изготовлении

подшипников скольжения и элементов торцевых уплотнений. Микроструктура исходной пористой графитовой заготовки и полученной после силицирования SiC-C-Si керамики представлена на рисунке 1.6.

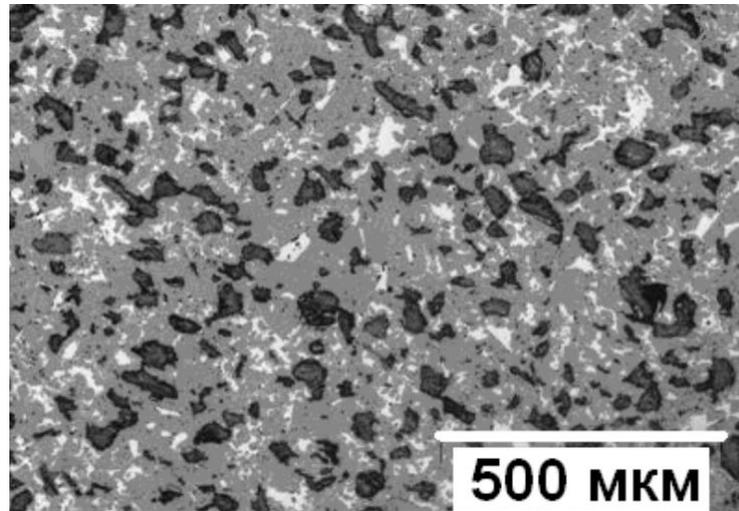


Рисунок 1.6 – Структура силицированного графита [57].

Известные способы получения силицированных графитов, где пористая углеродная основа формируется с использованием нефтяных коксов и каменноугольного пека, позволяют получить материалы с плотностью от 2,24 до 2,6 г/см³, которым соответствуют значения прочности от 100 до 420 МПа на сжатие и не более 100 МПа на изгиб [14, 55 - 57].

Более современные подходы, основанные на использовании различных типов углеродного сырья, дают возможность получать керамику с повышенными значениями плотности и механической прочности, порой сопоставимые с прочностью реакционно связанного SiC (от 2,75 до 2,8 г/см³ плотность, от 550 до 1000 МПа прочность на сжатие) [57 - 61]. Один из таких способов получения SiC керамики, в том числе с высокой плотностью, путем силицирования пористых углеродных заготовок был разработан в ИФТТ РАН. Благодаря варьированию размеров частиц исходного графита и технологическими параметрами процесса формования заготовок можно получать материал с содержанием SiC до 92 масс. % (рисунок 1.7) [62, 63].

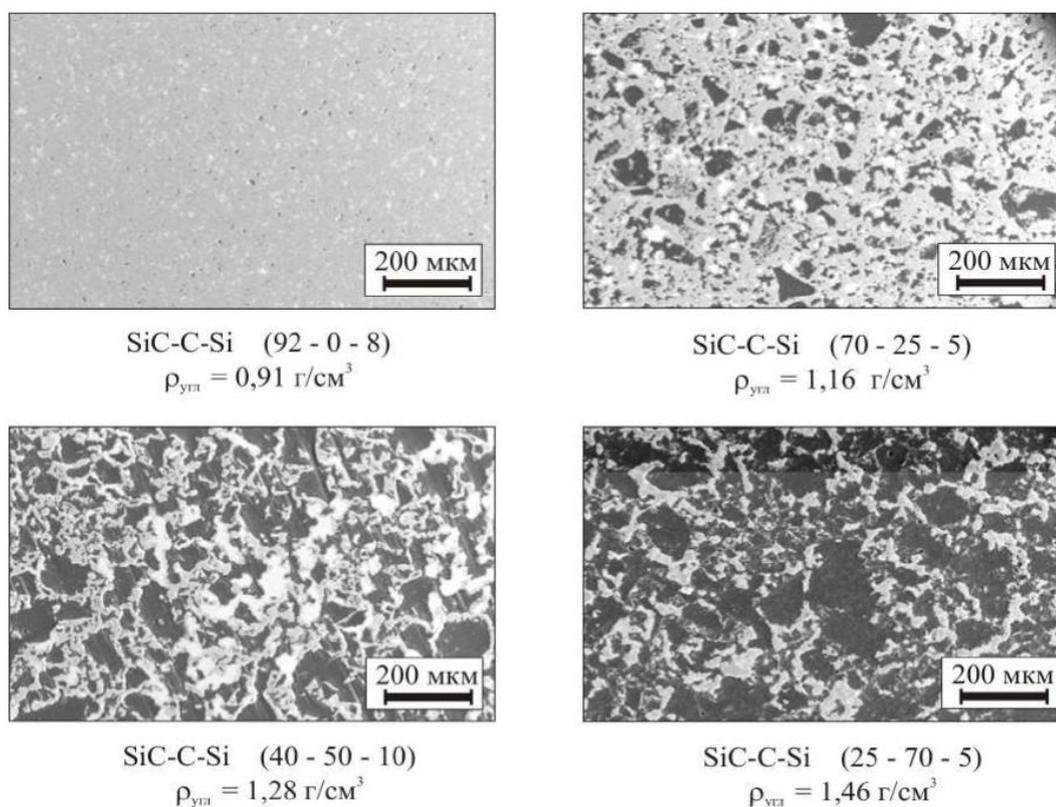


Рисунок 1.7 – SiC керамика с разным соотношением фаз в зависимости от плотности исходных углеродных заготовок [63].

При этом, углеродная заготовка обладает достаточной прочностью, чтобы подвергнуть её механической обработке до этапа силицирования, и придать ей форму близкую в форме конечного изделия. После проведения силицирования проводится постобработка с целью удаления наплывов кремния на поверхности, а при необходимости возможно проведение финишной механической обработки для придания нужной шероховатости. Величина усадки при этом составляет менее 1 %.

Таким образом, силицированные графиты объединяют в себе множество преимуществ. В первую очередь, за счет отсутствия в заготовке первичного SiC, заготовки графита можно подвергнуть механической обработке до этапа силицирования и придать им необходимую форму без использования специального инструмента. Отсутствие SiC в качестве исходного сырья также позволяет снизить себестоимость конечного материала. При этом, современные технологические подходы дают возможность получить керамику с высокими прочностными характеристиками.

1.1.3 Преимущества и недостатки использования SiC керамики как конструкционного материала

Все описанные выше методы получения SiC керамики и изделий из нее, находят применение и занимают свою нишу. Обладая теми или иными преимуществами и недостатками каждый из них, позволяет получать керамический материал с требуемыми характеристиками для тех или иных приложений. В таблице 1.1 приведены данные по физико-механическим характеристикам SiC керамик, полученных вышеописанными методами.

Таблица 1.1 – Физико-механические характеристики различных видов SiC керамики

	Рекристаллизованный SiC (RSiC)	Горячепрессованный SiC (HP-SiC)	Спечённый SiC (SSiC)	Реакционно-связанный SiC (RBSC)	Силицированный графит (Si-SiC-C)
Доля SiC, масс. %	96 – 98 [14]	98 - 99,5 [22, 64]	97,3 - 97,3 [44]	92 – 98 [14, 49]	32 – 75 [14, 65] 25 – 92 [63]
Плотность, г/см ³	2,6 [22] 2,3 - 2,7 [31]	3,2 [22, 34] 3,02 [14] 3,21 [32, 33]	3,24 [39] 3,17 - 3,23 [40]	2,9 - 3,05 [49] 3,0 [66]	2,2 - 2,7 [49, 63] 2,42 - 2,65 [67]
Пористость, %	20 [22] 32,2 - 48 [14] 42,1 - 50,5 [68]	< 1 [22]	1,5 - 2 [69] 0,3 – 7 [42]	< 1 [66]	< 1 [63]
Прочность на изгиб, МПа	100 [22] 110 – 134 [31] 27,9 – 74,2 [68]	677 – 847 [32] 600 – 750 [36] 800 – 1077 [35]	321 - 477 [38] 96 - 520 [40, 70] 536 [71] 450 - 550 [39, 44] 320 - 628 [43]	300 – 350 [49] 380 – 410 [54] 260 [66]	90 – 105 [67] 70 - 120 [49, 63] 126 – 424 [63]
Прочность на сжатие, МПа	30 – 118 [14]	392 - 1275 [14] 3410 [72]	3047 - 3360 [73]	2000 [49] 2940 [64]	120 – 450 [49] 398 – 2700 [63]
Прочность на растяжение, МПа	–	27 [74] 280 [64]	14 – 75 [70]	–	30 – 60 [63]

Из таблицы 1.1 видно, что пористый SiC, полученный способом рекристаллизации имеет наиболее низкую механическую прочность. Это не

позволяет использовать его в высоконагруженных элементах, однако, поскольку в своем составе RSiC не содержит свободного кремния и углерода, его широко применяют для изготовления нагревателей, теплообменников, сажевых фильтров и изделий работающих в щелочных средах [29, 31, 75, 76]. В качестве же конструкционного материала, целесообразно использовать плотную SiC керамику, обладающую высокой механической прочностью. Наиболее высокие прочностные характеристики имеет горячепрессованный SiC, но механическая обработка этого материала, ввиду высокой твердости, является трудоемкой и дорогостоящей операцией. С точки зрения технологичности формообразования преимущественно обладают те способы, которые позволяют получить конечное изделие нужной геометрии с минимальными затратами на механическую обработку. Требуемую геометрию изделий из спеченного SiC можно обеспечить за счет использования пресс-форм при прессовании заготовок, хотя сам процесс их проектирования и производства повышает стоимость конечной продукции. Кроме того, для SSiC характерна высокая усадка, которая составляет от 5 до 15 %, что ещё больше усложняет формообразование [77]. Наиболее удобными способами получения изделий сложной геометрии из SiC керамики являются RBSC и силицированные графиты. С точки зрения простоты механической обработки, силицированные графиты имеют наибольшее преимущество, поскольку графитовой заготовке еще до этапа силицирования можно придать форму близкую к форме конечного изделия. Более того, благодаря совершенствованию способов получения, особенно в части подбора оптимального состава сырья, усадки при силицировании являются минимальными и сопоставимы с RBSC [63]. По аналогии с Si-C, можно предварительно проводить механическую обработку заготовок RBSC для придания им нужной геометрии, хотя это требует более износостойкого инструмента и/или сложных технологических подходов [53]. Однако, решение проблемы формообразования SiC керамики, полученной на основе методов жидкофазного силицирования, также возможно благодаря разработке новых подходов к получению заготовок для последующего жидкофазного

силицирования. Одним из путей решения проблемы формообразования также является шликерное литье, позволяющее получать изделия сложной геометрии с помощью формообразующей оснастки, в которую заливается или загоняется под давлением суспензия, содержащая первичный SiC и/или порошок углерода, замешанные с жидким связующим [78 - 81].

Недостатком технологий жидкофазного силицирования является неизбежное присутствие остаточного кремния в структуре материала, что ограничивает как максимальное значение температуры его эксплуатации, так и использование в агрессивных средах. Совершенствование способа получения этого материала, а также введение модифицирующих добавок позволяют минимизировать долю остаточного кремния.

В целом, SiC является превосходным конструкционным материалом благодаря его высоким механическим характеристикам. Однако, как видно из таблицы 1.1, SiC керамика имеет низкий предел прочности на растяжение, что обусловлено типом связи, а также, как и другие представители класса монокристаллических керамических материалов, обладает низкой трещиностойкостью. Значение коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} , который характеризует трещиностойкость материала, составляет для SiC от 3,5 до 5,5 МПа \cdot м^{1/2} [54], тогда как пластичные по своей природе металлы и сплавы имеют значения от 15 до 350 МПа \cdot м^{1/2} [82, 83]. Основной путь решения проблемы низкой трещиностойкости – создание новых композиционных материалов на основе SiC, а также новых подходов в способах их получения для повышения технологичности формообразования.

1.2 Керамоматричные композиционные материалы на основе SiC

Композиционные материалы на основе SiC разделяют по составу, способам получения, виду добавок и т.д. Принципиальная же разница для конструкционных материалов заключается в их структуре, исходя из чего можно

выделить два класса керамоматричных композиционных материалов (КМК) с изотропной и анизотропной структурами.

Однако, как показывают результаты многочисленных исследований, при создании изотропных композитов на основе монокристаллических керамик, увеличение трещиностойкости происходит на относительно небольшие значения [84]. Более эффективным является армирование непрерывными элементами в виде жгутов, волокон или создание слоистых структур. Непрерывно армированные КМК можно объединить в один класс материалов, как обладающих анизотропией механических свойств, однако, в литературе часто встречается разграничение на слоистые материалы, по сути, имеющие анизотропию свойств только в двух направлениях, и на волокнистые однонаправленные композиты, армирующими элементами в которых являются волокна из углерода, оксидной или карбидной керамики, а также металлические волокна или проволоки. Такое разделение также необходимо поскольку существует принципиальная разница в механизмах сопротивления разрушению в слоистых структурах и структурах, армированных волокнами [85].

1.2.1 Изотропные керамоматричные композиционные материалы

Как уже отмечалось выше, оксидные добавки используют при получении SiC . При этом массовая доля оксидов в исходной шихте очень мала поскольку в данном случае их основная функция – спекание частиц SiC . Однако, существует композиционная керамика на основе SiC с оксидными соединениями, где они играют роль модификаторов свойств. Введение таких добавок как Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 и т.д. позволяет оптимизировать теплопроводность и электропроводность материала [86 - 88], а также получать эффект самозалечивания трещин при нагреве [89]. Кроме того, существуют способы спекания порошков разнородных материалов, например, металлического

алюминия и оксида кремния, в процессе которого формируется композит SiC-Al₂O₃ [90]. Такие КМК получают методами горячего прессования, спекания и SPS [86 - 90]. Пример микроструктуры одного из таких КМК представлен на рисунке 1.8.

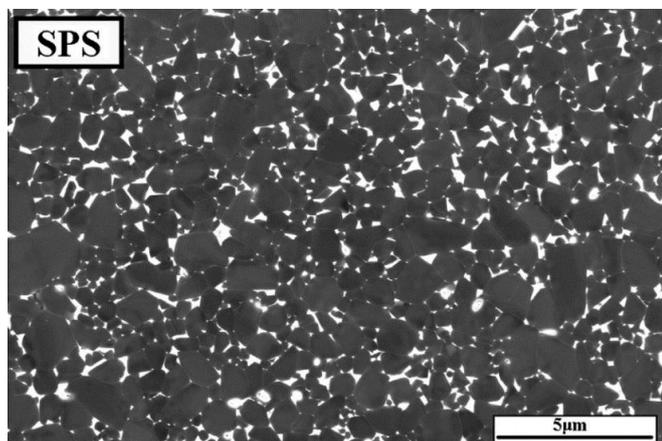


Рисунок 1.8 – Микроструктура керамического композита SiC-Al₂O₃-Er₂O₃, полученного методом SPS [87]. Серая фаза – зерна SiC, белая Al₂O₃ и Er₂O₃.

С целью получения материалов с более высокими механическими характеристиками SiC совмещают с различными карбидами, нитридами и боридами. Установлено, что В₄С может служить источником углерода для реакционно связанного SiC и позволяет снизить долю остаточного кремния в конечном материале до 10,6 об. %, а также уменьшить его плотность при сохранении того же уровня прочностных характеристик. При этом в зависимости от фракции В₄С либо образуется структура ядро/обод, характерная для керметов, либо В₄С полностью переходит в фазу В₁₂(В,С,Si)₃ (рисунок 1.9) [91]. В работе керамический композит В₄С/SiC получают жидкофазным силицированием заготовок, не содержащих первичный SiC. Данная карбидная фаза формируется в процессе пропитки расплавом кремния при взаимодействии с углеродом и В₄С в составе пористой заготовки. Хотя в таком материале присутствует относительно большая доля остаточного кремния, порядка 30 об.%, он обладает высокой изгибной прочностью – 470 МПа при низкой плотности от 2,58 до 2,63 г/см³. Современные аддитивные технологии позволяют получать преформы с первичным SiC и В₄С необходимой формы до этапа силицирования, однако это

требует специального оборудования и дорогостоящих материалов в качестве связующего [92].

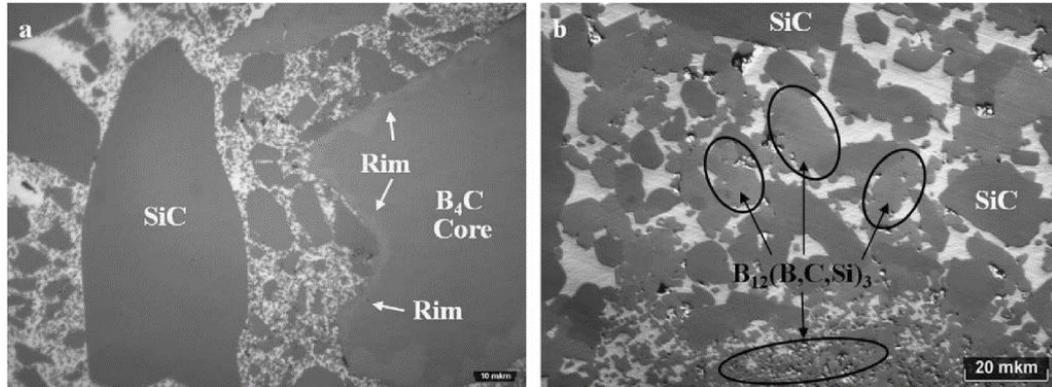


Рисунок 1.9 – Микроструктура композитов подготовленных с использованием крупных частиц В₄С (а), мелких частиц В₄С, которые перешли в фазу В₁₂(В,С,Si)₃ (b) [91].

К изотропным керамическим композитам также можно отнести SiC керамику, хаотично армированную волокнами SiC. Для обеспечения слабой связи границы матрица – армирующий наполнитель на поверхность волокон наносят покрытие, в качестве которого может выступать нитрид бора и/или пироуглерод. Введение наноразмерных SiC_f повышает как изгибную прочность материала, так и трещиностойкость с максимумом при оптимальной доле армирования [84, 93, 94]. На рисунке 1.10 приведено изображение со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

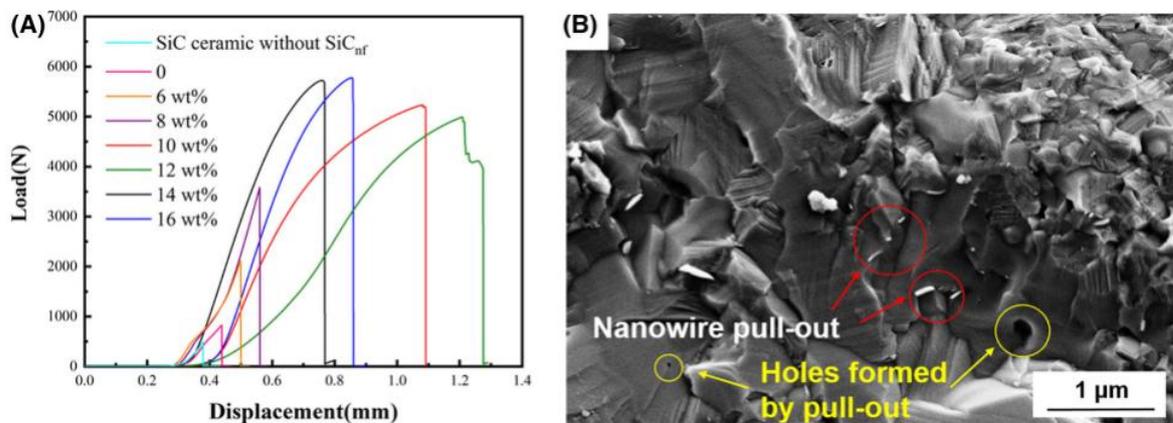


Рисунок 1.10 – Кривая нагружения (А), СЭМ изображение поверхности разрушения образца КМК SiC_f/SiC (B) [93].

Также в качестве компонентов композиционной керамики могут выступать нитриды бора и кремния. Основной фазой в таком материале является карбид кремния, а BN и Si_3N_4 используются как модифицирующие добавки, причем они могут вводиться в состав как в качестве первичного сырья, так и образовываться в процессе спекания. Например, введенный в изначальную шихту порошкообразный кремний при взаимодействии с азотом образует Si_3N_4 , связывающий частицы первичного SiC. Образование BN происходит также благодаря процессу азотирования, но в данном случае первичного порошка B_2O_3 . В обоих случаях это дает прирост механических характеристик композиционной керамики, а именно твердости (более чем на 20 %) и изгибной прочности (от 22 до 36 %) [95]. Кроме того, спекание гексагонального нитрида бора hBN с порошком SiC и спекающей добавкой Y_2O_3 приводит к увеличению трещиностойкости керамики. Также исследование трибологических характеристик данного композита показало, что с увеличением доли hBN уменьшается коэффициент трения и снижается износ в паре трения с телом SiC. Однако при этом наблюдается снижение значения твердости композита [96].

Большое количество исследований посвящено композициям на основе SiC с диборидами тугоплавких металлов благодаря выдающимся характеристикам этих соединений. Так, ZrB_2 и HfB_2 относят к сверхвысокотемпературной керамике ввиду высоких значений температуры плавления (более 3000 °C) и хорошей окислительной стойкости [74, 97]. Также сочетание SiC с этими соединениями повышает сопротивление термоударам, что является актуальной задачей для чистой SiC керамики [98]. Для получения композиций SiC- $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2, \text{TiB}_2)$ применяется SPS, горячее прессование, спекание [99 - 103]. Содержание SiC варьируется в широких пределах, но в большинстве случаев SiC является добавкой к основному материалу, хотя в отдельных работах его оптимальная доля для достижения высоких механических показателей составляет около 50 масс. % (рисунок 1.11) [104].

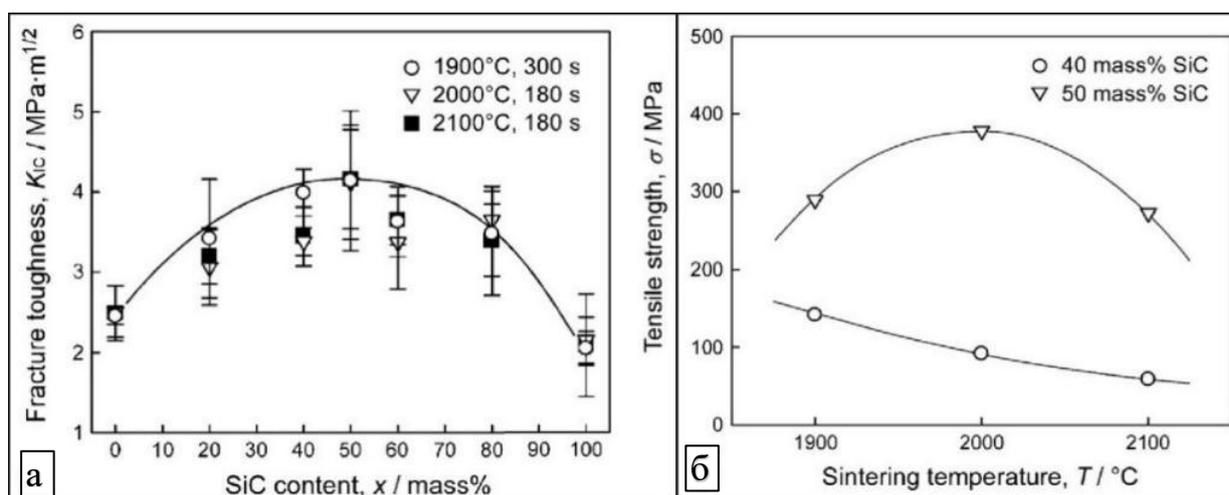


Рисунок 1.11 – Влияние содержания SiC и температуры спекания на трещиностойкость (а) и предел прочности на растяжение (б) композита ZrB₂-SiC [104].

Прочность на изгиб композиций HfB₂-SiC при объемном содержании последнего менее 30 % может достигать 900 МПа [105]. Высокие показатели прочностных и теплофизических характеристик керамик, содержащих HfB₂ и/или ZrB₂, говорят о высоком потенциале применимости их в составе теплонагруженных элементов. Например, в работе [106] рассмотрено потенциальное применение композиции ZrB₂-SiC-TaC в качестве материала конструкции передней кромки крыла летательного аппарата. Также использование диборидов тугоплавких металлов в составе сверхвысокотемпературной композиционной керамики имеет преимущество в виде повышенной окислительной стойкости. Выдержка композита HfB₂-SiC при 1650 °C в течение 5 ч. привела к формированию многослойной оксидной структуры из боросиликатного стекла и смеси оксидов HfO₂/HfSiO₄ на поверхности образцов, способной защитить керамику от окисления при температурах выше 2000 °C [97]. Однако применение HfB₂ и ZrB₂ ограничено их высокой стоимостью, превышающей на порядок стоимость карбидов, а также большей, почти в 2 раза плотностью (от 6,09 до 6,17 против 3,2 г/см³ у SiC) [74].

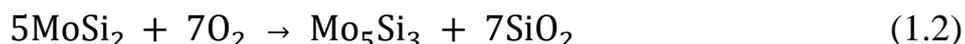
Совмещение SiC с силицидами тугоплавких металлов в композиционный материал SiC-MeSi₂ рационально с точки зрения близости уровня их

высокотемпературных характеристик, таких как стойкость к окислению и термостойкость. Силициды тугоплавких металлов часто применяются в качестве жаростойких покрытий или как материалы для изготовления нагревательных элементов, так как при нагреве на их поверхности формируется защитный слой SiO_2 , подобно механизму окисления SiC [107].

Тем не менее, окислительная стойкость некоторых соединений может быть ограничена. Так, длительная выдержка дисилицида молибдена при относительно низких температурах от 500 до 600 °С без сформировавшегося защитного слоя SiO_2 приводит к низкотемпературному окислению («pest oxidation» [108 - 110]) с образованием диоксида кремния и оксида молибдена, формирование которого и оказывает деструктивное влияние [108]:



Эту проблему можно решить за счет быстрого нагрева до температуры выше 800 °С, минуя область температур, где MoSi_2 подвержен деструктивному окислению. Выдержка при высокой температуре позволяет сформировать плотный слой SiO_2 и избегать низкотемпературного окисления изделия в дальнейшем [108]:



При этом, MoSi_2 покрытый оксидным слоем, может сохранять окислительную стойкость до 1600 °С [111].

Применение композиции $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Si}$ возможно в качестве защитного покрытия для графита. Поскольку графит используется в высокотемпературных ядерных реакторах в качестве материала для оболочек сферических топливных элементов, и подвергается воздействию высоких температур в кислородсодержащей среде, требуется обеспечить его защиту от окисления, которое начинается уже при 500 °С. В работе [112] указано, что в результате выдержки при температуре 1500 °С в течение 200 часов изменение массы составило менее 1%. Также преимуществом MoSi_2 является способность

сохранять прочность на изгиб выше 200 МПа при температурах до 1300 °С [74, 113]. Кроме того, MoSi_2 имеет более высокую температуру плавления и лучшую стойкость к агрессивным средам благодаря чему его использование в составе SiC-C-Si керамики с целью замещения свободного кремния может быть рациональным решением. Известно, что совмещение MoSi_2 и SiC приводит к увеличению значения коэффициента интенсивности напряжений, которым характеризуют трещиностойкость [114]. При спекании порошков SiC и MoSi_2 без приложения давления, формируется структура с большим количеством пор, механическая прочность которой оказывается ниже, чем у чистого MoSi_2 без добавок [115]. Несмотря на это, композит $\text{MoSi}_2 + 20\% \text{SiC}$ продемонстрировал хорошее сопротивление ползучести в диапазоне температур 1100 – 1200 °С (рисунок 1.12). В данном случае матрицей является MoSi_2 , а SiC выступает как армирующая добавка.

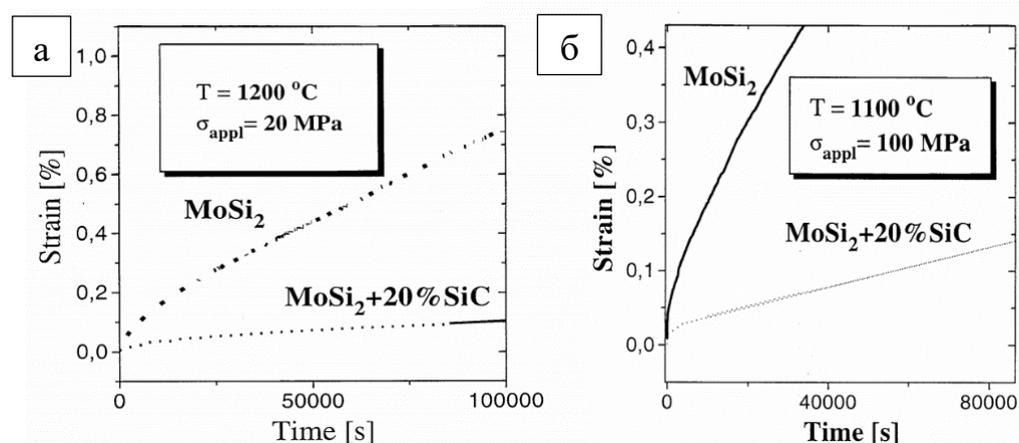


Рисунок 1.12 – Деформация ползучести $\text{MoSi}_2 + 10\% \text{SiC}$ при 1100 °С (а) и 1200 °С (б) [115].

В работе [116] композиционный материал SiC- MoSi_2 производят на основе RSiC с введением порошка MoSi_2 на стадии формирования заготовок. Смесь SiC- MoSi_2 прессовали при давлении порядка 250 МПа и нагревали до 2300°С в атмосфере аргона с выдержкой 1 ч. Увеличение массовой доли MoSi_2 приводит к увеличению пористости, однако при оптимальном значении прочность на изгиб получаемой керамики выше, чем у базового RSiC почти на 12 %, хотя абсолютное значение (94 МПа) является относительно низким (рисунок 1.13).

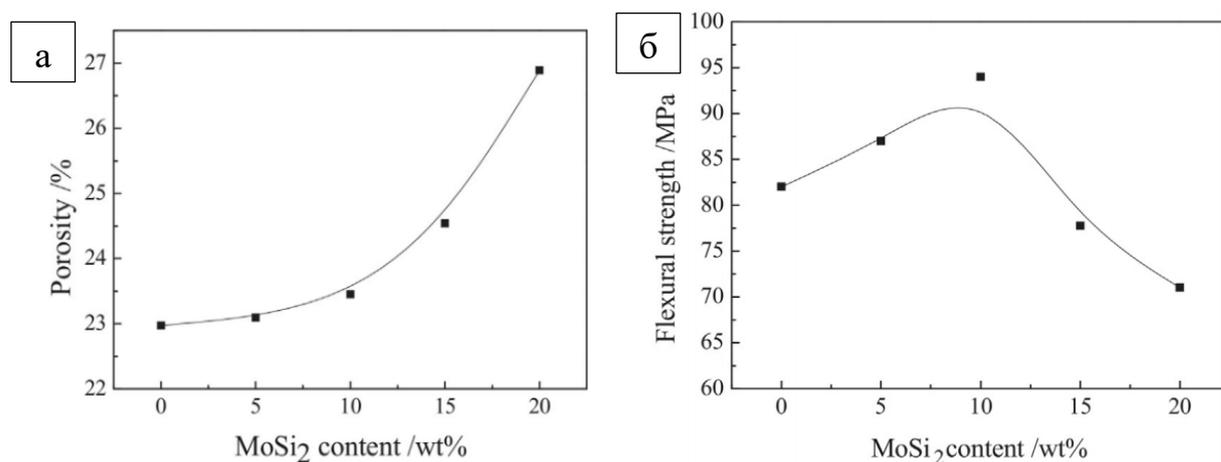


Рисунок 1.13 – Зависимость величины пористости (а) и изгибной прочности (б) керамики от содержания MoSi_2 в исходной смеси [116].

Для изготовления композитов $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ также применяется метод SPS в процессе которого к смеси порошков прикладывается высокое давление (около 40 МПа) с одновременным прохождением через неё постоянного тока, за счет чего происходит значительное уплотнение структуры. Таким образом обеспечивается высокая прочность на изгиб, достигающая до 674 МПа, а также повышенная трещиностойкость по сравнению с чистым MoSi_2 , в котором трещины распространяются прямолинейно. В структуре композита $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ происходит отклонение распространения трещины и возможна остановка её роста, как показано на рисунке 1.14 [117].

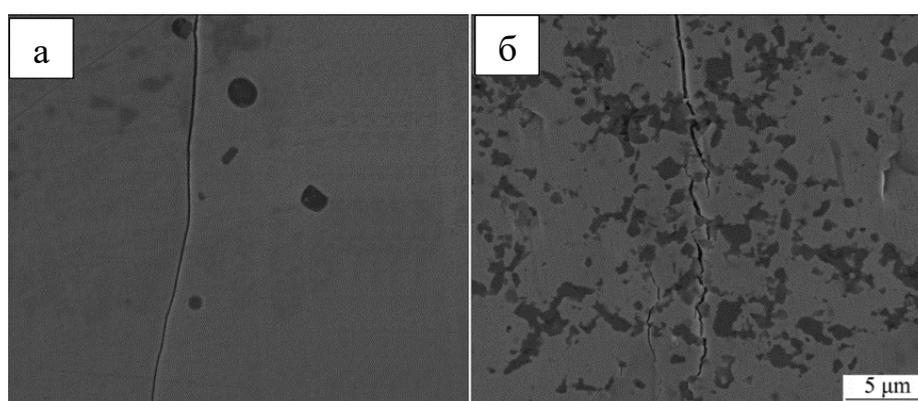


Рисунок 1.14 – СЭМ изображения распространения трещины в MoSi_2 (а) и в композите SiC-MoSi_2 (б) [117].

Так как MoSi_2 переходит в вязкоупругое состояние при температурах близких к 1200 °С, его высокотемпературная трещиностойкость существенно

выше, чем при комнатной температуре [118, 119]. При этом композиционная керамика на основе MoSi_2 , ZrO_2 и SiC обладает ещё большим значением трещиностойкости при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 1.15) [120].

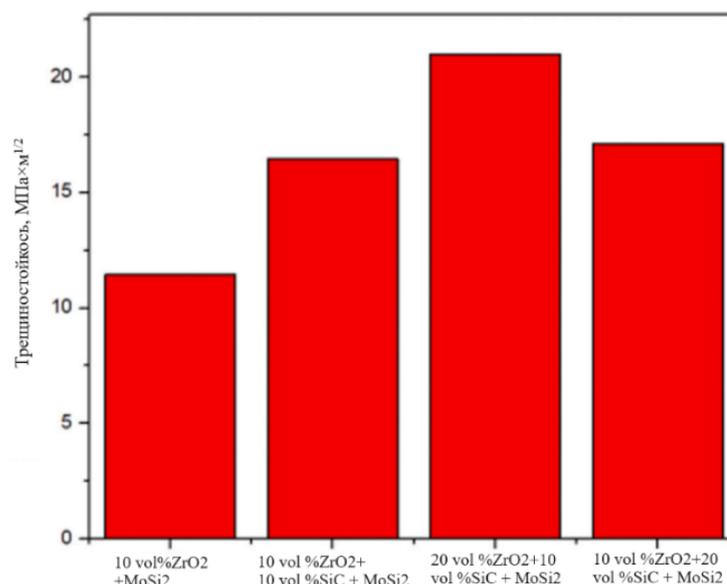


Рисунок 1.15 – Высокотемпературная трещиностойкость $\text{ZrO}_2\text{-SiC/MoSi}_2$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [120].

Для получения деталей и изделий сложной формы из композитов $\text{MeSi}_2\text{-SiC}$ методы RMI и, его частный случай, LSI демонстрируют более высокую эффективность не только в обеспечении требуемой геометрии при минимальных трудозатратах, но и в энергоэффективности процесса. Так как данные материалы имеют кремнийсодержащую основу, для их пропитки, аналогично методу RBSC, целесообразно использовать сплавы на основе кремния или чистый кремний. К примеру, в работе [121] использовали пористую преформу из углерода, полученную пиролизом смеси фурфуролового спирта, паратолуолсульфоновой кислоты, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля. Преформу пропитывали расплавом кремния, обогащенного Mo, при температурах от 1425 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Реакция с углеродом расплава кремния или кремния, легированного Mo, является экзотермической и происходит быстро, время такой реакции даже для габаритных заготовок составляет менее 60 мин. В результате формируется структура Si-SiC с небольшой долей MoSi_2 , образовавшегося во время пропитки. Среднее значение прочности на изгиб

полученного композиционного материала составило 288 ± 15 МПа. Более высокие значения прочности (300 – 400 МПа) были достигнуты в образцах керамики типа РЕФСИК, не имеющей в составе свободного кремния с хорошей связностью зерен SiC между собой, что обеспечивает его целостный и связанный каркас в матрице $\text{MoSi}_2 + \text{Mo}_5\text{Si}_3$ [122]. На рисунке 1.16 представлены изображения микроструктуры связанного и не полностью связанного SiC.

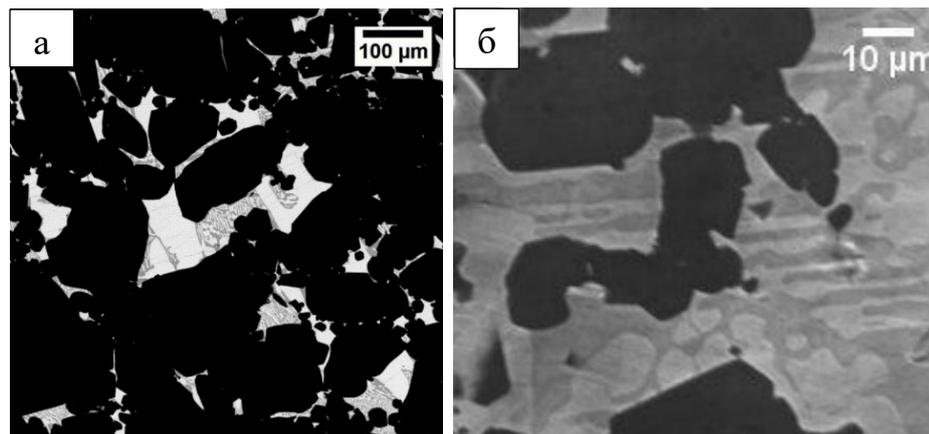


Рисунок 1.16 – Структура связанного (а) и не полностью связанного (б) каркаса SiC [122].

Таким образом, изотропные композиты на основе SiC имеют ряд преимуществ перед SiC керамикой: повышенные прочностные характеристики, (в том числе трещиностойкость), высокую окислительную стойкость, жаропрочность и другие функциональные показатели (теплопроводность, электропроводность). Для обеспечения возможности получения изделий сложной формы из изотропных композитов с минимальными затратами на механическую обработку, наиболее подходят методы расплавной пропитки. Эти методы особенно эффективны для синтеза композитов на основе SiC и силицидов тугоплавких металлов. Ключевое преимущество данных композитов, получаемых по RMI/LSI, — возможность замещения свободного кремния фазами силицидов тугоплавких металлов. За счет минимизации доли остаточного кремния повышается жаропрочность, химическая стойкость и высокотемпературная трещиностойкость композиционной керамики, а также, как правило, ее прочность.

1.2.2 Слоистые композиционные материалы

Одной из основных целей при создании слоистых композиционных структур является повышение трещиностойкости монолитной керамики за счет армирующих элементов как керамических, так и металлических, способных воспринимать растягивающие нагрузки. Слоистые композиционные материалы представляют собой весьма перспективное направление для применений, требующих высокого значения коэффициента интенсивности напряжений, к примеру, не менее $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для теплонагруженных статических и не менее $20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для роторных элементов ГТД [123, 124]. На рисунке 1.17 представлена взаимосвязь прочности и трещиностойкости для различных классов материалов, из которой видно, что слоистые керамические композиты обладают более высокими значениями трещиностойкости с небольшим снижением значений предела прочности, чем монолитная керамика.

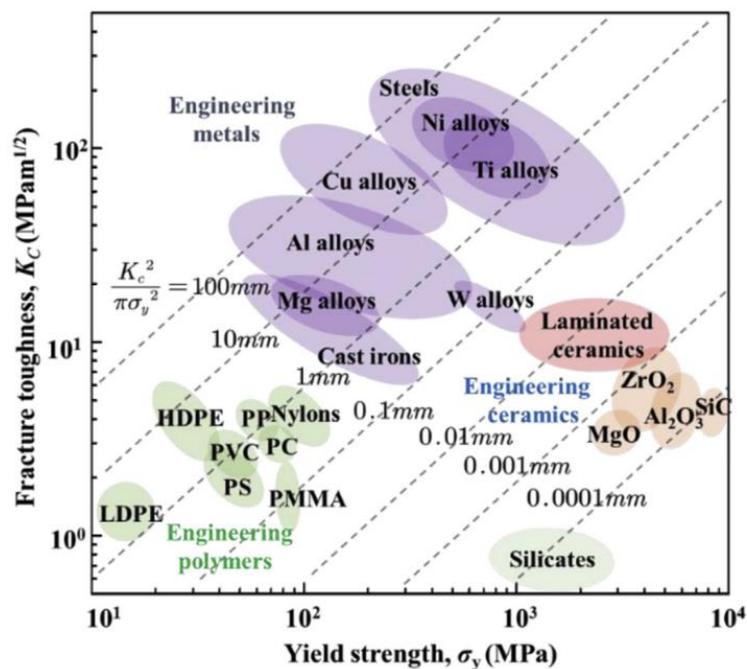


Рисунок 1.17 – Диаграмма Эшби, демонстрирующая отношение предела прочности и трещиностойкости различных классов материалов [124].

В работе [123] приведен обзор керамических слоистых композитов, полученных методами горячего прессования и SPS. Приведенные

характеристики прочности лежат выше отметки слоистых структур на основе тугоплавких металлов. Так, композиции (HfC-SiC)/C и (ZrB₂-SiC)/C обладают следующими значениями прочности и трещиностойкости: 326 ± 23 МПа; $10,7 \pm 0,3$ МПа · м^{1/2} и 371 ± 24 МПа; $9,09 \pm 0,51$ МПа · м^{1/2}, соответственно. В другом обзоре [124] приведены работы по получению широкого спектра слоистых керамических композитов на базе SiC, ZrB₂, Si₃N₄, Al₂O₃. Наиболее высокие показатели трещиностойкости демонстрируют слоистые композиты ZrB₂-SiC/BN (535 МПа; $16,3$ МПа · м^{1/2}), SiC/C (633 МПа; $17,7$ МПа · м^{1/2}), Al₂O₃/SiC (563 МПа; $15,1$ МПа · м^{1/2}) [125 - 127]. Для их получения чаще всего используют метод горячего прессования, либо спекания без приложения давления при температурах до 2040 °С. Также известны керамические композиции MoSi₂ – Al₂O₃ для высокотемпературных приложений [128], трещиностойкость которых при комнатной температуре невелика, но увеличивается с ростом температуры (рисунок 1.18).

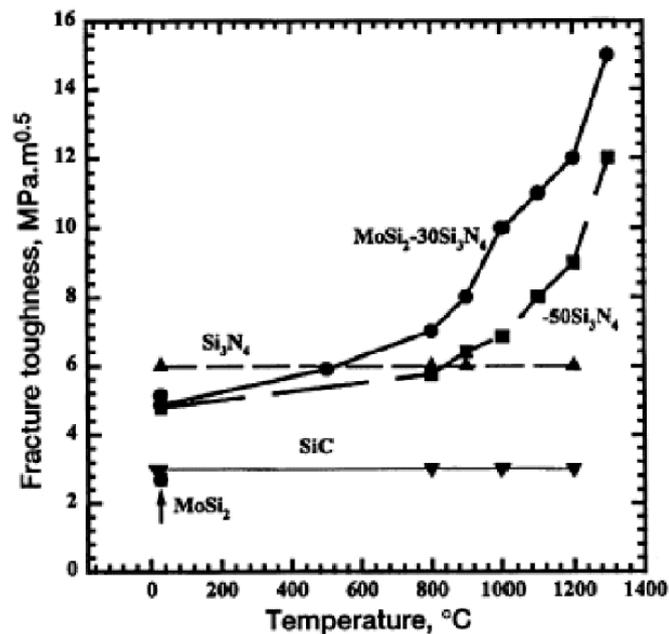


Рисунок 1.18 – Температурная зависимость коэффициента трещиностойкости материалов на основе MoSi₂ [128].

Слоистые композиционные системы с матрицей на основе металлов и интерметаллидов, благодаря их пластичности в широком диапазоне температур, лучше воспринимают растягивающие нагрузки. Так, слоистый композит на

основе Ti, Al и Ni, армированный kernовым SiC волокном демонстрирует прочность на растяжение около 477 МПа [129]. Микроструктура образца такого материала представлена на рисунке 1.19.

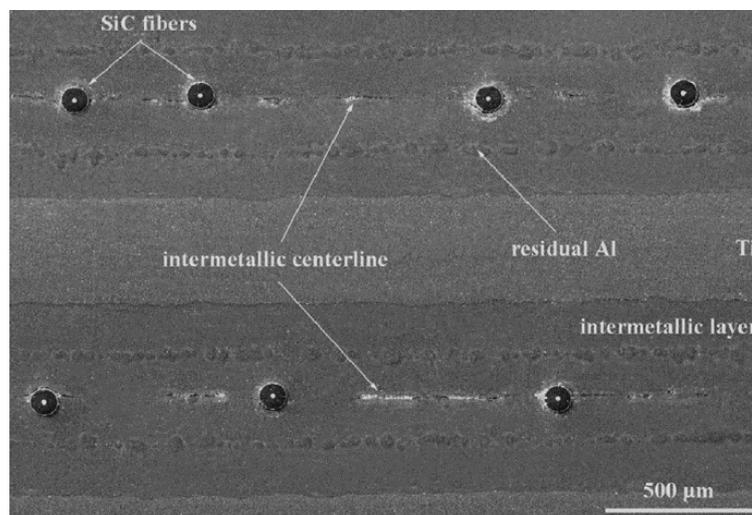


Рисунок 1.19 – Микроструктура слоистого композита SiC-Ti-Al [129].

Также на основе металлических фольг тугоплавких металлов Ti, Hf, Ta и Ni с использованием порошков Ti, углеродной сажи, В и Si был получен металлокерамический слоистый композит [130]. При спекании в его структуре образуется ряд соединений, таких как TiB, TiB₂, Ti₅Si₃ и др, которые формируют промежуточные слои. Тем же коллективом авторов продемонстрирована возможность получения слоистого композита на основе Nb, Ti, Ta с добавлением В и Si [131]. Прочность на изгиб таких материалов при комнатной температуре достигала 245 МПа, в то время как при повышенных значениях температуры предел прочности составил 87 МПа. Несмотря на невысокие прочностные характеристики, важное значение имеет демонстрация возможности металлических составляющих слоистой композиционной структуры обеспечивать вязкий характер разрушения образцов (рисунок 1.20).

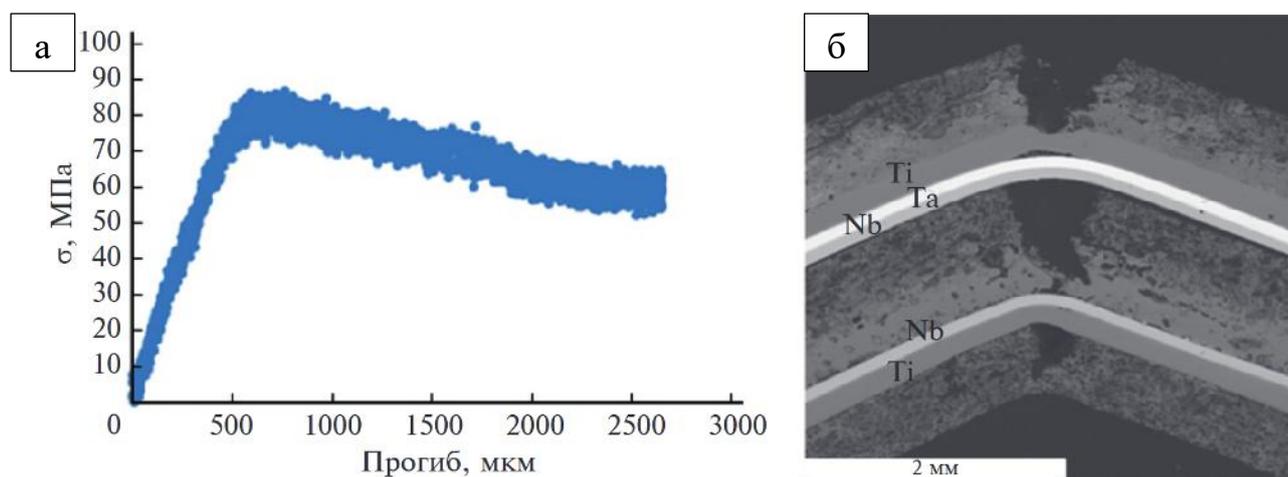


Рисунок 1.20 – Диаграмма разрушения при 1100 °С (а) и морфология образца после испытаний на трёхточечный изгиб (б) [131].

Более высокие значения трещиностойкости, соответствующие обозначенному выше требованию в $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, продемонстрировала металлокерамическая слоистая керамика $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w/\text{Ti}$ ($15,3 \pm 0,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) при достаточно высоком уровне прочности на изгиб $621 \pm 10 \text{ МПа}$ [132]. Металлический слой Ti связан с керамической составляющей $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w$ промежуточными слоями TiB и TiB_2 , формирующимися в процессе искрового плазменного спекания. Такая структура при нагружении образца обеспечивает торможение распространяющихся трещин и, как следствие, квазипластический характер разрушения. В работе [6] описан слоистый композит Mo-MoSi₂-SiC, полученный путём горячего вакуумного прессования при температурах около 1600 °С и давлении 27 МПа. Толщина фольг Mo, Ta и Nb, использованных для подготовки композита, составляла 0,5 мм. Каждый слой фольги размещали между двумя слоями смеси порошков MoSi₂ и SiC, общая толщина образца после прессования составляла около 2,5мм. Микроструктура образца с фольгой Mo представлена на рисунке 1.21.

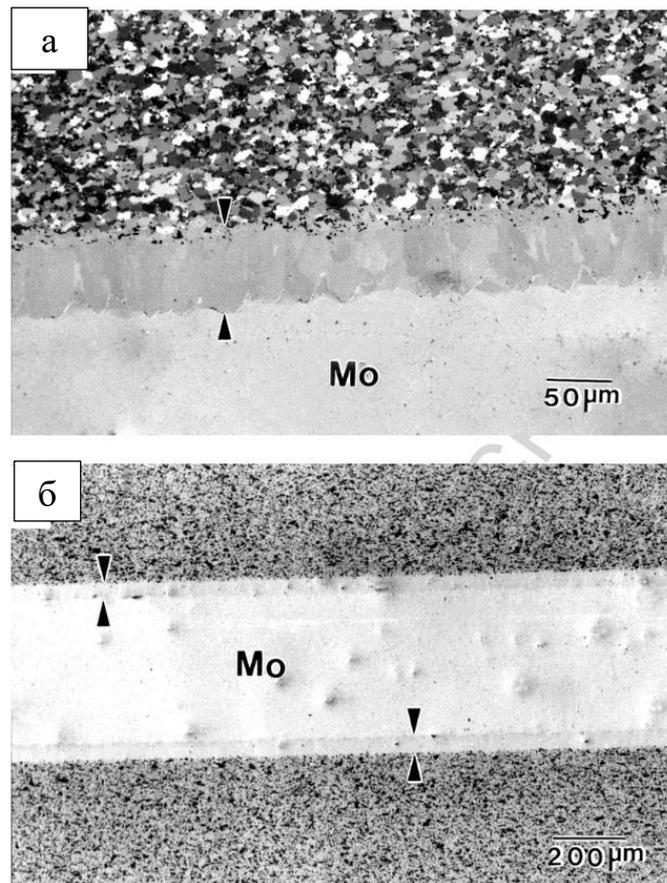


Рисунок 1.21 – Микроструктуры слоистого металлокерамического композита ($\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$) + Mo: оптическое изображение (а), снимок СЭМ [6].

Анализ микроструктуры показал, что в материале помимо MoSi_2 , присутствует низший силицид Mo_5Si_3 , образовавшийся на поверхности Mo в результате взаимодействия с MoSi_2 . Проведенное исследование трещиностойкости данных слоистых композитов показало более высокие значения коэффициента интенсивности напряжений по сравнению с монолитной керамикой $\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$ (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Значения трещиностойкости металлокерамических слоистых композитов ($\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$), армированных фольгой Mo, Ta и Nb [6]

В МПа · м^{1/2}

Слоистый композит	Трещиностойкость, K_{\max}
($\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$) Монолитный	5,2
($\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$) + Mo фольга	15,7
($\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$) + Ta фольга	20,5
($\text{MoSi}_2 + 20 \text{ об. \% SiC}$) + Nb фольга	17,1

Совмещение SiC с тугоплавкими металлами в слоистые композиционные структуры целесообразно также по причине того, что их значения коэффициента термического расширения (КТР) лежат в пределах одного порядка ($\sim 4,7 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ для βSiC ; $\sim 4,8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ для W; $\sim 5,3 \cdot 10^6 / \text{K}$ для Mo; $\sim 7,1 \cdot 10^6 / \text{K}$ для Nb; $\sim 8,4 \cdot 10^6 / \text{K}$ для Ti) [74, 133], благодаря чему обеспечивается целостность структуры при формировании композита, а также при восприятии им тепловых нагрузок, вызывающих термические напряжения.

Таким образом, слоистые композиционные материалы имеют более высокий уровень трещиностойкости по сравнению с изотропной керамикой, в том числе за счет наличия металлических слоев, способных деформироваться пластично. Получение слоистых композитов является сложным технологическим процессом, направленным на достижение нужного сочетания свойств, где каждый слой делает свой вклад в уникальность композита. В случае металлокерамических композиций, керамика обеспечивает устойчивость к высоким температурам и долговечность, а металл повышенную трещиностойкость способность воспринимать растягивающие нагрузки. Однако, из-за особенностей структуры данного класса композитов области их применения могут быть сильно ограничены, поскольку восприятие нагрузок, вызывающих касательные напряжения в межслоевых областях, может быстро привести к потере несущей способности изделия, особенно при слабой межслоевой границе. Тем не менее, для изготовления цилиндрических корпусов и плоских панелей, воспринимающих циклические нагрузки, слоистые композиты могут быть эффективны.

1.2.3 Непрерывно армированные керамоматричные композиционные материалы

Введение в керамическую матрицу армирующих элементов, непрерывно проходящих через всю её структуру, позволяет существенно повысить

трещиностойкость материала за счет механизма перекрытия трещин (рисунок 1.22) [5, 134 - 136].

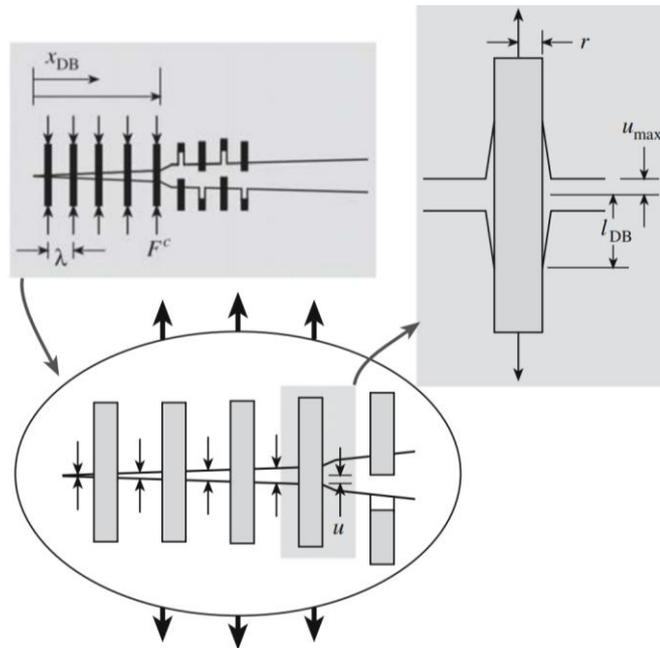


Рисунок 1.22 – Иллюстрация механизма перекрытия трещины, разрыва и вытягивания волокон [5].

Наиболее распространенные типы армирующих наполнителей для композиционной керамики – углеродные и карбидокремниевые волокна. Также существуют работы по армированию керамической матрицы оксидными или металлическими волокнами. Выбор типа волокон зависит от предполагаемого применения.

Углеродные волокна обладают высоким значением прочности на растяжение (от 1,86 до 3,6 ГПа) и модуля упругости (от 207 до 1035 ГПа), а также хорошо проводят тепло и имеют низкий КТР [7, 137]. Наиболее распространенные углеродные волокна получают из полимерного прекурсора – полиакрилонитрила путем формования при 300 °С и последующего обжига при 1500 °С в инертной среде. Такие волокна обладают средним значением модуля упругости, но обеспечивают более высокий уровень механической прочности. Другая разновидность прекурсора – нефтяные и каменноугольные пеки, которые используют для получения высокомодульных углеродных волокон. Способ их

получения заключается в предварительном формировании волокон при температурах ниже 300 °С, стабилизации в присутствии кислорода при 600 °С и карбонизации выше 1600 °С в процессе чего образуются ароматические соединения, которые самоорганизуются и ориентируют кристаллиты вдоль оси волокна. Этим обусловлено высокие значения модуля упругости и теплопроводности получаемых углеродных волокон [7]. Однако совмещение углеродных волокон с керамической матрицей сопряжено с рядом проблем. В первую очередь – сильное несоответствие коэффициентов теплового расширения, из-за чего композиты C_f/SiC имеют низкую стойкость к тепловому удару. Также они имеют низкую стойкость к окислению и по некоторым оценкам пригодны только для рабочих температур не выше 700 °С [17] или для краткосрочного использования, например, в системах тепловой защиты аэрокосмических аппаратов, тормозных системах самолетов и некоторых компонентах ГТД [7, 138, 139].

Волокна карбида кремния из-за их высокой окислительной стойкости лучше подходят для долговременного применения под нагрузкой и высоких температурах. В литературе выделяют два вида непрерывных SiC волокон, разделяя их по методам получения или по наличию сердечника (керна). Керновые волокна $\beta-SiC$ диаметром около 140 мкм получают методом CVD, когда $\beta-SiC$ формируется на сердечнике из монофиламентного углеродного волокна, которое в свою очередь покрыто слоем пирографита толщиной около 1 мкм. В данном случае $\beta-SiC$ является продуктом реакции газообразных силанов и водорода при температуре около 1300 °С [137]. Также в качестве керна используют вольфрамовую проволоку [140, 141], однако керновые SiC волокна, несмотря на более высокие прочностные характеристики, являются менее технологичными ввиду их большого диаметра. Бескерновые многофиламентные SiC нити, объединяющие в себе более 500 монофиламентов со средним значением диаметра около 14,5 мкм, можно перерабатывать, подобно углеродным волокнам, в текстильную продукцию – плетельные каркасы, жгуты и других волокнистые преформы. Такие волокна получают из полимерного

прекурсора – поликарбосилана. Из его расплава вытягивают полимерные волокна, которые подвергают термическому отверждению в азотной среде при 350 °С. Затем для образования кристаллической структуры проводится термообработка при температуре от 1000 до 1500 °С [7, 137]. SiC волокна нового поколения получают по более совершенным методикам, используя различные спекающие добавки, которые обеспечивают минимизацию доли кислорода в получаемом волокне и, тем самым, высокие прочностные характеристики и окислительную стойкость, в том числе за счет формирования вторичных стабилизирующих фаз, например TiB_2 [7]. Прочность на растяжение таких волокон достигает 2,5 ГПа, а модуль упругости 400 ГПа [17].

Элементы из металлов и сплавов в виде проволок и волокон также применимы для армирования высокотемпературной керамики. Как было упомянуто в разделе 1.2.2, наиболее рациональными вариантами для совмещения с SiC матрицей являются тугоплавкие металлы – вольфрам, молибден, ниобий, которые помимо высокой термостойкости обладают довольно высокими прочностными характеристиками даже при относительно больших диаметрах проволок. Так, вольфрамовая проволока диаметром 150 мкм демонстрирует предел прочности на растяжение выше 2500 МПа [142], а с уменьшением диаметра прочность возрастает вплоть до 4500 МПа [143]. Вместе с этим, плотность тугоплавких металлов существенно выше, чем у SiC волокон (10,22 г/см³ для Mo; 19,6 г/см³ для W; 8,57 г/см³ для Nb против соответствующего значения у SiC_f от 2,45 до 3,05 г/см³) [17, 74, 144], что не позволяет рассматривать их для применения в составе деталей авиационных и ракетных двигателей, где минимизация веса является критически важной. Несмотря на это, существует множество приложений, где масса конструкции не является критическим фактором, таких как наземные энергетические установки, оболочки тепловыделяющих элементов атомных электростанций и т.п.

Важным критерием с точки зрения обеспечения повышенной трещиностойкости является тип связи между волокном и матрицей. При наличии межфазного слоя (интерфазы) обеспечивается пониженная адгезия между ними.

В данном случае материал имеет так называемый «слабый» тип связи волокно-матрица, за счет чего распространяющаяся трещина проходит не через волокно, а по интерфазе, не разрушая его. Волокно же в свою очередь «мостит» трещину, воспринимая растягивающую нагрузку, за счет этого поглощается большое количество упругой энергии деформации и обеспечивается сохранение несущей способности материала (рисунок 1.23) [7].

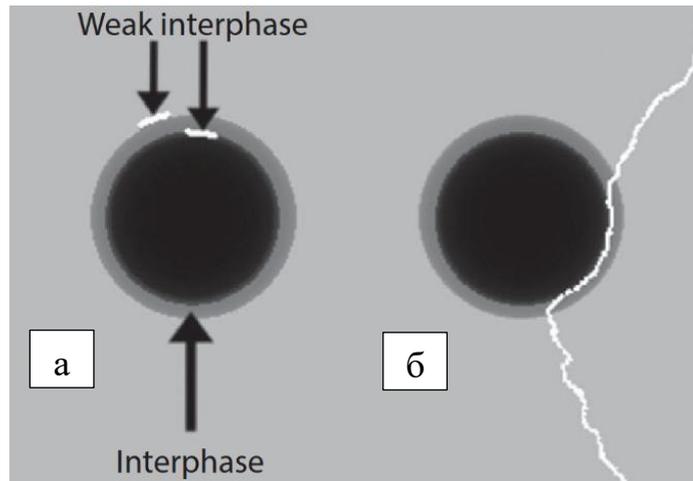


Рисунок 1.23 – (а) Волокно (черное), покрытое интерфазой (темно-серой), окруженной матрицей (серой). Белые линии указывают место слабого отслоения интерфейса. (б) Трещина (белая), проходящая через матрицу (серую) в материал интерфейса (темно-серый) и огибающая волокно (черное) [7].

Наиболее часто в литературе встречаются два типа покрытий/интерфазы для C и SiC волокон – RuC и BN, а также их комбинации [7, 9, 139, 145 - 149]. Для оксидных и металлических волокон вопрос наличия интерфазы не так критичен из-за разнородности с материалом матрицы.

Современные технологические подходы к производству деталей и изделий со сложной геометрией из керамических материалов, армированных C_f или SiC_f , включают три ключевых метода – CVI, PIP, RMI.

Метод CVI позволяет получать изделия из композитов C_f -SiC и SiC_f -SiC с геометрией любой сложности. Пористая преформа из непрерывных волокон, поверхность которых предварительно покрыта интерфазой, размещается в печи, куда подается смесь газообразных прекурсоров. Под действием относительно

невысокой температуры от 800 до 1200 °С и давления от 50 до 100 кПа прекурсоры реагируют с преформой, в результате чего в пространстве между волокнами формируется SiC матрица [7, 8, 17]. Обычно в качестве технологического газа используется метилтрихлорсилан, а в качестве катализатора водород. Преимуществами газофазного процесса является высокая глубина инфильтрации т.к. газ может проходить в поры малого размера, при этом относительно низкая температура процесса не приводит к повреждению волокна [17]. Микроструктура SiC_f-SiC композита, полученного по методу CVI представлена на рисунке 1.24.

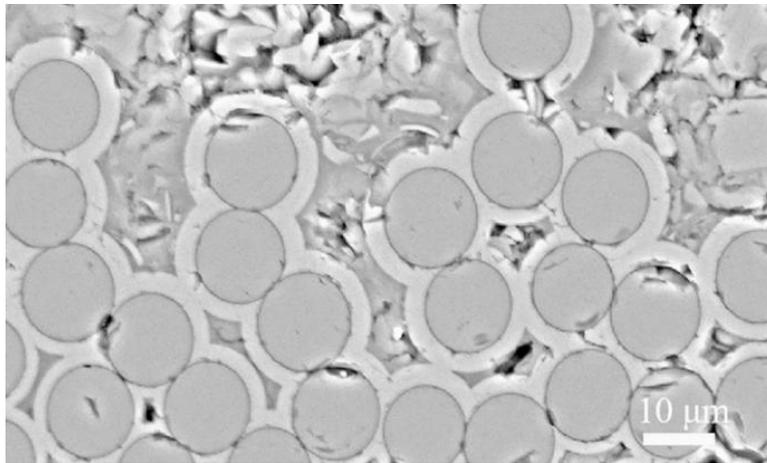


Рисунок 1.24 – СЭМ изображение композиционной керамики SiC_f-SiC с покрытием RuC на волокнах [150].

Пористость получаемых таким образом материалов C_f-SiC и SiC_f-SiC может достигать 5 % и менее [7, 8, 17], механическая прочность на изгиб составляет от 383 до 600 МПа, значение трещиностойкости от 11,2 до 16 МПа · м^{1/2} [8, 17]. Обычно для газофазной пропитки углеродных заготовок толщиной 5 мм до остаточной открытой пористости 12 % требуется от 40 до 60 часов [13], но для более сложных и габаритных изделий время обработки может достигать нескольких месяцев [7]. Также, помимо трудоемкости и высоких энергозатрат, существенным недостатком является высокая стоимость как сырья (газообразного прекурсора), так и оборудования, в котором проводится процесс пропитки.

Процесс получения КМК методом РІР заключается в многократном повторении цикла пропитки заранее подготовленной волокнистой преформы полимерным связующим с последующим пиролизом в инертной среде. Исходным полимером, служащим прекурсором керамической матрицы, обычно служат поликарбосилан, полисилазаны и др. [8 - 10, 12, 17, 138]. Во время пиролиза в инертной среде полимер разлагается с образованием аморфной или кристаллической керамики. Пример структуры изделия, полученного методом РІР представлена на рисунке 1.25.

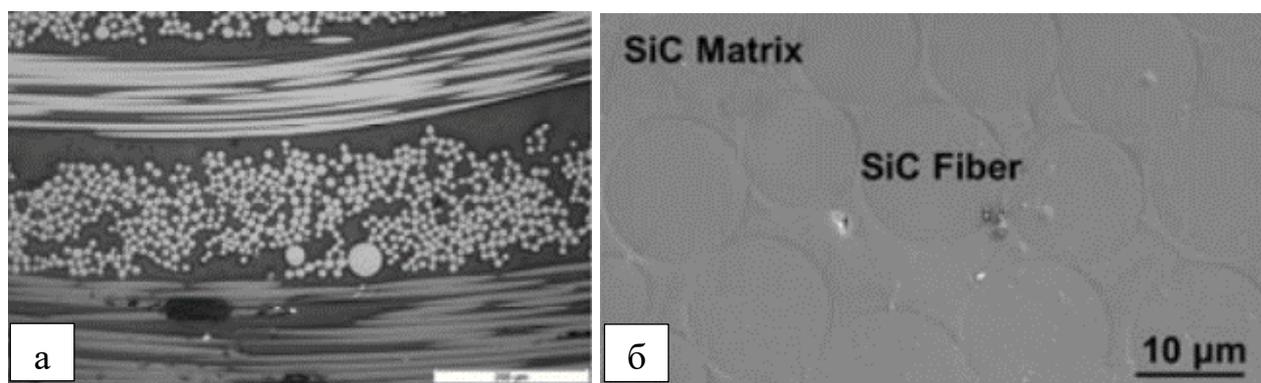


Рисунок 1.25 – Микроструктура волокнисто-армированного композита $\text{SiC}_f\text{-SiC}$ полученного по технологии РІР [151].

Низкие температуры и высокая скорость нагрева позволяют сформировать аморфную керамическую фазу, в то время как высокая температура (до $1600\text{ }^\circ\text{C}$) с низкой скоростью нагрева формируют кристаллическую матрицу SiC [7]. Доля выхода керамики при этом за один цикл мала и, обычно, требуется не менее 4 повторных циклов для получения нужного уровня пористости [17]. Керамические композиты, полученные с помощью технологии РІР, обладают трещиностойкостью до $29,7\text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и прочностью на изгиб до $637,5\text{ МПа}$ при комнатной температуре, что существенно выше значений для изотропной керамики [144, 149]. Несмотря на то, что данный метод является менее дорогостоящим чем CVI , необходимость многократного повторения цикла пропитка-пиролиз требует существенных временных затрат от нескольких недель до нескольких месяцев [7, 17]. Также среди недостатков можно отметить, что РІР не позволяет сформировать плотную керамику с низкой пористостью (её

значение обычно превышает 10 об. % [17]) и имеет большую величину усадки, которую необходимо прогнозировать и компенсировать при производстве изделий [13]. Кроме того, во время пиролиза происходит выделение летучих веществ, что может стать причиной возникновения деформаций, образования трещин и других микроструктурных повреждений [17].

Метод RMI, в частности LSI применим не только к изотропной керамике, но и в случае наличия на волокнах интерфазы, играющей в том числе защитную роль, может применяться к непрерывно армированным заготовкам для получения C_f -SiC и SiC_f -SiC [7, 8, 17, 152, 153]. При отсутствии интерфазы прочность получаемых материалов оказывается невысокой (менее 50 МПа на изгиб у КМК C_f -ZrB₂-SiC) [154]. Пористая углеродсодержащая заготовка пропитывается расплавом чистого или легированного кремния, формируя матрицу на основе SiC. Такой метод получения волокнистых КМК является существенно менее время- и энергозатратным – полный цикл силицирования занимает менее суток. При этом нагрев выше температуры плавления кремния производится кратковременно – пропитка занимает при больших габаритах до нескольких часов. Кроме того, метод не требует дорогостоящих газофазных и полимерных прекурсоров. В то же время высокая температура процесса может негативно влиять на армирующие волокна, а в случае прямого контакта с расплавом кремния они могут быть повреждены [7, 17]. Современные работы чаще всего сочетают в себе комбинацию LSI с CVI и/или PIP в различных вариациях [7, 150, 155]. Проведение LSI после PIP позволяет достигнуть содержания остаточного кремния менее 2 об. % и значения предела прочности на растяжение 125,1 МПа при 1400 °С в материале SiC_f -SiC. Однако, показатель прочности на изгиб, а также величина трещиностойкости при комнатной температуре ниже, чем при CVI и PIP и достигает значений от 101,5 до 447 МПа и около 15 МПа · м^{1/2} соответственно даже для комбинированных методов [9, 10, 152].

Как было отмечено выше, альтернативой SiC волокнам для высокотемпературных применений в качестве армирующих компонентов может

выступить проволока или нити из тугоплавких металлов. В работе [156] керамические матрицы Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ были армированы Mo проволокой диаметр которой составлял 80 мкм. Трещиностойкость таких материалов достигала от 23,7 до 28,4 МПа · м^{1/2}. Материал получали пропиткой расплавом оксидов связанных пучков молибдена при температурах выше 2000 °С, что является энергозатратным способом, однако сам материал подтвердил рациональность совмещения хрупкой керамической матрицы с пластичными армирующими элементами. Более современное исследование посвящено получению КМК, армированного проволокой молибдена (диаметр 200 мкм) и вольфрама (диаметр 150 мкм), при этом керамическую матрицу материала SiCN формировали по методу RIP, её итоговая пористость составила около 10 об. % [11]. При объеме армирования 24 об. % для Mo показатели прочности на растяжение и изгиб составили 156 МПа и 213 МПа, соответственно. Содержание W в материале составило 30 об. %, прочность на растяжение 206 МПа, прочность на изгиб 427 МПа. СЭМ изображения поверхности разрушения композита Mo-SiCN и W-SiCN представлены на рисунке 1.26.

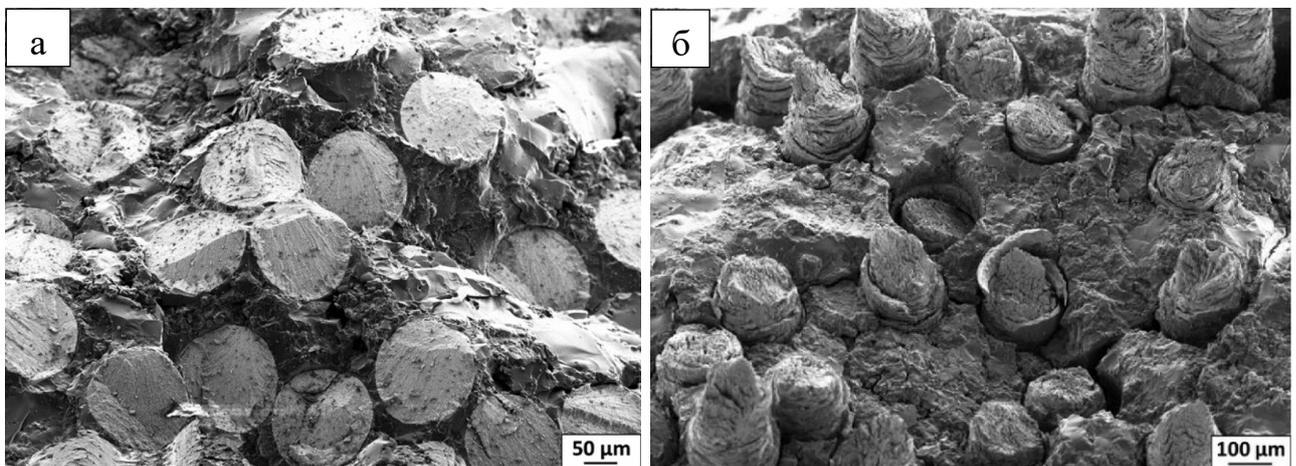


Рисунок 1.26 – СЭМ изображения поверхности разрушения композита Mo-SiCN (а), W-SiCN (б) [11].

Исследования по созданию подобных материалов малочисленны по сравнению с работами, где используются углеродные и керамические волокна, однако, они показывают, что КМК с металлическими армирующими элементами имеют высокий потенциал. Их отличают высокая трещиностойкость,

потенциально высокая прочность на изгиб и растяжение при существенном снижении диаметра применяемых проволок, а также возможность работы в условиях циклических нагрузок.

Наиболее распространенными непрерывными армирующими элементами для длительных высокотемпературных предложений являются SiC волокна. Композиты SiC_f-SiC сочетают в себе сразу несколько преимуществ, необходимых для применения в авиа- и ракетостроении. Одновременно с высокой окислительной стойкостью и механической прочностью они обладают повышенной трещиностойкостью, благодаря чему способны выдерживать высокие центробежные нагрузки и используются для производства лопаток ГТД [157]. Однако стоимость таких материалов является крайне высокой не только ввиду дороговизны сырья, но и сложности оборудования и энергозатрат самого технологического процесса получения изделий, в особенности для реализации CVI процессов. Таким образом, для изделий, где плотность материала не играет ключевой роли, актуальной задачей является поиск альтернативных керамоматричных материалов и способов их получения с минимальными трудо- и энергозатратами. Такой альтернативой могут послужить металлические волокна, которые, благодаря их пластичности, как правило дают высокие значения работы разрушения и, соответственно, трещиностойкости [17]. Более того в литературе отмечается высокий потенциал их применения в составе конструкций атомных и термоядерных реакторов [158, 159].

1.3 Выводы по главе 1

На основании проведённого анализа литературных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Керамика на основе SiC обладает уникальным сочетанием свойств — высокой механической прочностью (в том числе при повышенных температурах), твёрдостью, износостойкостью, термостойкостью и

жаростойкостью, а также химической инертностью и низкой плотностью. Это позволяет эксплуатировать её в условиях механических нагрузок, высоких температур, агрессивных сред и интенсивных тепловых потоков. Вместе с тем, высокая хрупкость и трудоёмкость механической обработки SiC керамики значительно ограничивают её применение, особенно для получения деталей сложной геометрии.

2. Реакционно-связанный SiC и силицированные графиты являются наименее энергозатратными и обладают наиболее широкими возможностями формообразования. Эти методы позволяют снизить себестоимость материала не только за счет использования недорогого сырья и оборудования, но и благодаря минимизации механической обработки. При этом обеспечивается относительно высокий уровень механической прочности.

3. Для повышения надёжности и расширения функциональных возможностей SiC керамики в условиях высоких температур рационально совмещать её с другими высокотемпературными материалами в композиции. Это позволяет повысить трещиностойкость, окислительную стойкость и, в некоторых случаях, механическую прочность за счет замещения свободного кремния, характерного для LSI процессов, более прочной фазой.

4. Одним из перспективных направлений в области получения керамоматричных композитов является комбинирование SiC с тугоплавкими металлами (в частности, молибденом) и их силицидами. Силициды молибдена (MoSi_2 , Mo_5Si_3) характеризуются высокой температурой плавления, термостойкостью и хорошей стойкостью к окислению, что делает их эффективным функциональным дополнением к SiC матрице.

5. Наиболее высокие показатели трещиностойкости достигаются за счет создания слоистых структур и армирования непрерывными волокнами, среди которых лучше всего, с точки зрения высокотемпературных характеристик, себя показывают SiC волокна. Однако, их коммерческая доступность крайне ограничена, стоимость как самого сырья, так и технологических процессов (CVI,

PIP) формирования КМК из них чрезвычайно высока. Наиболее доступным и энергоэффективным является метод LSI с использованием расплава кремния.

6. Малоизученной и актуальной задачей является создание КМК с армирующими элементами из тугоплавких металлов, совмещение которых с керамической матрицей является рациональным решением и позволяет получать квазипластический характер разрушения материала. В рамках технологии LSI возможно получение КМК с матрицей SiC и межфазным слоем силицидов, которые потенциально могут обеспечить не только связь армирующих элементов с матрицей, но и их защиту от окисления.

Таким образом, проведенный литературный обзор подтверждает актуальность исследований для создания новых конструкционных керамических композитов на основе SiC и способов их получения. Выбранное в настоящей работе направление — получение изотропных, слоистых и непрерывно армированных композиционных материалов на основе SiC с армирующими элементами из молибдена и его силицидов — является научно обоснованным и перспективным с точки зрения развития термостойких керамоматричных систем.

Глава 2. Получение изотропных композиционных материалов на основе SiC и силицидов тугоплавких металлов методом жидкофазного силицирования

2.1 Описание способа получения изотропных композиционных материалов на основе SiC и силицидов тугоплавких металлов

Применяемый в данной работе метод получения керамических композитов основан на способе получения керамики на основе карбида кремния по принципу жидкофазного силицирования пористых углеродсодержащих заготовок, разработанном в ИФТТ РАН [62, 63]. Такой материал содержит три фазы – SiC, непрореагировавший углерод и остаточный кремний (далее – SiC керамика). При использовании этой методики SiC керамику получают путем жидкофазного силицирования (включающего пропитку углеродсодержащей заготовки расплавленным кремнием с образованием SiC) пористых углеродных материалов. Этот метод позволяет формировать геометрию изделия на этапе механической обработки углеродной заготовки, сводя к минимуму необходимость обработки шлифованием керамических деталей, существенно снижая производственные затраты. В частности, специальный пористый графит может служить исходной углеродной заготовкой, полученной путем смешивания и прессования углеродных порошков различных фракций с полимерным коксуемым связующим. Использование этой методики позволяет варьировать плотность и пористость структуры углеродной заготовки в широком диапазоне. Это достигается за счет изменения давления прессования, подбора фракций порошков углеродного наполнителя и регулирования количества связующего, используемого при производстве синтетического пористого графита. Благодаря этому можно прогнозируемым образом влиять на фазовый состав (соотношение фаз SiC-C-Si) и структуру керамики в широком диапазоне с учетом конкретных

требований в зависимости от условий эксплуатации изделия [160]. Были получены материалы на основе SiC керамики с плотностью от 2,32 г/см³ для наиболее плотной графитовой заготовки (начальная плотность 1,46 г/см³) до 3,1 г/см³ для углеродной заготовки с исходной плотностью 0,9 г/см³ (рисунок 2.1) [63].

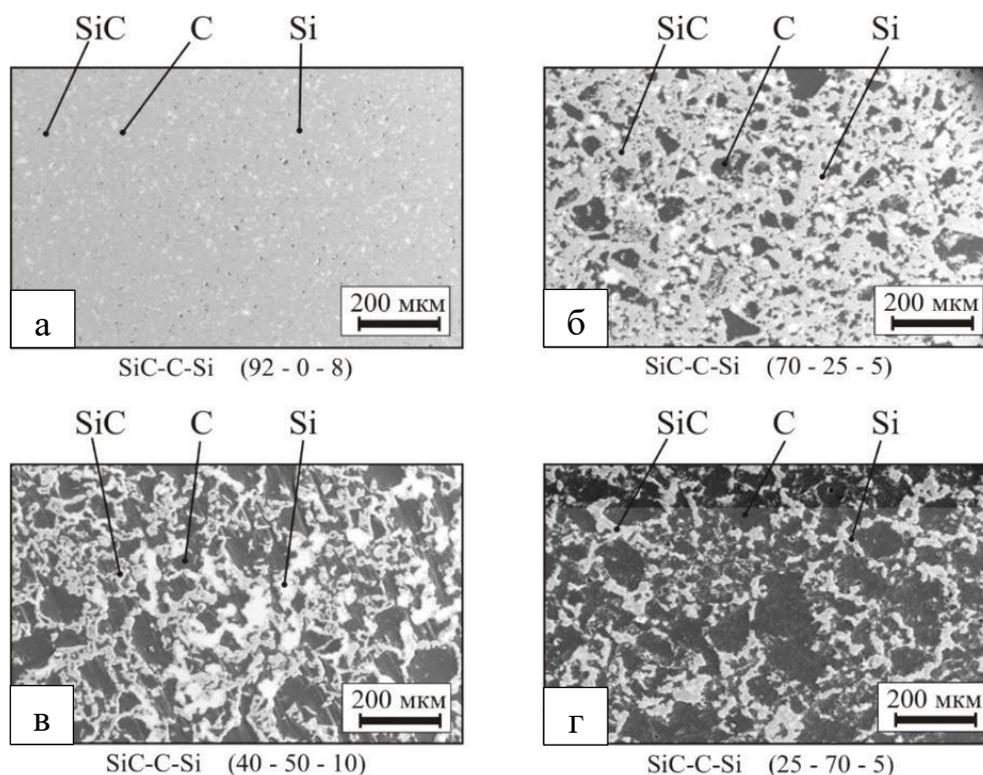


Рисунок 2.1 – Микроструктура керамики на основе SiC с различным фазовым составом SiC/C/Si: (а) – 92/0/8 об. % (плотность углеродной заготовки 0,9 г/см³), (б) 70/25/5, (в) 40/50/10, (г) 25/70/5 (плотность углеродной заготовки 1,46 г/см³) [62].

На этапе перемешивания порошков углеродного наполнителя с полимерным связующим в шихту можно добавить либо мелкодисперсный порошок металла, который во время проведения жидкофазного силицирования будет взаимодействовать с расплавом кремния с образованием новой фазы, либо еще и первичный SiC для получения более высоких значений механической прочности по аналогии с RBSC. Как было отмечено в главе 1, рациональным выбором компонентов для получения высокотемпературных композитов на основе SiC, являются тугоплавкие металлы и их силициды, образование которых,

в случае жидкофазного силицирования, может быть обеспечено за счет взаимодействия металлического порошка с расплавом кремния. Для получения изотропных композиционных материалов на основе SiC и силицидов тугоплавких металлов (SiC-MeSi_2) использовали разнородное сырье в виде мелкодисперсных порошков. В качестве металлической составляющей выбрали порошки молибдена чистотой 99,6 %, фракции 50 мкм и вольфрама марки ПВ-1 чистотой 99,9 %, фракции 20 мкм. Оборудование, использованное для подготовки металлоуглеродных заготовок представлено на рисунке 2.2.

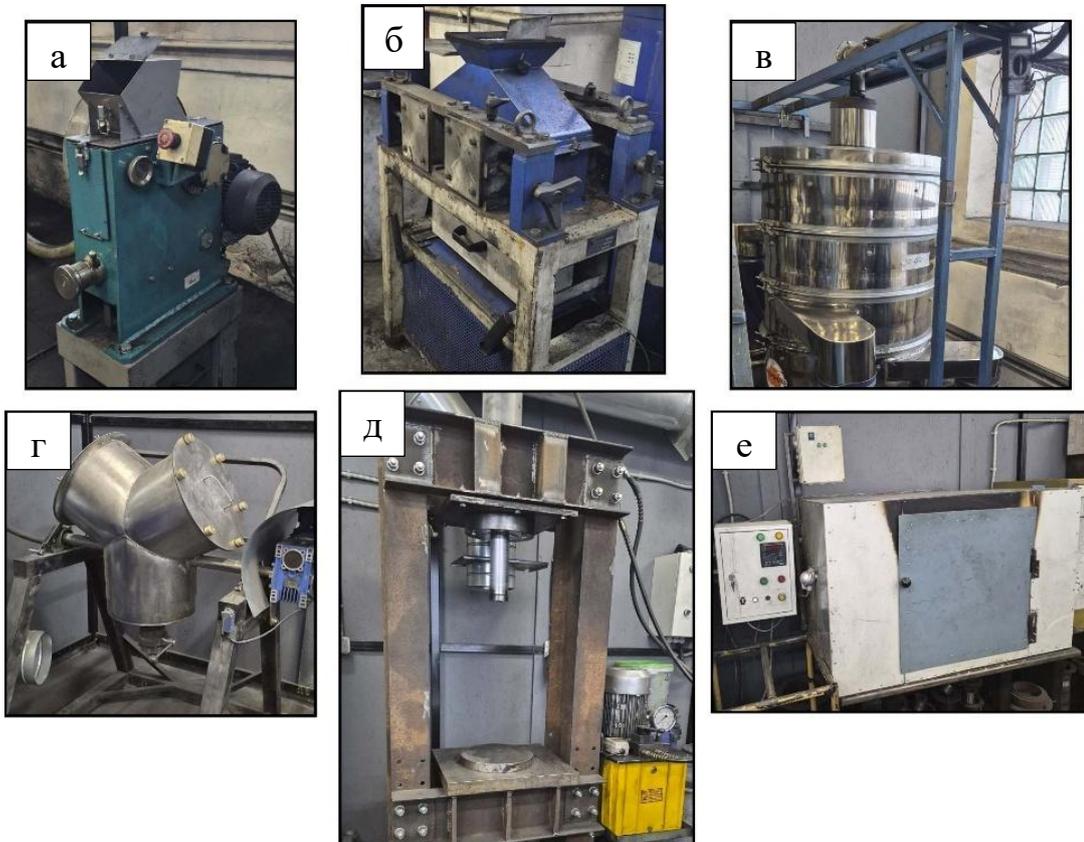


Рисунок 2.2 – Оборудование для подготовки металлоуглеродных заготовок:

- (а) – щековая дробилка, (б) – валковая дробилка, (в) вибросито,
 (г) Y-образный смеситель, (д) пресс, (е) печь.

Углеродная составляющая шихты представляла собой сажу марки П 805Э и порошки графита марки ЭГ, которые получали путем дробления и помола крупных кусков графита с последующим разделением на вибросите по фракциям менее 50 мкм и от 50 до 100 мкм. Подготовленные смеси с различным содержанием компонентов перемешивали в течение 8 часов в Y-образном

смесителе. Далее их подвергали прессованию в цилиндрических металлических пресс-формах при давлении от 10 до 15 МПа с последующим нагревом до 200 °С для полимеризации связующего (термофиксации) и формирования целостной заготовки. Затем следовал этап высокотемпературной обработки - заготовки подвергали пиролизу в инертной среде, нагревая до температуры 950 °С. При этом полимерное связующее частично выгорало, а частично переходило в коксовый остаток, в результате чего в заготовке формировалась открытая пористая структура (рисунок 2.3) [161].

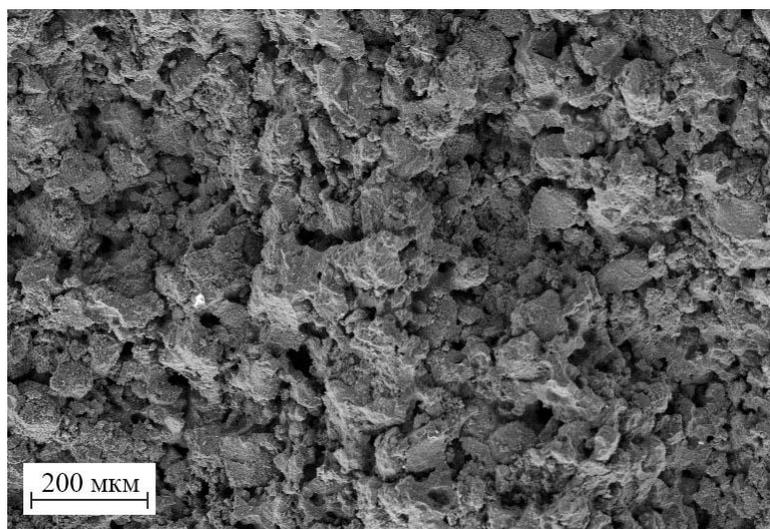


Рисунок 2.3 – Микроструктура пористой заготовки после пиролиза.

После пиролиза полученным металлоуглеродным заготовкам придавали форму близкую к форме конечного изделия путем механической обработки. При этом в случае отсутствия первичного SiC в составе шихты, заготовка является достаточно прочной для проведения механической обработки на станке с числовым программным управлением (ЧПУ), используя металлические твердосплавные фрезы. Заготовки с первичным SiC можно обрабатывать алмазным инструментом для придания нужной формы, при этом операция не является трудоемкой поскольку зерна SiC пока реакционно не связаны между собой. Далее производили жидкофазное силицирование в вакууме при температуре от 1450 до 1550 °С. В процессе пропитки пористой структуры расплавом кремния формируется карбидокремниевый каркас как результат взаимодействия кремния и углерода. Введенные порошки тугоплавких металлов,

взаимодействуя с кремнием полностью переходят в дисилициды (MoSi_2 и WSi_2). Также в структуре полученного образца присутствуют свободные углерод и кремний. В случае наличия в исходном составе первичного SiC, его зерна связываются образовавшимся силицидом тугоплавкого металла и вторичным SiC. Последним этапом является финишная механическая обработка заготовок, в ходе которой образцы, для снятия поверхностного слоя шлифовали и полировали на плоскошлифовальных станках с использованием порошков карбида бора. При этом удаляли наплывы кремния и, в случае необходимости, минимальный слой керамики толщиной не более 0,5 мм. Этапы получения керамических композиционных материалов SiC-MeSi_2 схематически представлены на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Схема получения керамоматричных композитов SiC-MeSi_2 .

2.2 Метод расчёта состава исходной шихты для формирования углеродсодержащих пористых заготовок и обоснование выбора

ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ

Для изготовления различных типов композиционной керамики SiC-MeSi_2 за основу брали состав, который использовали для получения трехфазной SiC/C/Si керамики с определённым соотношением связующего к порошкам графита (далее - базовая SiC керамика):

- 80 масс. % порошка графита;
- 20 масс. % связующего.

Для получения композиционной керамики типа SiC-MeSi₂ часть порошка графита замещали металлом и/или первичным SiC, но массовую долю связующего сохраняли постоянной для всех составов шихты.

Массу добавляемого наполнителя (порошка металла или SiC) рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{нап}} = m_C \cdot \frac{\rho_{\text{нап}}}{\rho_C}, \quad (2.1)$$

где m_C – масса углерода, замещенного наполнителем;

$\rho_{\text{нап}}$ – плотность наполнителя (для молибдена: $\rho_{\text{Mo}} = 10,22 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, для вольфрама: $\rho_W = 19,25 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, для SiC: $\rho_{\text{SiC}} = 3,21 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$);

ρ_C – плотность углерода ($\rho_C = 2,14 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$).

Для первичной оценки влияния добавления порошка металла в исходную шихту изготовили пилотные образцы металлокерамического композиционного материала SiC-MeSi₂ и базовой SiC керамики, полученной с использованием графита фракции от 100 до 200 мкм, для сопоставления значений предела прочности на изгиб. Долю Mo варьировали от 1 до 5 масс. % с шагом 1 масс. %. Долю вольфрама варьировали от 0,5 масс. % до 2,5 масс. % (с шагом 0,5 масс. %). Предварительные эксперименты показали, что добавление порошка молибдена в исходную шихту приводит к увеличению механической прочности (рисунок 2.5). При добавлении 5 масс. % Mo предел прочности на изгиб увеличился практически на 100 % по сравнению с базовой SiC керамикой, полученной с использованием графита фракции от 100 до 200 мкм. В тоже время добавление порошка W оказало отрицательное влияние на механическую прочность. При содержании W 2,5 масс. % падение изгибной прочности составило 18 % (рисунок 2.6).

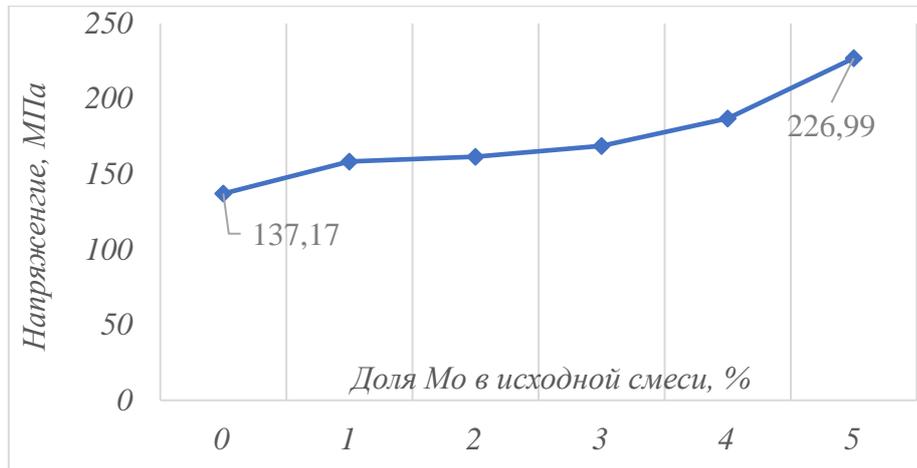


Рисунок 2.5 – Зависимость предела прочности на изгиб SiC-MoSi₂ керамики от содержания Mo в исходной смеси.

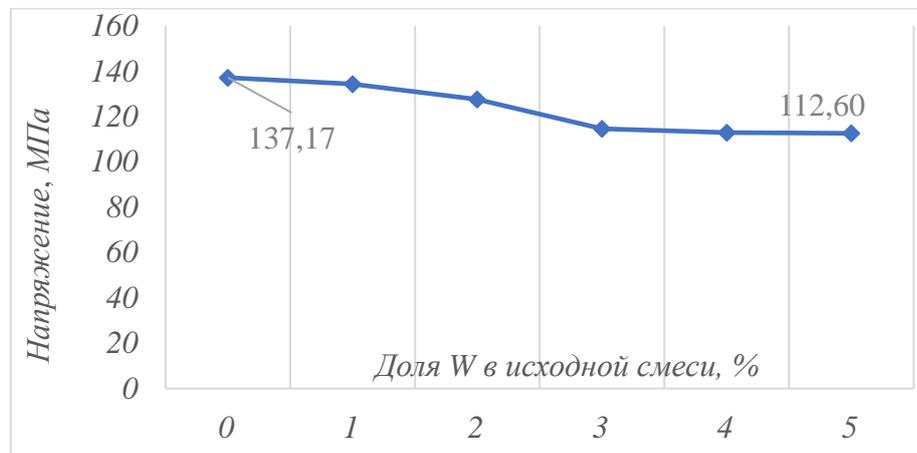


Рисунок 2.6 – Зависимость предела прочности на изгиб SiC-WSi₂ керамики от содержания W в исходной смеси.

Для дальнейшего исследования был использован только порошок Mo ввиду нецелесообразности применения порошка W.

Задачей второй итерации являлось эмпирическое определение предельно допустимой доли металлического наполнителя в шихте, при которой образец керамики сохранит целостность и не будет иметь дефектов, возникающих из-за объемного эффекта при образовании MoSi₂. Количество порошка Mo на этапе замешивания шихты варьировали от 5 масс. % до 11 масс. % с шагом в 0,5 масс. %. Было установлено, что добавление более 10 масс. % Mo приводит к растрескиванию заготовки, рисунок 2.7.



Рисунок 2.7 – Пример дефектной просилицированной заготовки с содержанием 10,5 масс. % Мо (размеры: $D = 60$ мм, $h = 10$ мм).

Таким образом, предварительные эксперименты по силицированию заготовок различного состава исходной шихты позволили выбрать рациональное соотношение массы порошков графита и металла. Критерием рациональности являлось отсутствие дефектов у заготовки после проведения силицирования.

Для последующей сравнительной оценки свойств разрабатываемых материалов изготавливали образцы базовой SiC керамики двух типов с разным составом исходной шихты: на основе порошков графита менее 50 мкм и от 50 до 100 мкм. На их основе изготовили два типа изотропных композиционных материалов, содержащих в объеме SiC, MoSi₂, а также остаточные углерод и кремний (далее – композит SiC-MoSi₂) с 10 масс. % Мо для проведения исследования микроструктуры и определения уровня физико-механических свойств.

Исходный состав шихты для получения композита SiC-MoSi₂:

- 70 масс. % порошка углерода (используемая фракция углерода 50 мкм или 50-100 мкм для разных составов);
- 20 масс. % органического связующего;
- 10 масс. % порошка молибдена.

Также для получения композита SiC-MoSi₂ с потенциально более высокими значениями прочности выбрали состав с добавлением первичного SiC и на основе более мелкодисперсного углеродного наполнителя – сажи П 805Э, который почти полностью переходит в SiC, тем самым обеспечивая связь зерен

первичного SiC между собой. Выбор и реализация данного состава обоснованы задачей получения композиционной керамики с прочностью, близкой к реакционно связанному SiC, но с пониженным содержанием свободного кремния:

- 63 масс. % порошка первичного SiC (фракция 63 мкм);
- 7 масс. % порошка углерода (сажа П 805Э);
- 20 масс. % органического связующего;
- 10 масс. % порошка молибдена.

2.3 Подготовка образцов для проведения исследования

Для изготовления базовой SiC керамики и изотропных композитов SiC-MoSi₂ выбранные составы шихты замешивали и запрессовывали в глухую цилиндрическую пресс-форму. После термофиксации полученные образцы диаметром 60 мм и толщиной 8 – 12 мм подвергали пиролизу, в результате чего изготовили углеродные и металлоуглеродные пористые заготовки. В зависимости от их дальнейшего назначения, часть заготовок направили на силицирование без проведения дополнительной подготовки, а другую часть подвергали механической обработке с целью придания образцам необходимой геометрии. Так, для проведения исследования микроструктуры проводили жидкофазное силицирование целостных цилиндрических заготовок в количестве трёх штук. Пример углеродсодержащей цилиндрической заготовки приведен на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Пористая металлоуглеродная заготовка (D = 60 мм, h = 10 мм).

После силицирования полученные цилиндрические образцы композитов SiC-MoSi₂ разрезали на прямоугольные сегменты. Исследование микроструктуры каждого цилиндрического образца проводили на трех сегментах из центральной и боковых частей, в том числе для оценки равномерности распределения фаз по объему (рисунок 2.9).

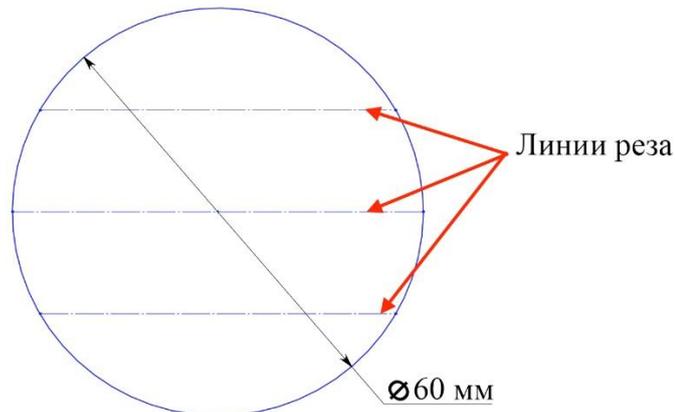


Рисунок 2.9 – Схема раскроя цилиндрического образца.

Вырезанные из цилиндрических образцов с помощью алмазного круга прямоугольные сегменты затем шлифовали на порошках карбида бора (последовательно F120, F230, F400, F600) для выравнивания поверхности. Для финишной полировки поверхности образцов применяли алмазные порошки (последовательно АСМ 10/7, 5/3, 2/1). Затем образцы промывали в ультразвуковой ванне в течение 3 часов в следующей последовательности: ацетон хч, спирт изопропиловый хч, вода дистиллированная. Общий вид образца для исследования микроструктуры приведен на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Образец композита SiC-MoSi₂ 10x10x3 мм с полированной поверхностью для исследования микроструктуры.

Для исследования механической прочности на трехточечный изгиб и одноосное сжатие изготовили образцы размерами 3x4x45 мм и 5x5x5 мм, соответственно. Размеры образцов выбрали на основе рекомендаций ASTM C1161-13 и ASTM C1424-25. Так как усадка заготовки после силицирования минимальна и составляет менее 1 %, требуемую геометрию обеспечили до этапа силицирования путем предварительной механической обработки на станке с ЧПУ (рисунок 2.11) с применением как обычных твердосплавных фрез, так и фрез с алмазным покрытием. Механическую обработку заготовок, содержащих первичный SiC, проводили с принудительным воздушным охлаждением для предотвращения перегрева.



Рисунок 2.11 – Обработанные заготовки на станине станка ЧПУ.

После проведения жидкофазного силицирования образцы доводили на плоскошлифовальных станках с применением порошков карбида бора (F120, F230, F400, F600) для удаления напылов кремния и обеспечения требуемых допусков. Благодаря практически полному отсутствию усадки, удаляемый таким образом объём материала составлял менее 0,5 мм. Общее количество партий образцов соответствует числу исходных составов:

- I. базовая SiC керамика на основе фракции графита менее 50 мкм;
- II. базовая SiC керамика на основе фракции графита от 50 до 100 мкм;
- III. композит SiC-MoSi₂ основе фракции графита менее 50 мкм;
- IV. композит SiC-MoSi₂ основе фракции графита от 50 до 100 мкм;
- V. композит SiC-MoSi₂ с добавлением первичного SiC и углеродной сажи.

Количество образцов в каждой партии составляло не менее 3 шт. Общий вид партии типовых образцов приведен на рисунке 2.12.

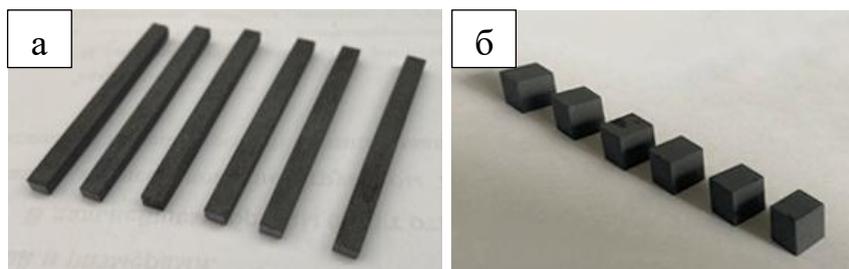
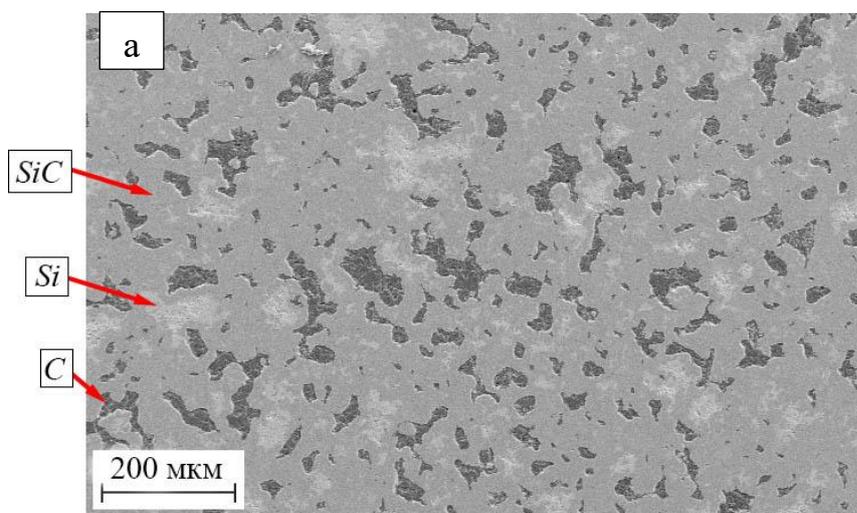


Рисунок 2.12 – Образцы композита SiC-MoSi₂ для испытаний на трёхточечный изгиб (а), размеры 3x4x45 мм; на сжатие (б), размеры 5x5x5 мм.

2.4 Исследование микроструктуры и проведение фазового анализа керамики

Снимки микроструктуры каждого типа керамики получали на СЭМ Zeiss Supra 50VP (Carl Zeiss, Дрезден, Германия) с системой микроанализа INCA Energy+ во вторичных электронах и при ускоряющих напряжениях 5-20 кВт. Примеры микроструктур каждого вида керамики приведены на рисунках 2.13 – 2.15.



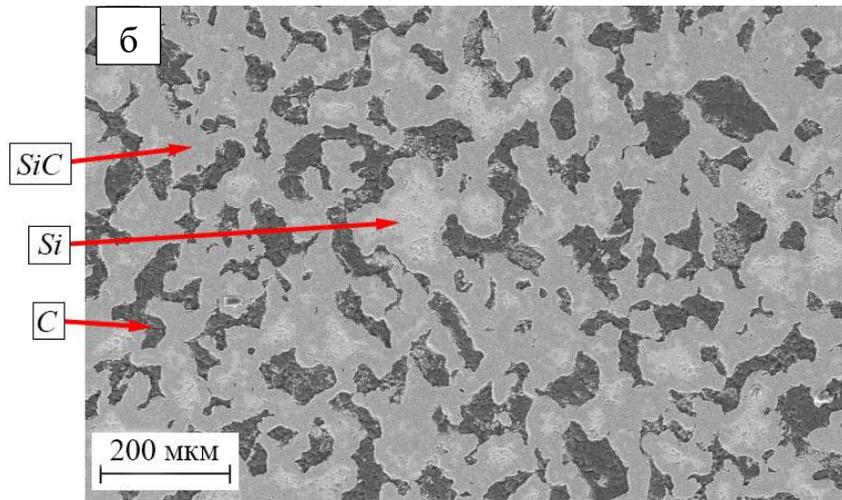


Рисунок 2.13 – Микроструктура базовой SiC керамики, полученной силицированием углеродной заготовки на фракции графита менее 50 мкм (а) и от 50 до 100 мкм (б).

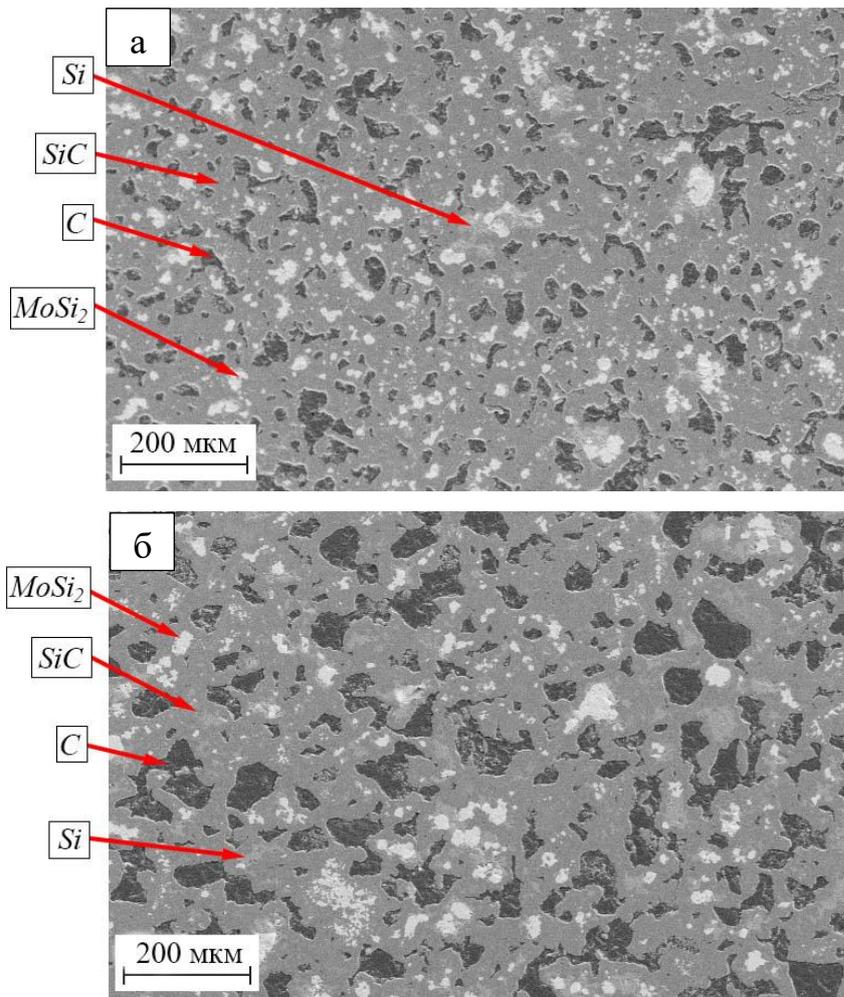


Рисунок 2.14 – Микроструктура композитов SiC-MoSi₂, полученных силицированием металлоуглеродных заготовок на фракции графита менее 50 мкм (а) и от 50 до 100 мкм (б).

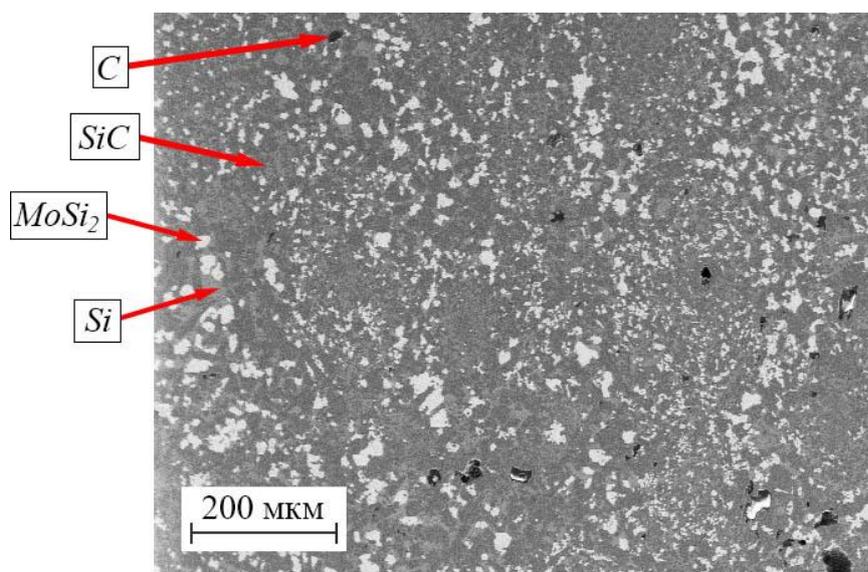


Рисунок 2.15 – Микроструктура композита SiC-MoSi₂, полученного силицированием углеродсодержащей заготовки с первичным SiC.

Исследование микроструктуры в первую очередь направлено на оценку процентного содержания каждого компонента керамики, что позволяет сформировать понимание о том, как меняется конечный состав композитов при добавлении молибдена в исходную шихту, в том числе в зависимости от размера фракции углерода. Для количественной оценки соотношения фаз в конечной структуре композитов проводили пороговую сегментацию полученных изображений микроструктуры. Объёмную долю фазы оценивали как отношение суммарной площади, соответствующей данной фазе на изображении микроструктуры, к площади всего изображения. Производили анализ не менее трёх изображений с каждого подготовленного образца. Пример сегментированных изображений приведен на рисунке 2.16.

Анализ результатов показал, что добавление Mo в исходную углеродную шихту приводит к частичному замещению свободного кремния на фазу MoSi₂ при одновременном повышении доли SiC и снижении доли остаточного углерода.

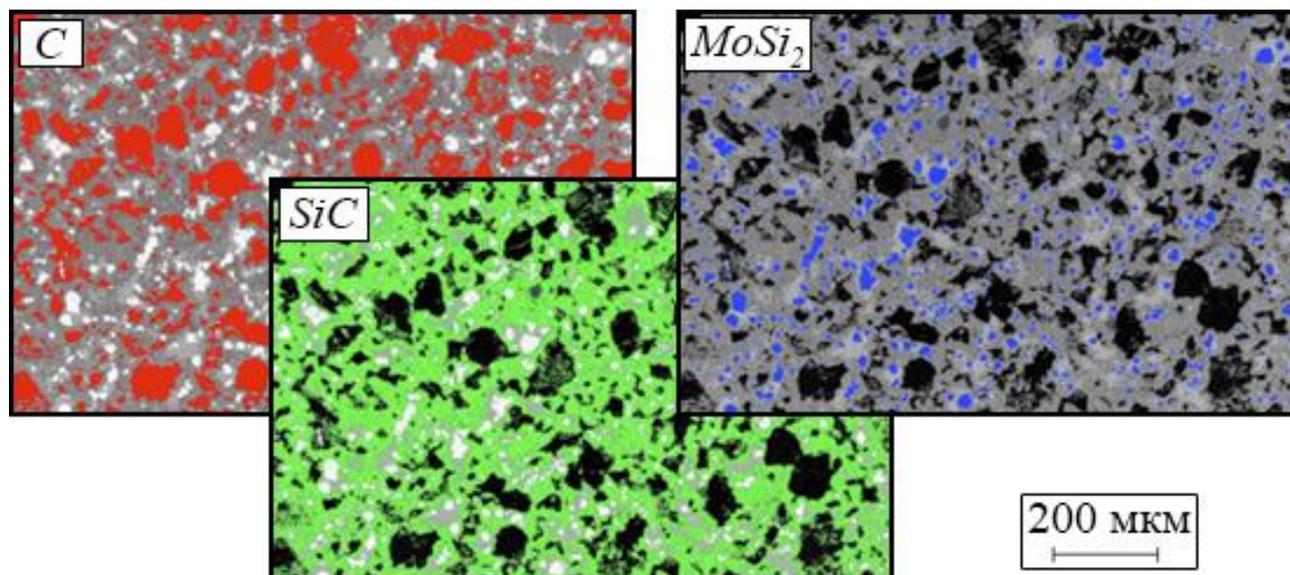


Рисунок 2.16 – Сегментированное изображение микроструктуры композита SiC-MoSi₂, полученной на фракции графита 50 до 100 мкм (красным выделен графит, зелёным – SiC, синим – MoSi₂).

Композит с первичным SiC в исходном составе имеет самую большую долю карбида кремния. Результаты приведены в таблице 2.1. Погрешность указана как стандартное отклонение по выборке.

Таблица 2.1 – Средние значения объемных долей фаз в базовой SiC керамике и в полученных на её основе композитах SiC-MoSi₂ В объемных процентах

Тип керамики	C	Si	SiC	MoSi ₂
Базовая SiC керамика (графит 50 мкм)	17,8 ± 1,3	10,2 ± 1,5	72,0 ± 2,1	-
Базовая SiC керамика (графит 50-100 мкм)	31,0 ± 0,8	11,7 ± 0,5	57,4 ± 1,1	-
Композит SiC-MoSi ₂ (10% Мо + графит 50 мкм)	10,1 ± 0,5	1,2 ± 0,8	72,5 ± 1,2	16,3 ± 1,5
Композит SiC-MoSi ₂ (10% Мо + графит 50-100 мкм)	14,8 ± 0,7	1,2 ± 0,2	62,1 ± 0,9	21,8 ± 0,2
Композит SiC-MoSi ₂ (63% SiC + 10% Мо + Сажа)	0,4 ± 0,1	7,8 ± 0,3	76,7 ± 0,5	15,1 ± 0,2

Анализ данных таблицы 2.1 позволяет сделать следующие выводы относительно состава композитов SiC-MoSi₂ по сравнению с базовой SiC керамикой:

- доля остаточного графита ниже на 7,7 об. % (для фракции графита менее 50 мкм) и на 16,2 об. % (для фракции графита от 50 до 100 мкм);
- доля свободного кремния ниже на 9,0 % (для фракции графита менее 50 мкм) и на 10,5 % (для фракции графита от 50 до 100 мкм);
- доля карбида кремния выше на 0,5 % (для фракции графита менее 50 мкм) и на 4,7 % (для фракции графита от 50 до 100 мкм).

Таким образом продемонстрировано, что добавление 10 масс. % молибдена положительно влияет на фазовый состав итоговой композиционной керамики с точки зрения минимизации содержания остаточного кремния. При этом уменьшается не только доля кремния, но и доля остаточного углерода, что положительно влияет на механических свойствах материала.

Изотропный композит SiC-MoSi₂ с составом исходной шихты 10 масс. % Мо и 63 масс. % SiC обладает наибольшей долей SiC в конечной структуре, а также практически не имеет в составе остаточного углерода из-за практически полного перехода углеродного наполнителя (сажи) во вторичный SiC. При этом содержание свободного кремния в данном типе керамики выше (7,8 об. %), несмотря на то, что он частично был замещен дисилицидом молибдена.

Замещение свободного кремния на MoSi₂ потенциально повышает окислительную стойкость керамики, однако при необходимости остаточный углерод, присутствующий в объеме и на поверхности материала, можно дополнительно изолировать от контакта с окислительной средой путем нанесения защитного SiC покрытия. Методика нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния на материал подложки основана на прямом взаимодействии углерода, который образуется при высокотемпературном пиролизическом разложении молекул углеводорода с расплавом кремния, содержащимся в приповерхностном слое материала, на который наносится покрытие, и/или парами кремния, источником которого служит расплав кремния, размещенный в тепловой зоне печи. В зависимости от условий в зоне взаимодействия, скорости подачи углеводорода и времени проведения процесса можно в широких пределах менять толщину и структуру карбидокремниевого

покрытия [162]. Кроме того, SiC покрытие может обеспечить защиту от деструктивного окисления MoSi_2 , упомянутого в разделе 1.2.1. На рисунке 2.17 приведен пример защитного SiC покрытия толщиной ~ 40 мкм на композите типа SiC- MoSi_2 .

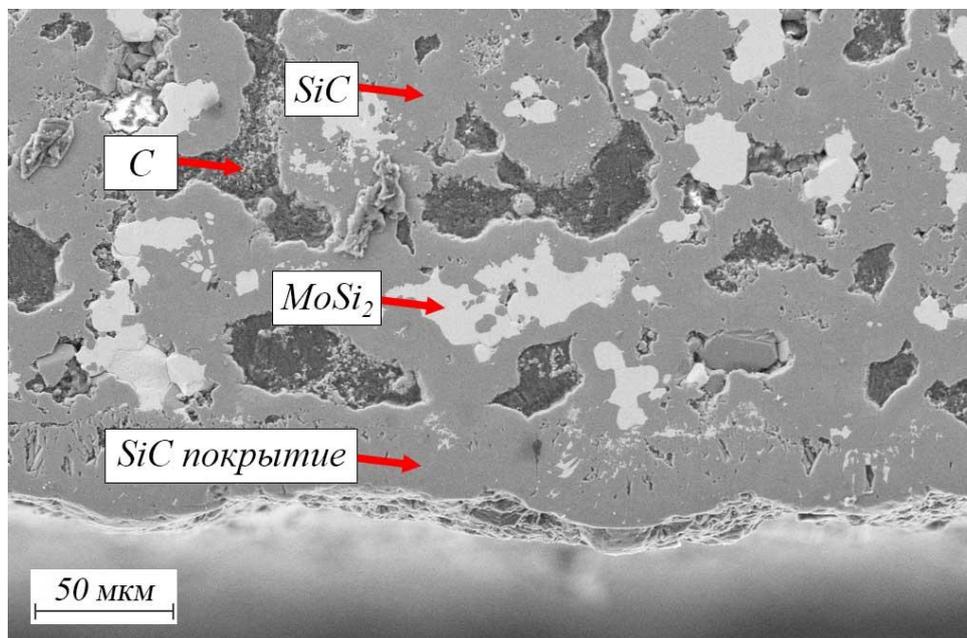


Рисунок 2.17 – СЭМ изображение покрытия SiC на композите SiC- MoSi_2 [162].

Нанесение покрытия производили в течение 3 часов в высокотемпературной вакуумной печи с графитовым нагревателем и углеродной теплоизоляцией. В нижней части тепловой зоны печи устанавливали тигель с кремнием, над которым на специальной графитовой оснастке размещали образец композита SiC- MoSi_2 . Температуру в тепловой зоне поднимали до 1650 °C, после чего подавали метан со скоростью 3 л/мин. За счёт взаимодействия паров кремния и углерода на поверхности образца создавались условия для образования SiC покрытия. Также в его формировании был задействован углерод приповерхностного слоя защищаемого образца, что обеспечило прочную реакцию связь покрытия с защищаемым материалом.

С помощью рентгенофазового анализа образцов композитов SiC- MoSi_2 проводили оценку наличия в структуре карбида молибдена или его низших силицидов (рисунки 2.18 - 2.19). Анализ производили с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3М (ООО «Буревестник», С.-Петербург, Россия) с $\text{CuK}\alpha$

излучением. Визуализацию и анализ дифракционных спектров выполняли с помощью программного обеспечения для порошковой дифракции Match, версия 1.11к. Идентификацию фаз осуществляли с помощью баз данных PDF-2 (Powder Diffraction Files, версия 2.0) и COD (версия 3.1) (ICDD, Ньютаун, Пенсильвания, США).

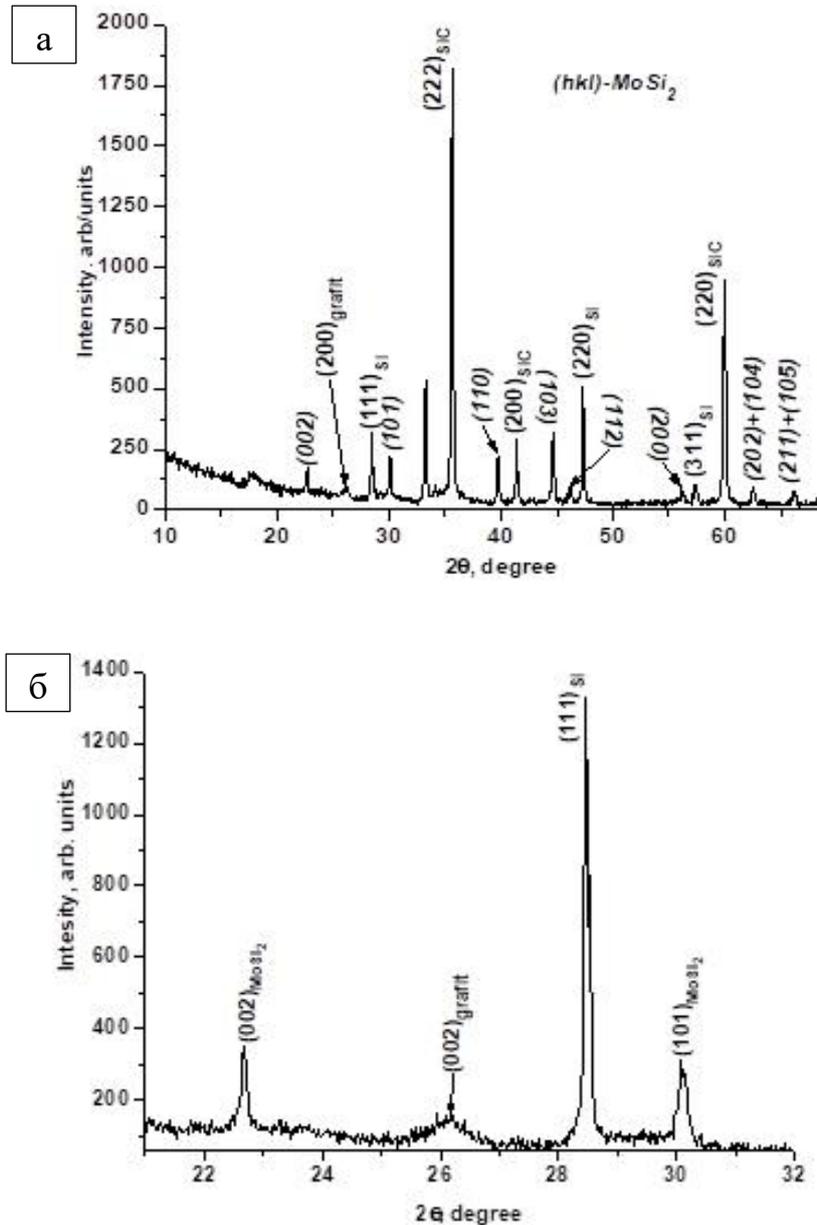


Рисунок 2.18 – Рентгенофазовый анализ композита SiC-MoSi₂ (10% Mo + графит 50 мкм). (а) общий вид, (б) увеличенный участок с рефлексом, соответствующим графиту.

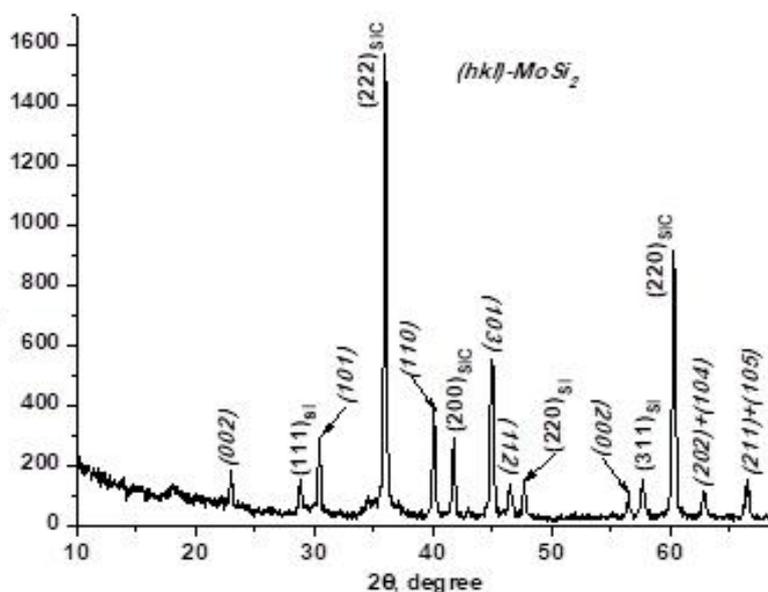


Рисунок 2.19 – Рентгенофазовый анализ композита SiC-MoSi₂ (63% SiC + 10% Mo + Сажа).

Наблюдаемые рефлексы в композитах SiC-MoSi₂ на основе графита соответствуют фазам:

- кубический 3C-SiC, пространственная группа F-43m, №216;
- кубический Si, пространственная группа Fd-3m, №227;
- тетрагональный MoSi₂, пространственная группа I4/mmm, №139;
- графит, пространственная группа P6₃mc, №194.

Наблюдаемые рефлексы в композите SiC-MoSi₂ на основе первичного SiC соответствуют фазам:

- кубический 3C-SiC, пространственная группа F-43m, №216;
- гексагональный 6H-SiC, пространственная группа P6₃mc, №186
- кубический Si, пространственная группа Fd-3m, №227;
- тетрагональный MoSi₂, пространственная группа I4/mmm, №139.

Рефлексы, указывающие на карбид молибдена или его низшие силициды, не присутствовали ни в одном из образцов.

2.5 Оценка физико-механических характеристик полученных материалов

Для исследования механической прочности разработанных материалов проводили испытания на трёхточечный изгиб и на одноосевое сжатие. Испытания на трёхточечный изгиб осуществляли в соответствии со стандартом ASTM C1161 «Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature»; испытания на сжатие – в соответствии со стандартом ASTM C1424 «Standard Test Method for Monotonic Compressive Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature».

Эксперименты проводили на машине для механических испытаний конструкционных материалов «УТС 111» модификации «УТС 111.2-50-22». Образцы, установленные в испытательную оснастку во время проведения испытаний представлены на рисунке 2.20.

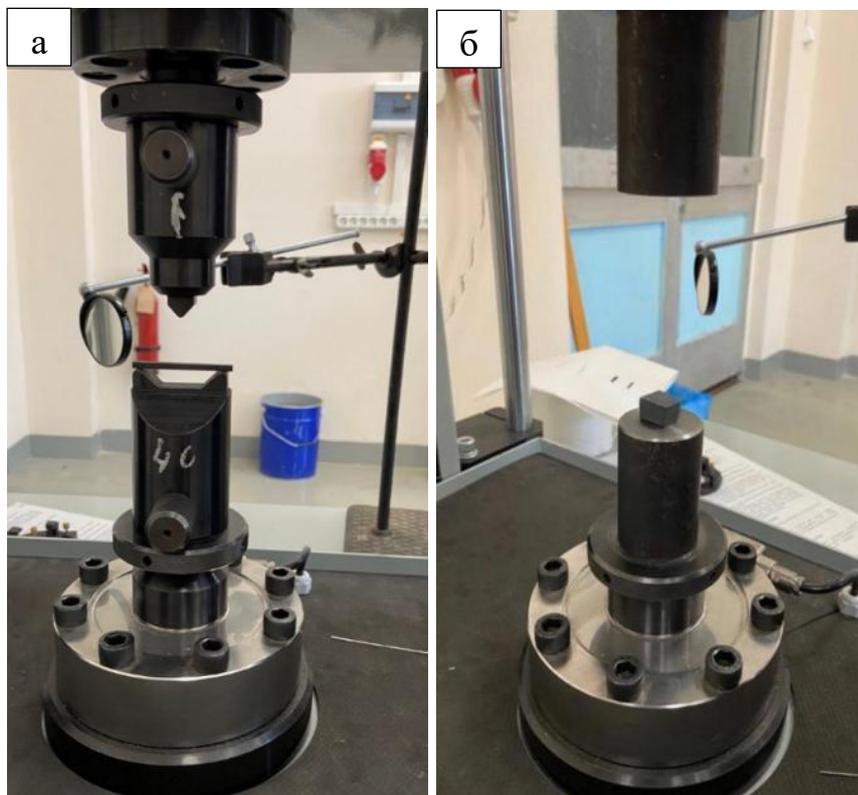


Рисунок 2.20 – Образцы керамики во время проведения испытаний на трёхточечный изгиб (а) и на сжатие (б).

Формула для определения предела прочности на изгиб в МПа:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{b \cdot h^2}, \quad (2.2)$$

где F – значение разрушающей нагрузки в Н;

L – расстояние между опорами (40 мм);

b – ширина поперечного сечения образца в мм;

h – высота поперечного сечения образца в мм.

Для определения значения разрушающего напряжения в МПа при испытаниях на сжатие расчёт производили по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{F}{S}, \quad (2.3)$$

где F – предельная нагрузка в Н;

S – площадь поперечного сечения образца в мм².

Испытания проводили до разрушения образца с фиксацией предельного уровня нагрузки на испытательном оборудовании. Результаты испытаний на трехточечный изгиб представлены в таблицах 2.2 – 2.4.

Таблица 2.2 – Значения критических напряжений при испытаниях на трехточечный изгиб образцов базовой SiC керамики В мегапаскалях

№ образца	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
1	241,5	211,9
2	259,7	200,2
3	250,7	201,8
4	251,4	207,8
5	233,5	206,5
6	272,8	203,5
7	233,9	216,7

Таблица 2.3 – Значения критических напряжений при испытаниях на трехточечный изгиб образцов композита SiC-MoSi₂ с добавлением 10 масс. % Мо в исходную шихту В мегапаскалях

№ образца	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
1	241,0	266,6
2	281,1	247,0
3	296,4	279,4
4	261,9	251,0
5	291,1	247,0
6	280,3	

Таблица 2.4 – Значения критических напряжений при испытаниях на трехточечный изгиб образцов композита SiC-MoSi₂ с добавлением 10 масс. % Мо и 63 масс. % SiC в исходную шихту В мегапаскалях

№ образца	Предел прочности на изгиб	№ образца	Предел прочности на изгиб
1	329,2	8	411,4
2	350,3	9	397,5
3	444,8	10	453,4
4	404,9	11	364,0
5	374,7	12	367,3
6	379,2	13	378,2
7	302,8		

В таблице 2.5 приведены средние значения прочности на изгиб, вычисленные на основании полученных экспериментальных данных, а на рисунке 2.21 в виде диаграммы.

Таблица 2.5 – Средние значения критических напряжений при испытаниях на трехточечный изгиб для всех составов В мегапаскалях

Тип материала (состав шихты)	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
Базовая SiC керамика	249,07 ± 14,22	206,9 ± 5,84
Композит SiC-MoSi ₂ (10 масс. % Мо)	275,30 ± 20,54	258,2 ± 14,34
Композит SiC-MoSi ₂ (10 масс. % Мо + 63 масс.% SiC)	381,4 ± 42,18	

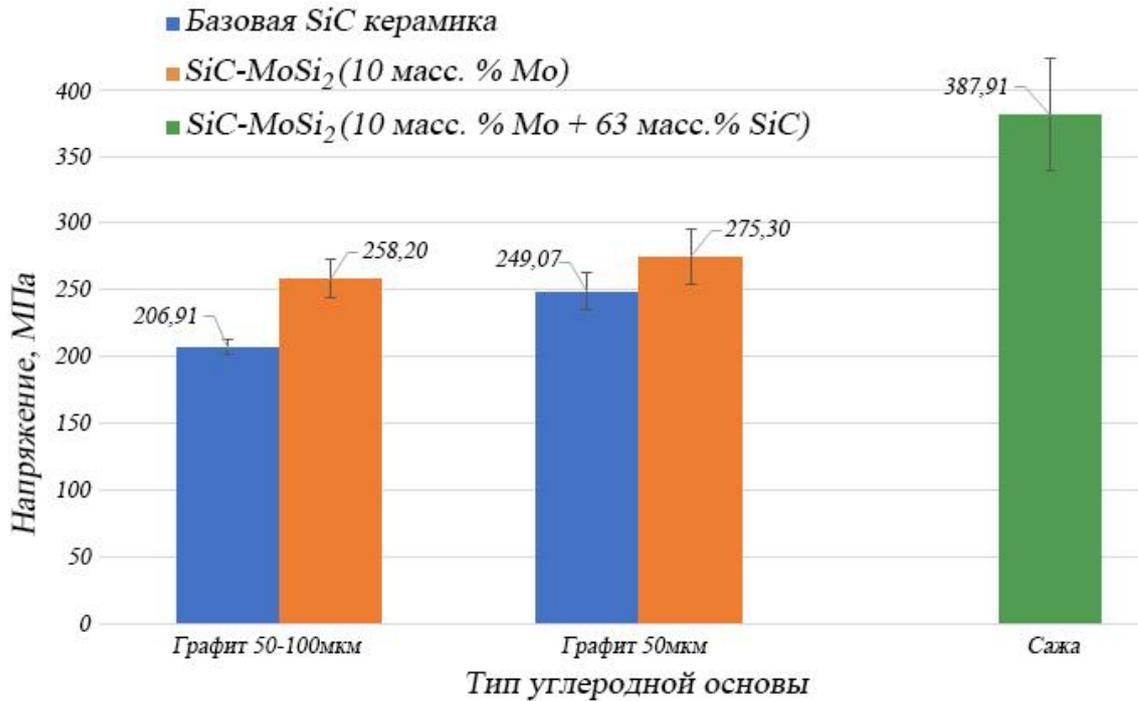


Рисунок 2.21 – Средние значения критических напряжений при испытаниях на изгиб.

Результаты испытаний на сжатие представлены в таблицах 2.6 – 2.8.

Таблица 2.6 – Значения критических напряжений при испытаниях на сжатие образцов базовой SiC керамики В мегапаскалях

№ образца	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
1	990,8	681,3
2	1234,2	790,1
3	952,4	745,6
4	782,3	870,8

Таблица 2.7 – Значения критических напряжений при испытаниях на сжатие образцов композита SiC-MoSi₂ с добавлением 10 масс. % Mo в исходную шихту В мегапаскалях

№ образца	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
1	1672,5	925,6
2	1116,7	1355,8
3	1043,6	1148,0

Таблица 2.8 – Значения критических напряжений при испытаниях на сжатие образцов композита SiC-MoSi₂ с добавлением 10 масс. % Mo и 63 масс. % SiC в исходной шихте В мегапаскалях

№ образца	Предел прочности на сжатие, МПа
1	2042,5
2	1636,2
3	1538,3

В таблице 2.9 приведены средние значения прочности на изгиб, вычисленные на основании полученных экспериментальных данных, а на рисунке 2.22 в виде диаграммы.

Таблица 2.9 – Средние значения критических напряжений при испытаниях на сжатие для всех составов В мегапаскалях

Тип материала (состав шихты)	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
Базовая SiC керамика	989,93 ± 186,36	771,95 ± 79,61
Композит SiC-MoSi ₂ (10 масс. % Mo)	1277,60 ± 343,94	1143,13 ± 215,14
Композит SiC-MoSi ₂ (10 масс. % Mo + 63 масс.% SiC)	1739,00 ± 267,36	

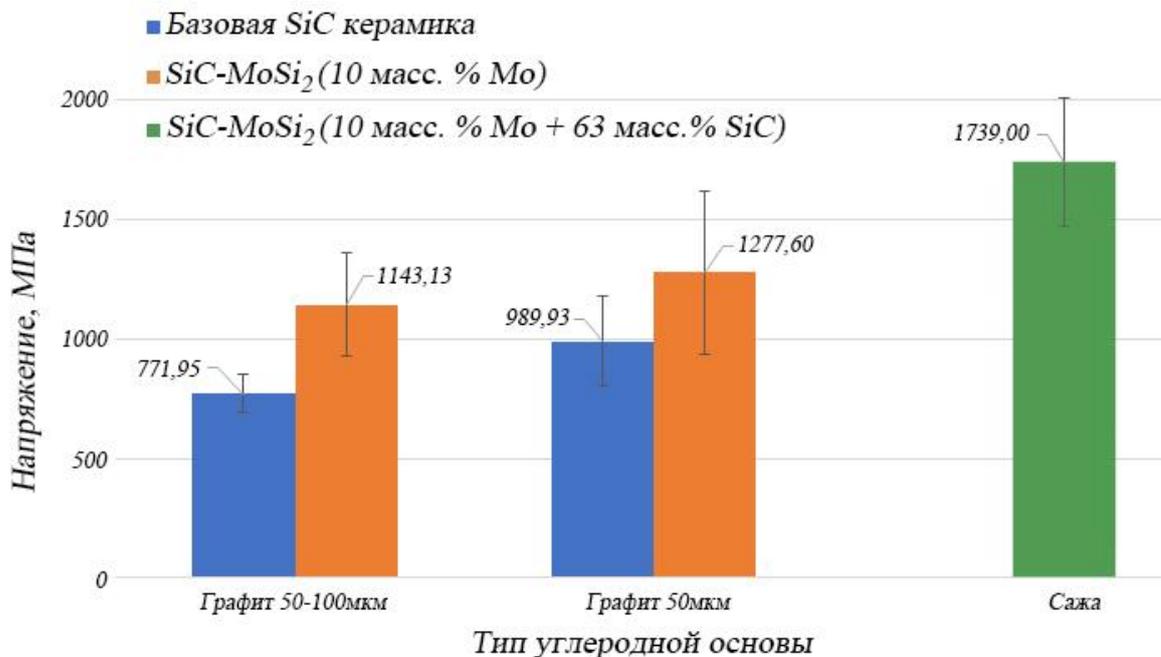


Рисунок 2.22 – Средние значения критических напряжений при испытаниях на сжатие.

Дополнительно для каждого материала проводили измерение плотности методом гидростатического взвешивания в изопропиловом спирте. Результаты приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Значения плотности полученных материалов

В граммах на кубический сантиметр

Тип материала (состав шихты)	Фракция углерода, мкм	
	менее 50	от 50 до 100
Базовая SiC керамика	2,85	2,71
Композит SiC-MoSi ₂ (10% Mo + графит)	3,124	2,823
Композит SiC-MoSi ₂ (63% SiC + 10% Mo + Сажа)	3,10	

Как видно из полученных экспериментальных данных, композиционная керамика с добавлением 10 масс. % порошка молибдена на основе графита обладает более высокими физико-механическими характеристиками, чем базовая SiC керамика, которую изготавливали с использованием тех же фракций графита. Увеличение среднего значения предела прочности композита SiC-MoSi₂ при испытаниях на трехточечный относительно базовой SiC керамики составило от 11 до 25 % и от 29 до 48 % при испытаниях на сжатие. Композит SiC-MoSi₂ с первичным SiC и добавлением 10 масс. % порошка молибдена обладает более высокой механической прочностью. Среднее значение предела прочности на изгиб составило 381,4 МПа, на сжатие 1739 МПа, что на 38 и 36 %, соответственно, выше, чем у композиционной керамики SiC-MoSi₂ без первичного SiC.

Описанным способом также можно получать высокотемпературные КМК с многокомпонентными силицидами [163]. Использование армирующих элементов из высокоэнтропийных сплавов, например, TiZrNbMoHfTa в составе металлоуглеродной заготовки, позволяет сформировать керамическую структуру на основе SiC, закапсулированного армирующего элемента и межфазного слоя MeSi₂. При этом, образующийся многокомпонентный дисилицид с толщиной до 200 мкм обеспечивает хороший контакт между армирующим элементом и матрицей SiC. Это позволяет сделать предположение

о том, что в случае использования армирующих элементов из молибдена и его сплавов, имеющих размер порядка 500 мкм, они также будут неполностью переходить в дисилицид. В следствие этого, закапсулированный металл позволит КМК хорошо воспринимать растягивающие напряжения и предаст ему квазипластический характер разрушения. Получение и исследование таких материалов будет изложено в главах 3, 4.

2.6 Выводы по главе 2

1. Разработан способ получения двух типов изотропного композиционного материала SiC-MoSi_2 : на основе графита с добавлением порошка молибдена и на основе первичного SiC , порошка молибдена с углеродной сажей. Данный способ основан на методе жидкофазного силицирования пористых углеродсодержащих заготовок. Экспериментально установлено предельно допустимое значение массовой доли порошка Mo в исходной шихте, равное 10 масс. %.

2. Установлено, что порошок Mo фракции 50 мкм полностью переходит в MoSi_2 в результате взаимодействия с расплавом кремния во время проведения жидкофазного силицирования. При этом MoSi_2 замещает собой свободный кремний, что приводит к существенному снижению его содержания в объеме получаемого материала (до < 3 об. %). Это положительно сказывается как на механических характеристиках, так и химической стойкости. В частности, низкое содержание свободного кремния предотвращает его вымывание в щелочных средах, что расширяет области возможного применения материала.

3. Проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил, что порошок молибдена полностью переходит в MoSi_2 . В структуре композиционных материалов обоих видов не были обнаружены непрореагировавший Mo , а также его карбид и иные силициды.

4. Испытания на изгиб и сжатие показали, что изотропный композиционный материал SiC-MoSi_2 обладает более высокими прочностными характеристиками по сравнению с базовой трёхфазной SiC керамикой, полученной с применением графита того же фракционного состава. Максимальные значения прочности на изгиб и сжатие композита SiC-MoSi_2 на основе графита соответствуют нижнему порогу уровня прочности RBSC.

5. Композит SiC-MoSi_2 , полученный на основе первичного SiC и углеродной сажи, продемонстрировал более высокие значения прочности, соответствующие уровню RBSC. При этом, содержание свободного кремния в нем составило порядка 8 об. %.

6. Предложенный способ обеспечивает управляемое формирование фазового состава, снижение содержания свободного кремния до минимальных значений, повышение прочности при изгибе и сжатии, улучшение химической стойкости. Разработанные материалы могут быть использованы для работы в условиях высоких температур, агрессивных сред и значительных механических нагрузок, включая узлы оборудования для химической промышленности, энергетики и машиностроения.

Глава 3. Слоистые керамоматричные композиционные материалы на основе SiC, тугоплавких металлов и их силицидов

3.1 Способ получения слоистых керамоматричных композиционных материалов и изготовление образцов

Эксперименты по получению изотропных SiC-MoSi₂ композиционных материалов с использованием жидкофазного силицирования показали, что взаимодействие внедренных в углеродную заготовку металлических частиц с расплавом кремния приводит к образованию новых фаз. Поэтому было предположено, что металлические армирующие элементы в виде фольг [6, 130 - 132] относительно большой толщины не будут полностью переходить в силицид, как в случае с использованием мелкодисперсного порошка молибдена со средним размером частиц 50 мкм. Таким образом можно формировать структуры Me-MeSi₂-SiC путем жидкофазного силицирования слоистых металлоуглеродных заготовок. Для демонстрации концепции, отработки режимов и исследования особенностей формирования таких структур изготавливали образцы слоистых композиционных материалов с единичным металлическим элементом в геометрическом центре их поперечного сечения. Получение слоистых структур является рациональным способом повышения трещиностойкости керамики, в том числе при повышенных температурах, за счет создания структуры с чередующимися слоями пластичного и хрупкого материалов. Такая многослойная композиция из тугоплавких металлов и SiC керамики может быть применима в качестве высокотемпературных теплозащитных и конструкционных элементов.

Для получения слоистых композиционных материалов с керамической матрицей на основе SiC были использовали фольги тугоплавких металлов –

молибдена, ниобия и титана. Для исследования микроструктуры, фазового состава и механической прочности слоистых КМК изготавливали их образцы методом жидкофазного силицирования металлоуглеродных заготовок, полученных путем прессования металлической фольги со смесью мелкодисперсных углеродных порошков и полимерного связующего. Эта методика основана на упомянутом в главе 2 способе получения керамических SiC материалов [62, 63]. На способ получения слоистых композиционных материалов получен патент [164].

В качестве сырья использовали порошки графита марки ЭГ и полимерное фенольное связующее СФПН-011Л, которые применяли при подготовке углеродной шихты. В качестве металлической составляющей использовали фольги Mo, Nb и Ti толщиной от 0,4 до 0,5 мм. Для проведения жидкофазного силицирования использовали кремний марки КР-0 чистотой 98,9 %.

Углеродную шихту и металлические фольги укладывали в пресс-форму последовательно в три этапа как показано на рисунке 3.1.

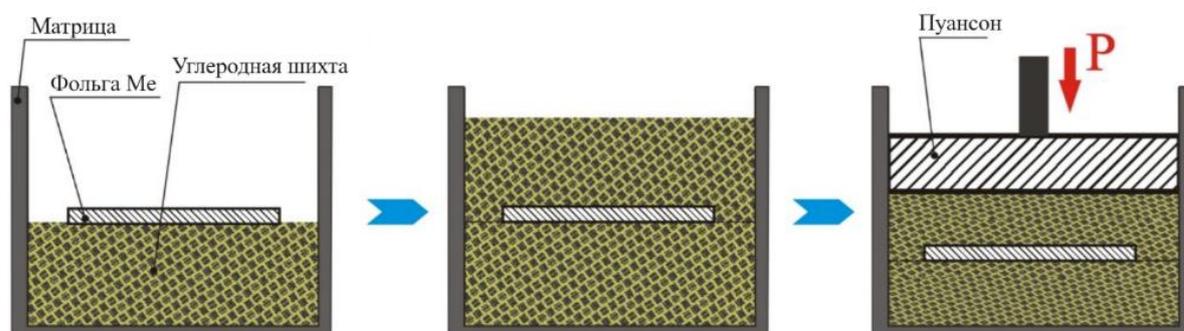


Рисунок 3.1 - Схема получения углеродной пористой заготовки с внедренной в ее объем металлической фольгой.

После этого смесь прессовали и термофиксировали, извлекая из пресс-формы цельную заготовку, которую впоследствии подвергали высокотемпературной обработке для удаления связующего. Силицирование пористых металлоуглеродных заготовок проводили методом дождевания в вакууме при температуре от 1450 до 1500 °С с выдержкой 30 минут после завершения плавления кремния. При этом расплав кремния взаимодействовал с

углеродом с образованием карбидокремниевой матрицы, а также с металлическими фольгами, что приводило к образованию силицидов металлов на их поверхности. В результате были получены металлокерамические заготовки со слоистой структурой, состоящей из чередующихся слоев SiC керамики, тугоплавких металлов и соответствующих им силицидов. Диаметр заготовок составил от 57 до 59 мм, толщина от 7 до 10 мм. Значение усадки при силицировании было менее 1%, также полученные плотные заготовки не имели усадочных дефектов и трещин, что подтверждает рациональность выбранных значений технологических параметров прессования, пиролиза и силицирования. Давление прессования заготовок, при котором после проведения пиролиза не наблюдали дефектов в их объеме, составляло не более 10 МПа. Полученные заготовки использовали для анализа микроструктуры и механических испытаний.

3.2 Микроструктура и фазовый состав слоистых композиционных структур

Анализ микроструктуры полученных композитов показал, что в результате взаимодействия фольг тугоплавкого металла с расплавленным кремнием в процессе жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок формировалась слоистая структура Me-MeSi₂-SiC, где Me обозначает исходный металл (Ti, Nb, Mo). В центре поперечного сечения образца находился слой тугоплавкого металла, окруженный слоями соответствующего ему дисилицида, обеспечивающего прочную связь со слоями SiC керамики. Керамическая матрица представляет собой разновидность силицированного графита, содержащего от 50 до 55 об. % SiC, от 30 до 35 об. % углерода (в виде остаточного графита и коксового остатка от карбонизированного полимерного связующего) и от 10 до 15 об. % кремния, (рисунок 3.2) [165].

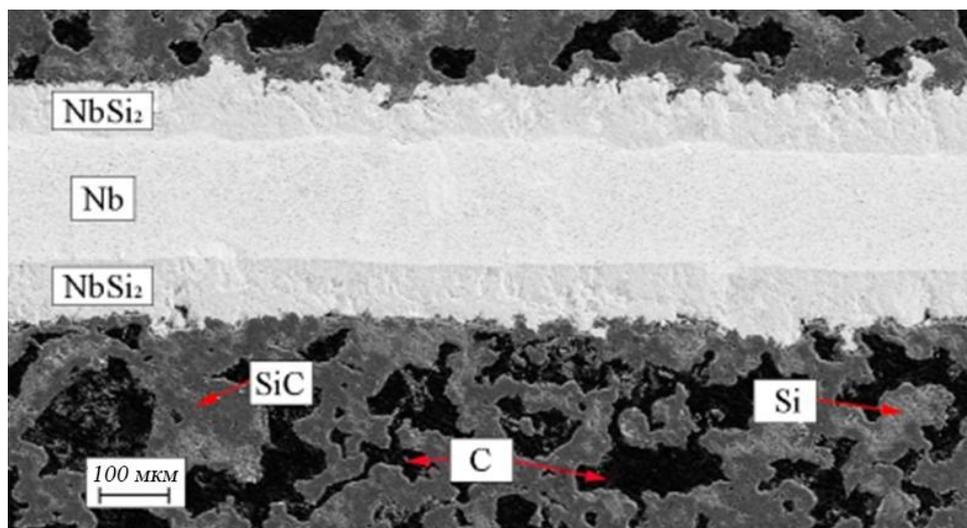


Рисунок 3.2 – Микроструктура керамики на основе SiC со слоями Nb-NbSi₂

Элементный анализ промежуточных силицидных слоев показал, что атомное соотношение металла и кремния близко к 1:2, что соответствует стехиометрическому соотношению дисилицидов тугоплавких металлов (TiSi₂, NbSi₂, MoSi₂). Толщина слоя дисилицида варьировалась до 200 мкм в зависимости от толщины используемой фольги, её текстурированности и режимов силицирования. Изучение микроструктуры полученных слоистых металлокерамических материалов позволяет сделать вывод о наличии прочной связи между керамической и металлической составляющими через соответствующий металлу дисилицид. При этом важно отметить, что трёхфазная керамическая матрица SiC-C-Si по всей длине линии контакта с дисилицидом не имела трещин и расслоений. Результаты элементного анализа поперечного сечения образца Nb-NbSi₂-SiC представлены на рисунке 3.3.

Для подтверждения полученных результатов элементного анализа и проведения более точной оценки фазового состава внутри силицидного слоя и прилегающих к нему областей проводили рентгенофазовый анализ поперечного сечения для всех вариантов разработанных материалов — Ti-TiSi₂-SiC, Nb-NbSi₂-SiC, Mo-MoSi₂-SiC. На рисунке 3.4 показан результат рентгенофазового анализа образца слоистой композиционной керамики Mo-MoSi₂-SiC.

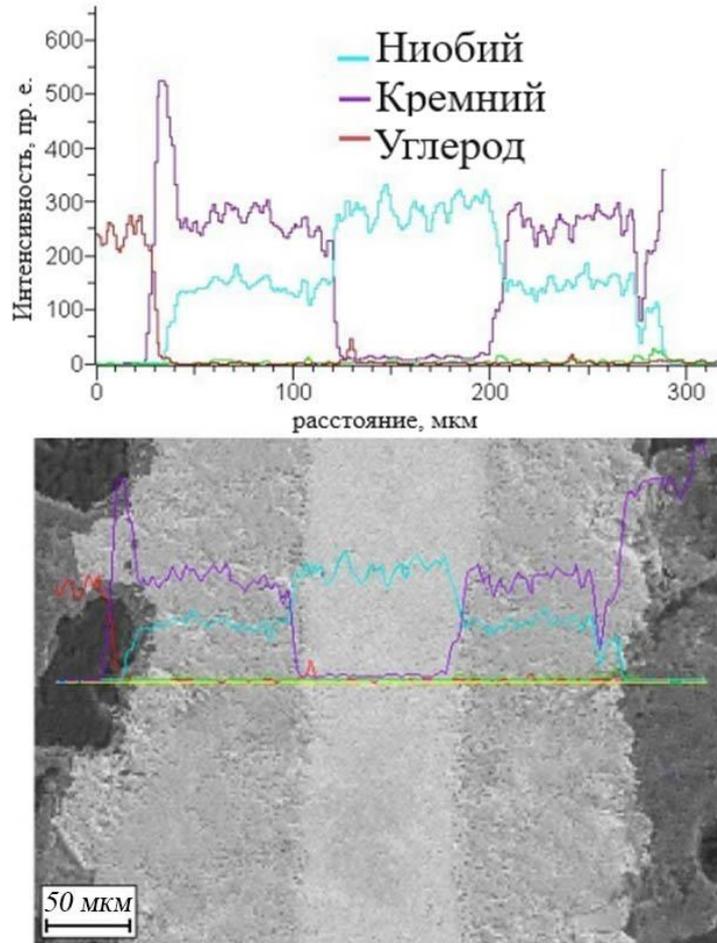


Рисунок 3.3 – Элементный анализ слоистого композита Nb-NbSi₂-SiC.

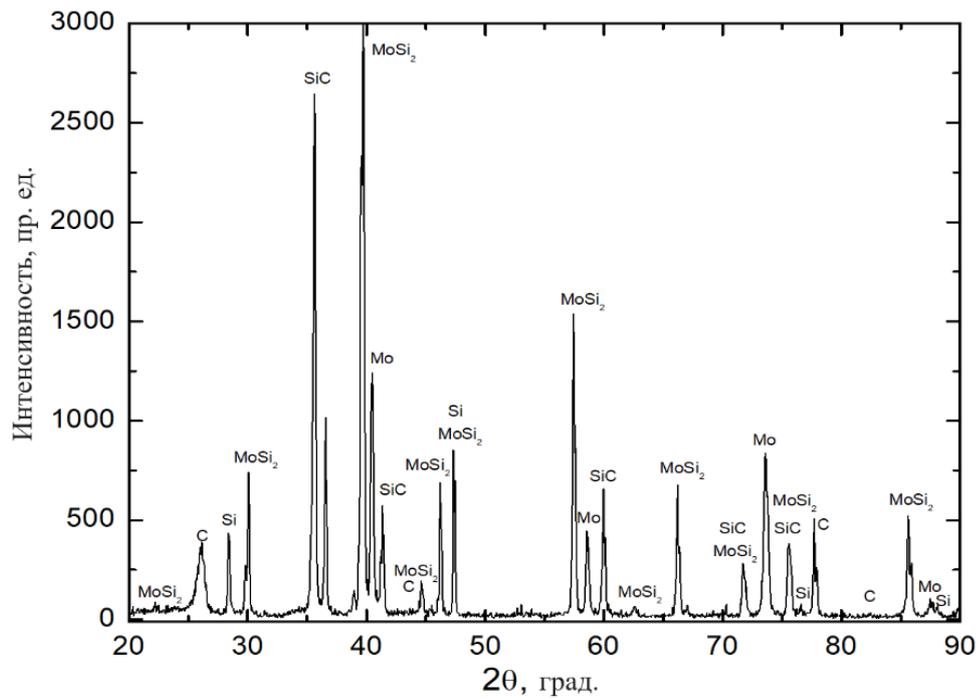


Рисунок 3.4 – Рентгенофазовый анализ слоистого композиционного материала Mo-MoSi₂-SiC.

Наблюдаемые рефлексы соответствовали дисилициду молибдена, остаточному молибдену, а также фазам SiC двух политипов, свободному кремнию и остаточному углероду, составляющим керамическую матрицу. Аналогичные результаты были получены на образцах Ti-TiSi₂-SiC, Nb-NbSi₂-SiC. Следует отметить, что ни в одном из образцов не обнаружили рефлексов, указывающих на карбиды используемых тугоплавких металлов.

3.3 Исследование прочности на изгиб образцов слоистых керамоматричных композиционных материалов

Прочность материалов оценивали при комнатной температуре путем испытаний на трехточечный изгиб. Поскольку в рамках данной работы отработывали концепцию армирования керамики металлическими элементами, вопрос выбора оптимального формфактора образцов и толщины фольги не имел высокого приоритета. Механические испытания проводили на электромеханической испытательной машине (универсальная испытательная машина И1147М, 50 кН, «Точприбор», г. Иваново, Россия), оснащенной тензометрическим датчиком силы с номинальной нагрузкой 50 кН. Для более корректной оценки влияния металлической составляющей на физико-механические свойства карбидокремниевой керамики параллельно проводили испытания образцов базовой SiC керамики. Их состав подбирали таким образом, чтобы количественное соотношение фаз соответствовало керамической основе разработанных композиционных материалов. Сопоставление результатов механических испытаний слоистых КМК с прочностью на изгиб базовой SiC керамики (SiC/C/Si - 55/30/15 об. %) позволило оценить вклад металлической составляющей в прочностные свойства композиционного материала. В ходе испытаний на трехточечный изгиб образцов слоистых композиционных материалов керамический компонент разрушался при достижении критического уровня напряжений (рисунок 3.5).



Рисунок 3.5 – Испытание на трехточечный изгиб образца слоистого композиционного материала Nb-NbSi₂-SiC.

Тем не менее, наличие металлического слоя оказало значительное влияние на характер разрушения. При достижении критического уровня напряжений формирующаяся в керамической матрице трещина останавливалась на границе с металлическим элементом, который выступал в качестве стоппера для её дальнейшего распространения. Последующее нагружение приводило к пластической деформации металлической составляющей, сопровождающейся перераспределением локальных напряжений и частичным снятием концентраций в зоне вершины трещины. За счет этого сохранялась несущая способность образца, а процесс разрушения приобретал квазипластический характер, который отличается более высоким уровнем поглощенной энергии деформации по сравнению с хрупким разрушением базовой SiC керамики. На рисунке 3.6 изображен разрушенный образец слоистого композита.

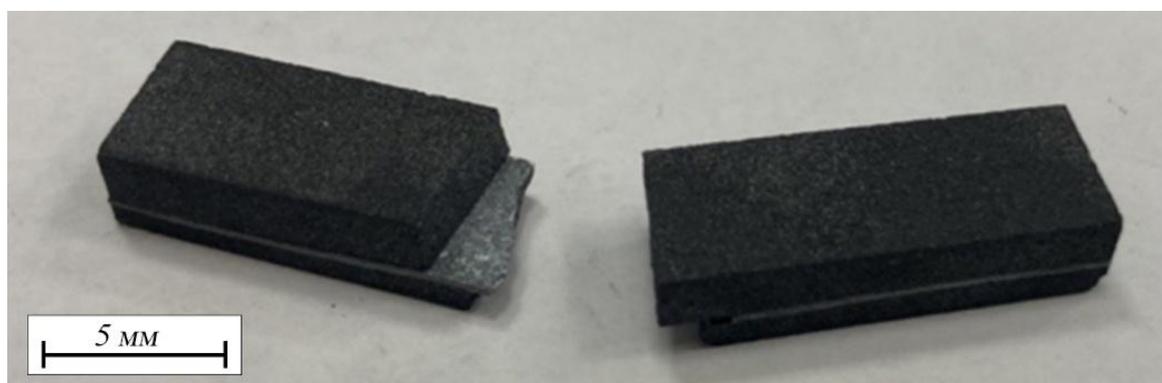


Рисунок 3.6 – Образец слоистого композиционного материала Nb-NbSi₂-SiC после испытаний.

Кривые разрушения образцов базовой SiC керамики и слоистого композиционного материала на ее основе представлены на рисунке 3.7.

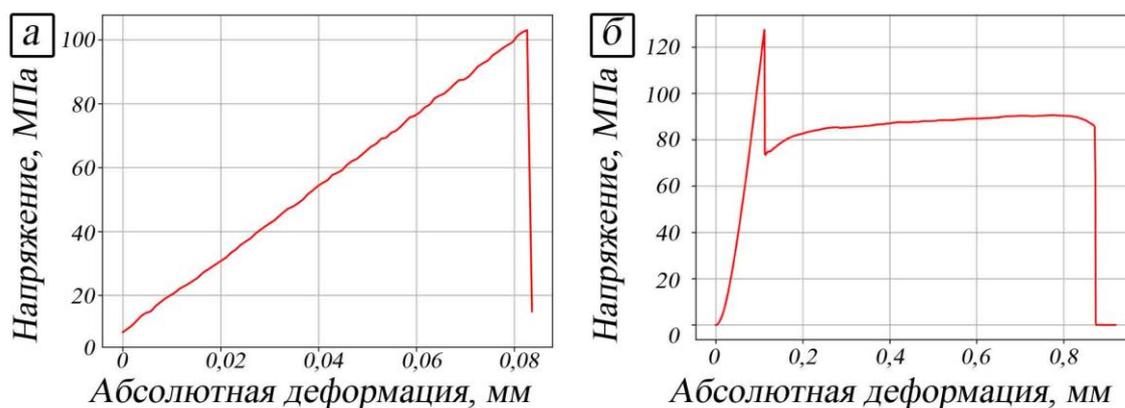


Рисунок 3.7 – Диаграммы нагружения: образцы SiC-C-Si (а), Nb-NbSi₂-SiC (б).

Пик соответствует моменту разрушения керамической матрицы.

Следует отметить, что значение абсолютной деформации металлокерамических слоистых композиционных материалов существенно превышало аналогичное значение для базовой SiC керамики. Средние значения разрушающего напряжения для каждого типа материала, а также объемная доля металла в заготовках приведены в таблице 3.1. Примечательно, что слоистая керамика не только имеет квазипластический характер разрушения, но и обладает более высоким уровнем прочности на изгиб за счет наличия металлических армирующих элементов.

Таблица 3.1 – Результаты механических испытаний базовой SiC керамики и слоистых композиционных материалов Me-MeSi₂-SiC

Материал	Объемная доля металла в металлоуглеродной заготовке, об. %	Среднее значение разрушающего напряжения, МПа
SiC/C/Si (55/30/15 об. %)	0	106,5 ± 11,5
Ti-TiSi ₂ -SiC	13,3	112,3 ± 17,8
Nb-NbSi ₂ -SiC	16,7	134,6 ± 23,6
Mo-MoSi ₂ -SiC	16,7	149,1 ± 20,8

Кроме того, разработанный метод изготовления слоистых композиционных материалов позволяет регулировать как толщину, так и

количество металлических слоев, благодаря чему можно задавать конфигурацию поперечного сечения образцов. При использовании фольг толщиной менее 200 мкм они практически полностью могут переходить в силициды, что позволяет создавать слоистые керамические композиционные материалы, которые могут деформироваться упруго при повышенных температурах (за пределами температур вязкоупругого перехода силицидов тугоплавких металлов) [118, 119].

3.4 Выводы по главе 3

1. Разработан способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов путем жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок, содержащих фольги тугоплавких металлов в качестве металлической составляющей. Структура композита включает чередующиеся слои SiC керамики, тугоплавкого металла и соответствующего ему дисилицида, что подтверждено элементным и рентгенофазовым анализом. Слои дисилицидов, образующиеся в процессе жидкофазного силицирования на металлических поверхностях, действуют как связующий слой между керамическими и металлическими компонентами. Кроме того, как элементный, так и рентгенофазовый анализы подтвердили отсутствие в разработанных материалах фаз карбидов металлов.

2. Состав слоистого материала и геометрические параметры его структуры можно варьировать. Так, содержание SiC, который образуется в процессе силицирования за счет взаимодействия расплавленного кремния с пористой углеродной частью заготовки, можно регулировать, изменяя размер частиц углеродного сырья, тем самым уменьшая или увеличивая доли остаточного кремния и углерода. Толщина межфазного слоя дисилицида может изменяться до 200 мкм, а количество и толщина металлических слоев могут быть изменены в соответствии с требованиями к материалу.

3. Испытания на трехточечный изгиб показали, что разработанные слоистые композиционные материалы сохраняют преимущества SiC керамики и при этом характеризуются повышенной механической прочностью за счет армирующих металлических элементов, которые более эффективно воспринимают растягивающие напряжения и проявляют пластический характер деформации. Повышение прочности на изгиб по сравнению с базовой керамикой SiC-C-Si составило порядка 40% (106,5 МПа для SiC-C-Si против 149,1 МПа для композита Mo-MoSi₂-SiC). В ходе испытаний образцы слоистых композиционных материалов продемонстрировали квазипластический характер разрушения, что подтверждает потенциальную эффективность предложенной концепции в повышении трещиностойкости материалов с керамической SiC матрицей.

Таким образом, разработанные композиционные материалы относятся к классу высокотемпературных керамоматричных композитов с армированием и могут найти применение в ударостойких и вибростойких конструкциях машиностроения, а также в атомной, оборонной и металлургической промышленности.

Глава 4. Непрерывно армированные керамоматричные композиционные материалы на основе SiC и молибденовой проволоки

4.1 Способ получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов

Данная глава посвящена разработке способа получения материалов с керамической матрицей на основе SiC, армированной молибденовой проволокой. Этот подход был выбран в качестве развития концепции слоистого армирования: если фольга формирует дискретные чередующиеся слои, то с помощью проволоки можно создавать множественные непрерывные армирующие элементы с выраженной ориентацией. Армирование проволокой обеспечивает возможность направленного повышения прочности и трещиностойкости, что особенно важно для конструкционных материалов, изделия из которых воспринимают комбинированные механические нагрузки. При этом возможность изменения конфигурации армирования в зависимости от вида конструкции, её геометрии и т.п. является существенным преимуществом ввиду комплексности их напряженно-деформированного состояния. Так, макроразмерные армирующие элементы из проволок диаметром более 0,5 мм, могут обеспечивать несущую способность деталей, работающих в условиях высокого нагружения, подобно железобетонным конструкциям, в которых арматура может быть локализована в зонах растягивающих напряжений. Армирование проволокой позволяет реализовать принцип волокнистого композита, что в перспективе позволит создавать материалы с многоволоконным армированием, в том числе путем плетения, создания жгутов и сеток. Таким образом, введение армирующих элементов в виде проволок представляет собой перспективный путь повышения механической прочности, трещиностойкости,

надёжности и расширения функциональных возможностей керамоматричных композиционных материалов с анизотропией свойств.

Для получения керамоматричных композитов Mo-SiC использовали молибденовую проволоку марки МЧ (производитель ООО «Урал-Металл», Екатеринбург, Россия) диаметром 1,0; 1,5 и 2,0 мм. Перед использованием проволоку подвергали очистке и обезжириванию для удаления поверхностных загрязнений. Для формирования углеродной основы применяли те же исходные компоненты, что и при изготовлении слоистых композитов – порошки различных фракций графита марки ЭГ и фенольное связующее СФПН-011Л. Для проведения жидкофазного силицирования использовали технический кремний марки КР-0 [166 - 168].

Заготовки формировали способом, аналогичным получению слоистых структур. На рисунке 4.1 представлена схема получения заготовок, армированных молибденовой проволокой.

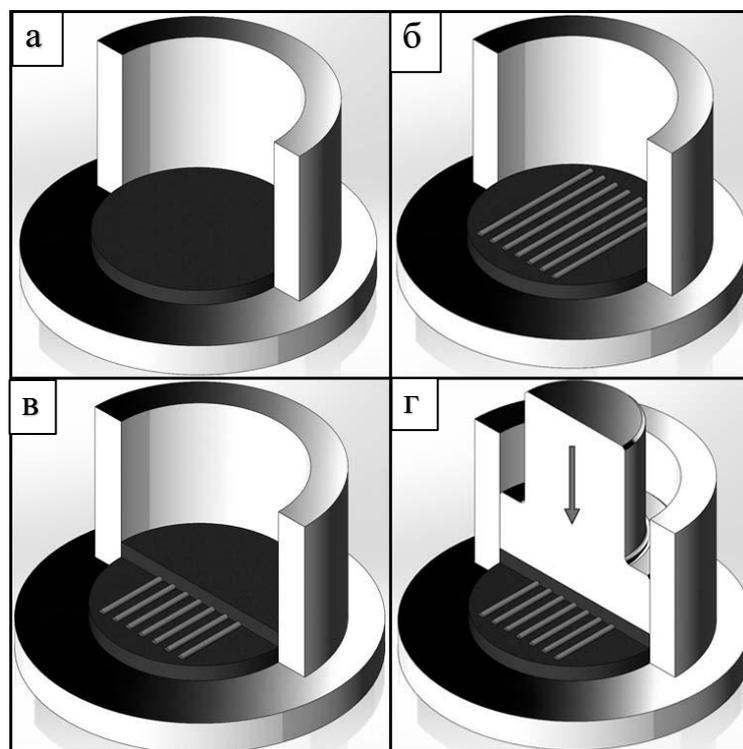


Рисунок 4.1 – Последовательность получения пористой углеродной заготовки с внедренной в ее объем Mo проволокой: (а) - формирование первого слоя шихты в пресс-форме, (б) - размещение металлической проволоки, (в) - формирование второго слоя шихты, (г) - прессование заготовки [166].

Проволоки укладывали в матрицу упорядочено с фиксированным шагом на подготовленную поверхность выровненной углеродной шихты, после чего в матрицу засыпали вторую часть шихты. Полученную композицию прессовали под давлением от 10 до 15 МПа. Силицирование также проводили методом дождевания в вакууме при температуре от 1450 до 1550 °С с выдержкой 30 минут после завершения плавления загрузки кремния [167, 168]. Во время силицирования металлоуглеродных заготовок расплав кремния вступал в реакцию с молибденовой проволокой, при этом на ее поверхности образовывался слой силицида металла (рисунок 4.2).

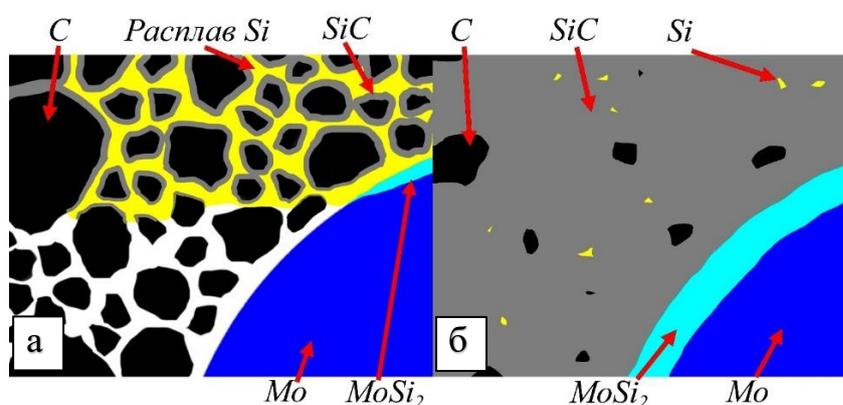


Рисунок 4.2 – Схема жидкофазного силицирования пористых углеродных заготовок с молибденовой проволокой: (а) – процесс пропитки расплавом кремния, (б) – полученная структура композита [167].

Для получения непрерывно армированных металлоуглеродных заготовок также может использоваться вариант сверления отверстий в заранее подготовленной форме пористой углеродной заготовки с последующим введением в эти отверстия молибденовой проволоки. Поскольку усадка заготовок после силицирования составляет десятые доли процента, такой способ позволяет получать конечные металлокерамические детали сложной конфигурации. Это возможно за счет механической обработки мягкой углеродной заготовки до введения армирующих элементов, что позволяет получить изделие из армированной керамики на основе SiC с минимальным припуском на финишную механическую обработку. Данный способ позволяет

получать композиционные материалы с керамической матрицей, армированной проволокой из тугоплавких металлов, сохраняющие преимущества SiC керамики и в то же время обладающие более высокой вязкостью разрушения за счет армирующих элементов. Кроме того, силициды тугоплавких металлов способны повышать жаростойкость получаемых композиционных материалов и служить защитным слоем для закапсулированного металла.

4.2 Микроструктура и фазовый состав полученных образцов

Исследование микроструктуры полученных образцов показало, что в результате химического взаимодействия расплава кремния с молибденовой проволокой на её поверхности образовался сложный межфазный силицидный слой с преобладающей фазой MoSi_2 .

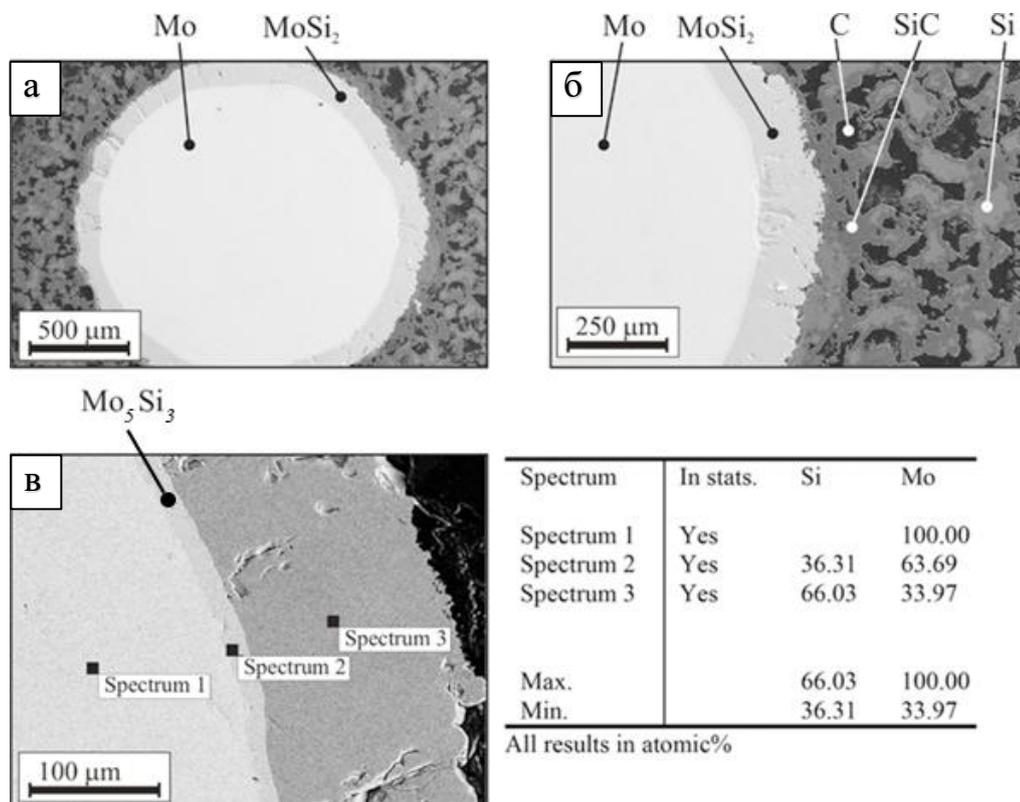


Рисунок 4.3 – (а, б) микроструктура композита на основе SiC с молибденовой проволокой; (в) фазовый анализ границы раздела металл–силицид [167].

На рисунке 4.3 показано изображение микроструктуры композита на основе SiC, армированного металлической проволокой, а также результаты фазового анализа. Средняя толщина силицидного слоя на всех образцах составляла около 100 мкм. При этом видна устойчивая связь межфазного слоя как с остаточным металлом, так и с керамической матрицей на основе SiC. На рисунке 4.3 (в) представлено увеличенное изображение межфазной зоны Mo-MoSi₂. Тонкой прослойкой между остаточным металлом и дисилицидом является низший силицид Mo₅Si₃, что подтвердили результаты элементного анализа. Толщина силицидного слоя, а также его компонентов может изменяться в зависимости от времени и температуры термообработки [169]. Такая градиентная структура межфазного слоя является важным фактором, определяющим механическое поведение материала при нагружении. Изучение кинетики протекающих реакций силицидов при нагреве, а также прогнозирование величин толщины слоёв и диаметра остаточного металла в зависимости от режимов термообработки будет подробно описано в главе 5.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов, как поперечных, так и продольных шлифов показал, что в материале отсутствуют какие-либо соединения молибдена с углеродом. Следы низшего силицида Mo₃Si также не были обнаружены (рисунок 4.4).

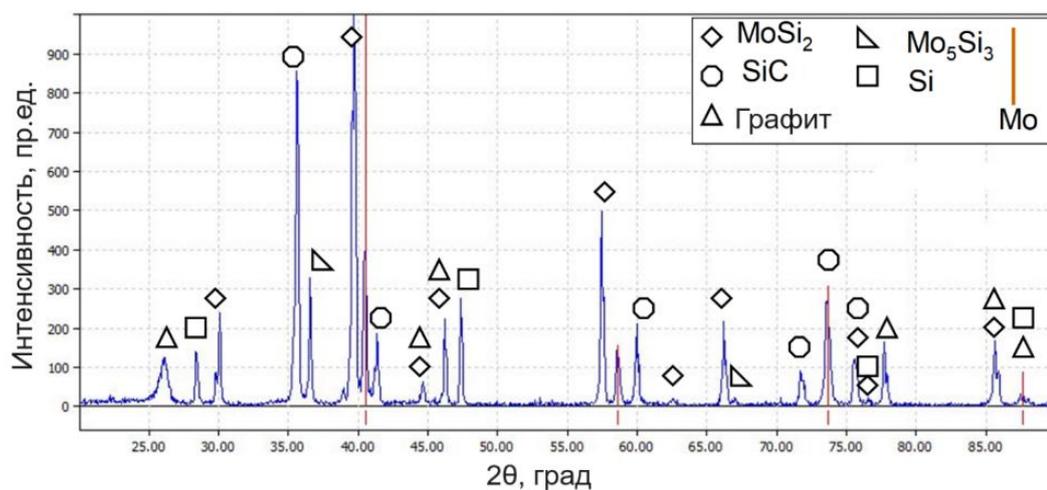


Рисунок 4.4 – Рентгенофазовый анализ керамики на основе SiC с молибденовой проволокой. Пики Mo отмечены вертикальными красными линиями.

Исходя из толщины силицидного можно сделать вывод, что при армировании проволокой диаметром менее 200 мкм, она при силицировании может полностью перейти в MoSi_2 . В таком случае, можно получить композит с керамической матрицей, армированной волокнами MoSi_2 , которые обеспечивают пластическую деформацию выше температуры вязкоупругого перехода [118] и квазипластический характер разрушения композита с повышенной трещиностойкостью при температурах выше 1100°C [119, 120].

4.3 Механические испытания керамоматричных композиционных материалов, армированных молибденовой проволокой

Механическую прочность композиционных материалов, армированных молибденовой проволокой диаметром 1,0; 1,5 и 2,0 мм оценивали путём испытаний на трехточечный изгиб при комнатной и повышенной температурах на образцах $5 \times 5 \times 35$ мм с расстоянием между опорами 25 мм и (рисунок 4.5).

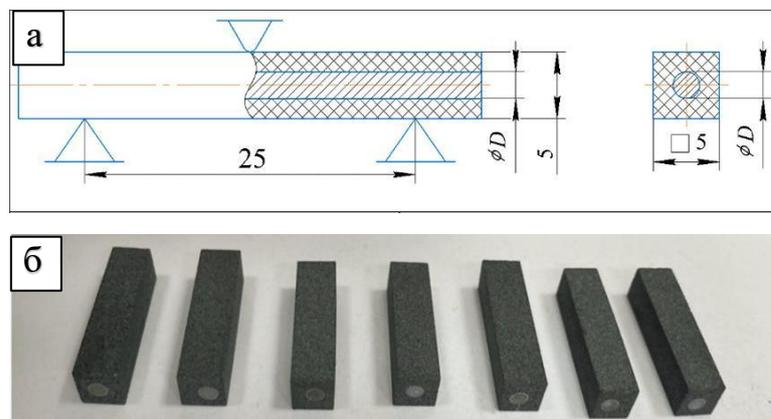


Рисунок 4.5 – Схема испытания на трехточечный изгиб и конфигурация сечения образцов (а), фото партии образцов с диаметром проволоки 2,0 мм (б).

Были изготовлены 3 партии образцов для испытаний при комнатной температуре (по одной партии с диаметром проволоки 1,0; 1,5 и 2,0 мм) и одну партию для испытаний при температуре 1500°C (с диаметром проволоки 2,0 мм). Фазовый состав керамической матрицы в образцах, испытанных при 1500°C и

при комнатной температуре, имел идентичный состав. Механические испытания проводили на электромеханической универсальной испытательной машине И1147М, «Точприбор» с датчиком силы 50 кН. Высокотемпературные испытания проводили в специальной камере, установленной на испытательной машине. Нагрев производили с помощью углерод-углеродного нагревателя омега-образной формы, в рабочей зоне которого на свободно перемещающихся по камере стержнях размещали испытательную оснастку из молибденового сплава. Испытания проводили в инертной среде (аргон). Диаграммы нагружения и фото образцов после испытаний представлены на рисунок 4.6.

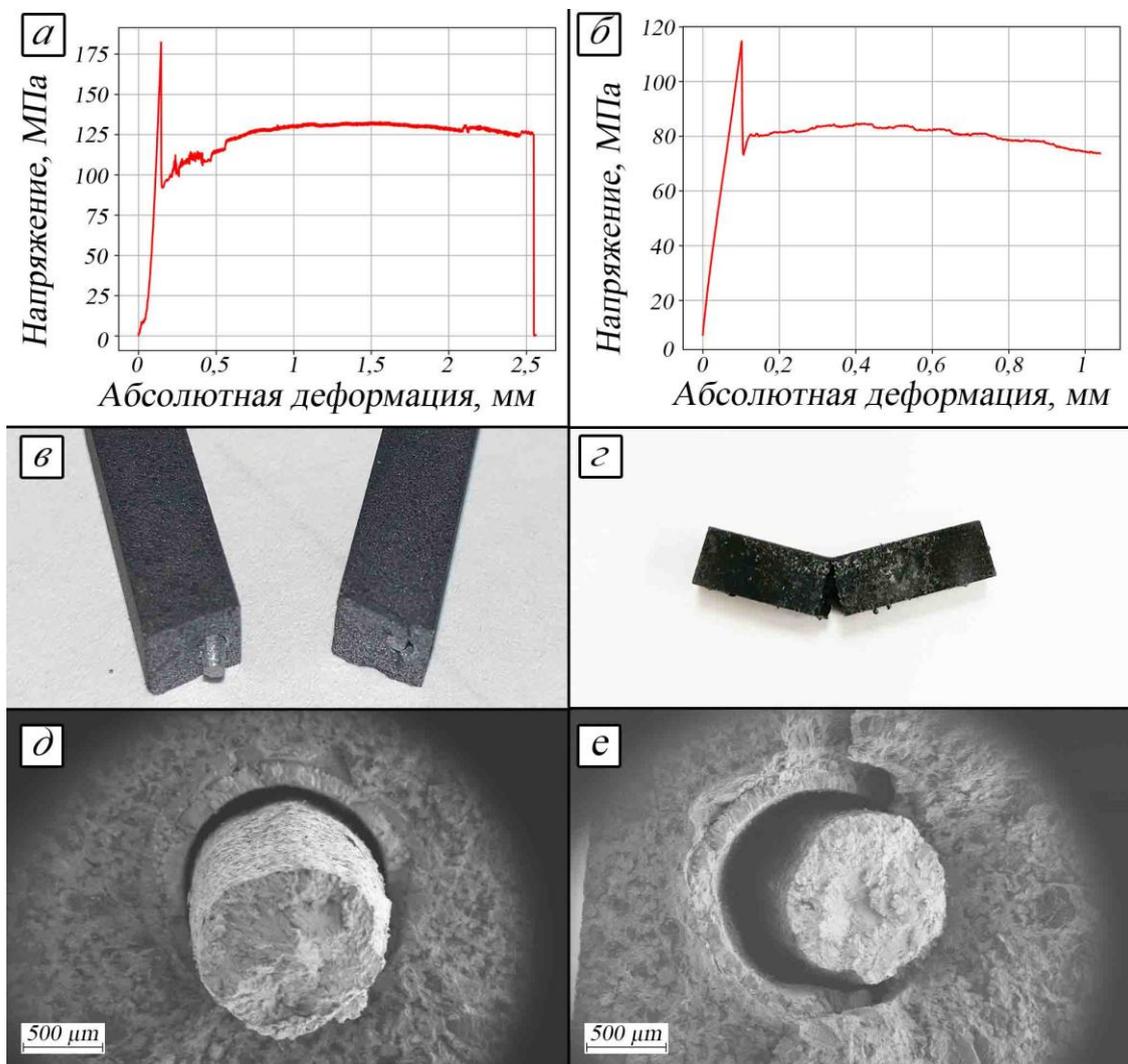


Рисунок 4.6 – Результаты испытаний на 3-х точечный изгиб образцов Mo-SiC: диаграммы нагружения образцов при 20°C (а) и 1500 °С (б); фото образцов после испытаний при 20°C (в) и 1500°C (г); микроструктура поверхности разрушения образцов, испытанных при 20°C (д) и 1500°C (е).

На первом этапе процесса нагружения, до момента разрушения керамической матрицы, силицидный слой под действием внешней нагрузки обеспечивал эффективную передачу усилия на армирующий компонент и играл решающую роль в упрочнении. Далее наблюдался процесс разрушения, характерный для керамических материалов – растягивающие напряжения по нижней периферии сечения привели к образованию трещины в керамической части и её быстрому распространению вверх. После растрескивания матрицы нагрузка перешла на межфазный слой $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3$ и молибденовую проволоку, которая выступала в качестве несущего компонента. Армирующий элемент остановил рост трещины и за счет пластической деформации обеспечил сохранение несущей способности образца. По мере роста нагрузки проволока начала вытягиваться и отслаиваться на границе оболочка - матрица и разрушилась при достижении уровня критических напряжений в ней. На рисунке 4.6 (д, е), представлена поверхность разрушения образцов. Виден зазор между силицидным слоем и непрореагировавшим металлическим ядром – молибденовой проволокой, которая вытянулась и отделилась от керамической составляющей в месте образования шейки из-за пластической деформации. Квазипластический характер разрушения образца керамоматричного материала наблюдался как при комнатной температуре, так и при 1500 °С. Значения разрушающего напряжения для каждой партии образцов приведены в таблице 4.1. Для проведения количественной оценки степени влияния армирующих элементов на механическую прочность, в начале таблицы приведены значения разрушающих напряжений базовой трехфазной SiC керамики с составом, идентичным матрице КМК [167]. Среднее значение прочности для неармированной керамики составило 130,9 МПа, для армированных керамик соответствующие значения составили 151,85 МПа при диаметре проволоки 1 мм; 190,75 МПа при диаметре проволоки 1,5 мм; 186,75 МПа при диаметре проволоки 2 мм.

Таблица 4.1 – Результаты испытаний на трёхточечный изгиб образцов базовой SiC керамики и непрерывно армированных КМК Mo-SiC

Температура испытаний, °С	Диаметр Mo проволоки, мм	Среднее значение разрушающего напряжения, МПа
20	-	130,9 ± 4,2
	1	151,85 ± 6,9
	1,5	190,75 ± 12,6
	2	186,75 ± 17,6
1500	-	50,1 ± 7,13
	2	103,3 ± 14,68

Таким образом, увеличение механической прочности по сравнению с базовой SiC керамикой составило не менее 16 %. Значительное снижение предельного напряжения при 1500 °С обусловлено наличием остаточного кремния в керамической матрице, который находится в жидком состоянии при 1500 °С. При переходе кремния в жидкую фазу происходит уменьшение его объёма, что приводит к образованию в керамике микропустот, являющихся концентраторами напряжений. Более существенного снижения количества остаточного кремния в керамической матрице можно добиться за счет использования более мелких фракций углеродного порошка, а также добавок мелкодисперсного порошка тугоплавких металлов. В этом случае мелкий порошок тугоплавкого металла при взаимодействии с расплавом кремния полностью переходит в силицид как было описано в главе 2.

4.4 Выводы по главе 4

1. Разработан способ получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов на основе SiC и молибденовой проволоки. Композиты изготавливали путем жидкофазного силицирования

пористых металлоуглеродных заготовок с внедренной в них молибденовой проволокой.

2. Исследование микроструктуры полученных образцов показало, что в процессе жидкофазного силицирования расплав кремния вступает в реакцию с углеродом с образованием карбида кремния и молибденовой проволокой, на поверхности которой формируется сложный межфазный силицидный слой с преобладающей фазой MoSi_2 . Кроме того, между остаточным металлом и дисилицидом образуется тонкий слой Mo_5Si_3 . Наблюдается устойчивая связь межфазного слоя с остаточным металлом и керамической матрицей на основе SiC. Долю армирования материала можно изменять за счет использования проволоки различного диаметра и характера ее расположения в матрице.

3. Механические испытания полученных образцов на трехточечный изгиб при 20 и 1500 °C показали квазипластический характер разрушения. Армирующие элементы действуют как стопперы для распространяющихся трещин в случае разрушения матрицы. При этом наблюдается увеличение механической прочности по сравнению с базовой неармированной трёхфазной SiC керамикой от 16 до 46 %.

Глава 5. Исследование влияния высокотемпературной выдержки на изменение размеров армирующих элементов в композиционном материале на основе SiC и молибденовой проволоки

5.1 Описание эксперимента

В процессе нагрева и выдержки при температурах выше 1000 °С в композиционном материале Mo-SiC ускоряются процессы тепломассопереноса. Из литературных данных известно, что диффузионные пары на основе системы Mo – Si при повышенных температурах претерпевают существенные структурные изменения из-за высоких значений коэффициента диффузии кремния. Именно кремний является доминирующим элементом в диффузионных процессах, происходящих в фазах MoSi_2 , Mo_5Si_3 и Mo_3Si поскольку значение коэффициент диффузии у него превышает на несколько порядков коэффициент диффузии молибдена [170 - 173]. Так как разработанные материалы предназначены для эксплуатации при повышенных температурах, актуальной задачей является проведение оценки влияния высокотемпературной выдержки на их структурный состав.

Для проведения высокотемпературной выдержки были приготовлены образцы композиционного материала Mo-SiC с габаритными размерами 10x10x50 мм. В геометрическом центре поперечного сечения образцов размещали молибденовую проволоку с исходным диаметром 1 мм. Фактический диаметр после силицирования составил от 700 до 850 мкм. На остаточном молибдене формировался тонкий слой Mo_5Si_3 толщиной порядка 10 мкм и MoSi_2 толщиной до 200 мкм. Пример структуры образца перед высокотемпературной выдержкой приведен на рисунке 5.1.

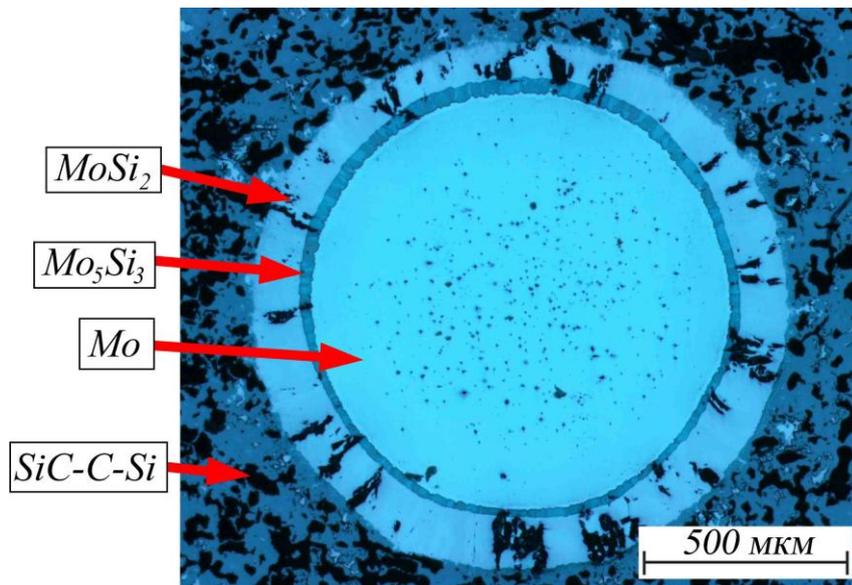


Рисунок 5.1 – Микроструктура образца КМК с молибденовой проволокой перед проведением высокотемпературной выдержки.

Изготавливали 3 партии образцов по 4 шт. в каждой партии. Один образец из каждой партии использовали в качестве контрольного, по которому определяли исходные значения толщин Mo_5Si_3 , MoSi_2 и диаметра остаточного Mo . Три остальных образца из каждой партии проходили разное количество циклов высокотемпературной обработки (1, 2 и 3 цикла, соответственно). Единичный цикл отжига проводили по следующему режиму:

- Нагрев до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $250\text{ }^\circ\text{C} / \text{ч}$;
- Выдержка при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч;
- Остывание до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ со средней скоростью $600\text{ }^\circ\text{C} / \text{ч}$;
- Свободное остывание.

Отжиг проводили в вакуумной печи. Образцы размещались в цилиндрическом графитовом тигле в центре рабочей зоны печи. Температуру регистрировали на поверхности тигля с помощью пирометра Кельвин ПЛЦ-2300.

Исследование микроструктуры отожженных образцов проводили на оптическом микроскопе, шлифы были подготовлены по методике, описанной в главе 3. Из каждого образца готовили по 3 шлифа из центральной части. Замеры толщин слоёв MoSi_2 и Mo_5Si_3 производили по всей окружности с общим количеством измерений не менее десяти на один шлиф. Примеры

микроструктуры образцов после одного, двух и трёх циклов отжига, соответственно, приведены на рисунке 5.2.

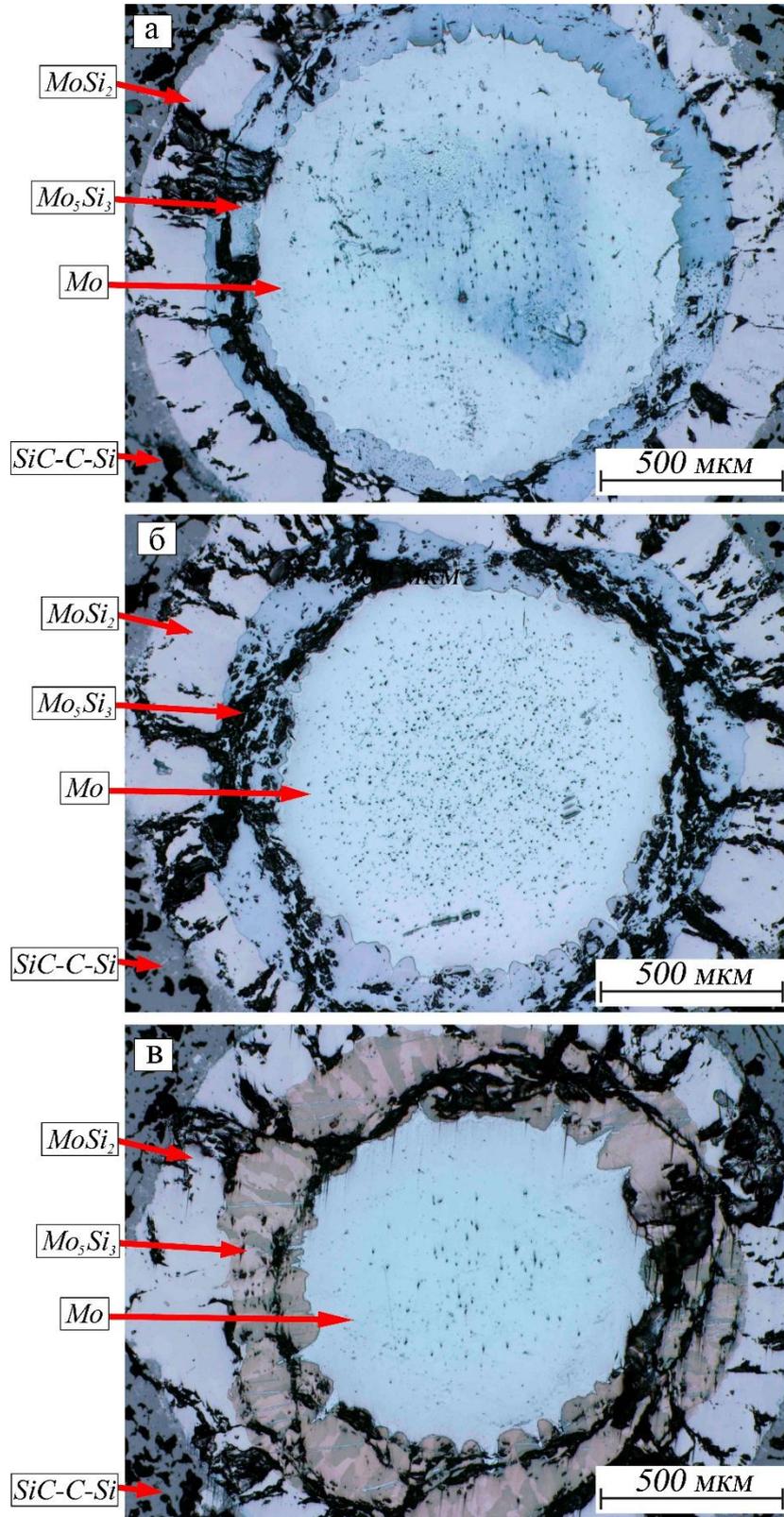


Рисунок 5.2 – Микроструктура образца КМК после одного цикла (а), двух циклов (б), трёх циклов (в) нагрева и выдержки при 1600 °С.

За начальное значение толщины слоя MoSi_2 – δ_0 принимали среднее значение не менее чем десяти измерений на контрольном образце. Конечное значение толщины $\overline{\delta}_k$ – среднее значение по измерениям с трёх шлифов из всех термобработанных образцов одной партии. Изменение толщины слоя $\Delta\delta$ равно:

$$\Delta\delta = \overline{\delta}_k - \delta_0, \quad (5.1)$$

Изменение диаметра молибденовой проволоки:

$$\Delta d = \overline{d}_k - d_0. \quad (5.2)$$

Результаты измерений толщин силицидных слоёв, а также диаметра остаточного металла с указанием величин стандартных отклонений для каждой партии образцов приведены в таблицах 5.1 – 5.3.

Таблица 5.1 – Толщина слоя MoSi_2 до и после высокотемпературной выдержки при 1600 °С.

Число циклов (общее кол-во часов выдержки)	δ_0 слоя MoSi_2 , мкм (до выдержки)	$\overline{\delta}_k$ слоя MoSi_2 , мкм (после выдержки)	$\Delta\delta$ слоя MoSi_2 , мкм (изменение)
1 (3 часа)	106,2 ± 9,60	121,7 ± 19,4	+15,5
2 (6 часов)	110,4 ± 13,8	121,5 ± 27,1	+11,1
3 (9 часов)	110,2 ± 9,72	121,2 ± 24,34	+11,0

Таблица 5.2 – Толщина слоя Mo_5Si_3 до и после высокотемпературной выдержки при 1600 °С.

Число циклов (общее кол-во часов выдержки)	δ_0 слоя Mo_5Si_3 , мкм (до выдержки)	$\overline{\delta}_k$ слоя Mo_5Si_3 , мкм (после выдержки)	$\Delta\delta$ слоя Mo_5Si_3 , мкм (изменение)
1 (3 часа)	20,64 ± 3,93	83,66 ± 13,09	+63,02
2 (6 часов)	9,79 ± 1,62	119,92 ± 19,14	+110,13
3 (9 часов)	10,88 ± 1,83	150,27 ± 21,51	+139,39

Таблица 5.3 – Диаметр остаточного Мо до и после высокотемпературной выдержки при 1600 °С.

Число циклов (общее кол-во часов выдержки)	d_0 Мо, мкм (до выдержки)	\bar{d}_k Мо, мкм (после выдержки)	Δd Мо, мкм (изменение)
1 (3 часа)	856,42 ± 14,77	746,07 ± 29,23	-110,35
2 (6 часов)	833,96 ± 9,17	657,50 ± 18,51	-176,46
3 (9 часов)	871,76 ± 4,44	611,69 ± 30,42	-260,07

Как видно из результатов измерений толщины слоя MoSi_2 , её изменение после выдержки вплоть до 9 часов составляет около 10 – 12 %, в то время как толщина Mo_5Si_3 увеличилась приблизительно на порядок. Такой эффект можно объяснить тем, что из объема матрицы КМК идет приток свободного непрореагировавшего кремния. Поэтому далее в работе пренебрегали изменением толщины слоя MoSi_2 , и принимали допущение, что уменьшение диаметра остаточного молибдена происходит только за счет роста слоя Mo_5Si_3 . Для проведения количественной оценки изменения толщины слоя Mo_5Si_3 необходимо было определить значение температурного поля на поверхности и в объёме образцов композиционного материала. Для решения этой задачи проводили двухстадийное численное моделирование процесса нагрева образцов КМК, размещенных в графитовом тигле. В первую очередь рассматривали нестационарный процесс нагрева тигля с выдержкой при 1600 °С в трехмерной постановке задачи, чтобы определить значения температур на поверхности образцов КМК. Затем рассматривали поперечное сечение КМК с учетом его геометрии и размеров армирующего элемента и силицидных слоев в двумерной постановке, используя полученные на первом этапе значения температурных полей для указания граничных условий Дирихле в двумерном расчёте.

5.2 Численное моделирование процесса высокотемпературной выдержки образцов в тигле в трехмерной постановке

Задачу решали методом конечных элементов с применением программного комплекса Ansys Mechanical (ANSYS, Inc.). Из-за сложного характера теплообмена между стенками цилиндрического тигля и поверхностью образцов задача формулировалась в трехмерной постановке. Геометрическая модель рассматриваемой области представлена на рисунке 5.3.

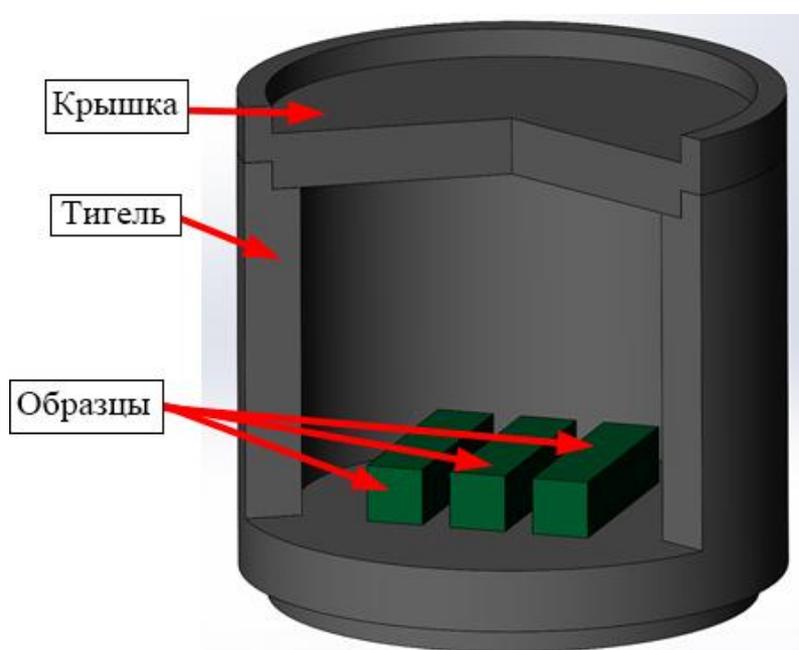


Рисунок 5.3 – Геометрическая модель тигля с расположенными внутри образцами КМК, 1 - образцы КМК, 2 - тигель, 3 - крышка тигля.

Размеры образцов составляли $10 \times 10 \times 40$ мм, внешний диаметр тигля - 95 мм, внутренний - 75 мм, высота тигля от дна до крышки - 60 мм.

При проведении расчёта принимались следующие допущения:

- материалы тигля и матрицы образцов изотропны;
- тепловой контакт между образцами и дном тигля идеален;

- при температурах выше точки плавления кремния учитывается вклад в теплопроводность жидкой фазы с соответствующим значением коэффициента теплопроводности $Si_{ж}$;
- переизлучение в микропорах керамической матрицы не учитывается;
- теплота плавления Si пренебрежимо мала.

Общий вид модели без крышки с изображением сетки конечных элементов показан на рисунке 5.4.

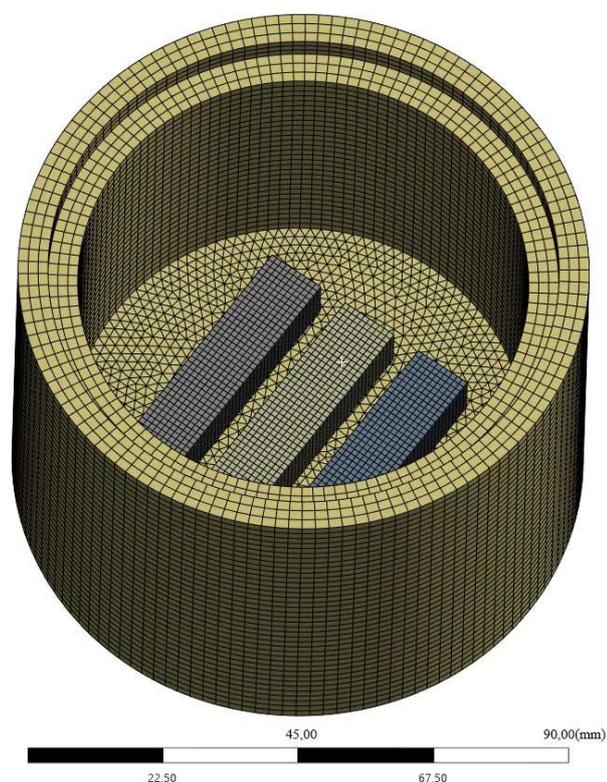


Рисунок 5.4 – Конечно-элементная модель тигля с образцами КМК.

На внешней поверхности графитового тигля принимали граничное условие Дирихле на основе показаний пирометра, полученных при проведении эксперимента. Так как значение коэффициента диффузии кремния при температурах до 900 °С существенно ниже, чем при температуре выдержки, диффузионные процессы при температуре ниже 900°С принимали несущественными и данный температурный диапазон исключали из рассмотрения [172]. В соответствии с этим использовали зависимость температуры на поверхности тигля от времени в соответствии с таблицей 5.4.

Таблица 5.4 – Значения температуры на внешних поверхностях тигля в зависимости от времени

$t, \text{ч}$	$T, \text{°C}$
0	900
2,8	1600
5,8	1600
6,8	900

На внутренних поверхностях графитового тигля и поверхностях образцов задавали граничные условия лучистого теплообмена с учетом переизлучения. Согласно [174 - 179] излучательная способность графита в диапазоне рассматриваемых температур изменяется несущественно, поэтому её значение принимали постоянным и равным 0,8. Значение излучательной способности поверхности образцов КМК вычисляли по линейному аддитивному закону согласно [178 - 182]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m &= \varepsilon_{SiC} \cdot v_{SiC} + \varepsilon_C \cdot v_C + \varepsilon_{Si} \cdot v_{Si} \approx \\ &\approx 0,7 \cdot 0,9 + 0,2 \cdot 0,8 + 0,1 \cdot 0,7 \approx 0,86, \end{aligned} \quad (5.3)$$

где ε_{SiC} – излучательная способность карбида кремния;

v_{SiC} – объемная доля карбида кремния;

ε_C – излучательная способность графита;

v_C – объемная доля графита;

ε_{Si} – излучательная способность кремния;

v_{Si} – объемная доля кремния.

В силу неопределённости параметров шероховатости поверхности КМК, которую не подвергали полировке, а также частичного удаления свободного кремния с поверхности после проведения первого термоцикла излучательная способность поверхности образцов КМК принимали равной 0,86 во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и теплопроводности $\lambda(T)$ графита в диапазоне рассматриваемых температур от 900 до 1600 °С принимали

на основе источников [176, 183 - 185]. Зависимость перечисленных величин от температуры аппроксимировали полиномами второй степени:

$$\rho_c(T) = 10^{-9} \cdot T^2 - 10^{-5} \cdot T + 1,75, \quad (5.4)$$

$$C_{pC}(T) = -3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,92 \cdot T + 1306,1, \quad (5.5)$$

$$\lambda_c(T) = 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 6,59 \cdot 10^{-2} \cdot T + 102,25. \quad (5.6)$$

Для проведения численного моделирования значения теплофизических характеристик задавали в табличном виде (tabular data), особенностью которого является кусочно-линейная интерполяция между заданными точками. По полученным зависимостям 5.4 – 5.6 вычислялись значения $\rho(T)$, $C_p(T)$ и $\lambda(T)$ с шагом 50°C для обеспечения уровня погрешности интерполяции менее 5%. Принятые значения свойств графита приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Принятые в расчёте значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и теплопроводности $\lambda(T)$ графита

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_c(T), \text{г/см}^3$	$C_{pC}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_c(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
900	1,742	2109,8	59,14
950	1,741	2153,0	57,70
1000	1,741	2196,1	56,35
1050	1,741	2239,0	55,11
1100	1,740	2281,8	53,96
1150	1,740	2324,4	52,92
1200	1,739	2366,9	51,97
1250	1,739	2409,2	51,13
1300	1,739	2451,4	50,38
1350	1,738	2493,4	49,74
1400	1,738	2535,3	49,19
1450	1,738	2577,0	48,75
1500	1,737	2618,6	48,40
1550	1,737	2660,0	48,16
1600	1,737	2701,3	48,01

Аналогичным образом получали полиномиальные зависимости для карбида кремния [182, 186, 187]:

$$\rho_{SiC}(T) = -5 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 6 \cdot 10^{-5} \cdot T + 3,096, \quad (5.8)$$

$$C_{p_{SiC}}(T) = -2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,736 \cdot T + 680,53, \quad (5.9)$$

$$\lambda_{SiC}(T) = 6 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 21,68 \cdot 10^{-2} \cdot T + 217,04. \quad (5.10)$$

Поскольку матрица КМК представляет собой неоднородный материал, состоящий из 70 об. % SiC и включений остаточных непрореагировавших Si (10 об. %) и C (20 об. %), для расчёта принимали эффективные характеристики, которые вычисляли с использованием свойств каждого компонента, их массовых и объемных долей.

С учетом фазового перехода кремния при 1414 °С аппроксимацию значений его теплофизических параметров, полученных из литературных данных [188 - 190], производили для двух диапазонов – от 900 до 1414 °С:

$$\rho_{Si}^{1414}(T) = -4 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,3245, \quad (5.11)$$

$$C_{p_{Si}}^{1414}(T) = -2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,876 \cdot 10^{-1} \cdot T + 809,82, \quad (5.12)$$

$$\lambda_{Si}^{1414}(T) = 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 6,44 \cdot 10^{-2} \cdot T + 64,59, \quad (5.13)$$

и от 1414 до 1600 °С:

$$\rho_{Si}^{1600}(T) = 3 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,986, \quad (5.14)$$

$$C_{p_{Si}}^{1600}(T) = 968, \quad (5.15)$$

$$\lambda_{Si}^{1600}(T) = 2,53 \cdot 10^{-2} \cdot T + 22,49. \quad (5.16)$$

Плотность ρ_m и теплоёмкость C_{p_m} матрицы КМК определяли согласно линейному аддитивному закону с использованием полученных величин в диапазоне температур от 900 до 1600 °С с шагом 50 °С:

$$\rho_m = \rho_{SiC} \cdot v_{SiC} + \rho_C \cdot v_C + \rho_{Si} \cdot v_{Si}, \quad (5.17)$$

где ρ_{SiC} – плотность карбида кремния;

v_{SiC} – объемная доля карбида кремния;

ρ_C – плотность графита;

v_C – объемная доля графита;

ρ_{Si} – плотность кремния;

v_{Si} – объемная доля кремния.

$$C_{p_m} = C_{p_{SiC}} \cdot \mu_{SiC} + C_{p_C} \cdot \mu_C + C_{p_{Si}} \cdot \mu_{Si}, \quad (5.18)$$

где $C_{p_{SiC}}$ – удельная теплоёмкость карбида кремния;

μ_{SiC} – массовая доля карбида кремния;

C_{p_C} – удельная теплоёмкость графита;

μ_C – массовая доля графита;

$C_{p_{Si}}$ – удельная теплоёмкость кремния;

μ_{Si} – массовая доля кремния.

Теплопроводность матрицы КМК определяли как эффективную характеристику трехкомпонентной смеси методом последовательного приведения к структуре двухкомпонентной смеси согласно [191, 192]. В первую очередь рассматривали смесь карбида кремния с графитом и выражали объемные доли первого v'_{SiC} и второго v'_C компонентов в приведенной двухкомпонентной смеси SiC + C:

$$v'_{SiC} = \frac{v_{SiC}}{(v_{SiC} + v_C)}, \quad (5.19)$$

$$v'_C = \frac{v_C}{(v_{SiC} + v_C)}. \quad (5.20)$$

Далее вычисляли эффективная теплопроводность двухкомпонентной смеси по формуле [191]:

$$\lambda'_{(SiC+C)} = \lambda_{SiC} \cdot \left(1 - \frac{v'_C}{\left(\frac{1}{(1-a)} + \frac{v'_{SiC}}{3}\right)}\right), \quad (5.21)$$

$$\text{где } a = \frac{\lambda_C}{\lambda_{SiC}}.$$

Затем процедуру повторяли аналогичным образом для приведенной двухкомпонентной смеси (SiC + C) + Si с использованием вычисленного на первом этапе значения $\lambda'_{(SiC+C)}$.

Используя табличные значения λ_{SiC} , λ_C и λ_{Si} в диапазоне температур от 900 до 1600 °С, вычислялись значения эффективной теплопроводности

трехкомпонентной смеси $\lambda'_{(SiC+C+Si)}$ с шагом 50 °С. Принятые в расчёте итоговые значения характеристик матрицы КМК приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и эффективной теплопроводности $\lambda(T)$ матрицы КМК, принятые в расчёте

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_m(T), \text{г/см}^3$	$C_{p_m}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_m(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
900	2,442	986,94	68,34
950	2,441	1002,45	63,77
1000	2,439	1017,15	59,48
1050	2,437	1031,04	55,46
1100	2,436	1044,14	51,73
1150	2,434	1056,43	48,28
1200	2,431	1067,92	45,12
1250	2,429	1078,61	42,24
1300	2,427	1088,49	39,66
1350	2,424	1097,57	37,38
1400	2,421	1105,85	35,39
1450	2,531	1077,40	37,42
1500	2,530	1083,34	36,57
1550	2,528	1088,58	36,00
1600	2,526	1093,12	35,69

Визуализация результатов расчёта в виде температурного поля элементов тигля и поверхностей образцов КМК на временном шаге, соответствующем середине временного интервала выдержки при 1600 °С (серединном шаге), приведена на рисунках 5.5 – 5.6.

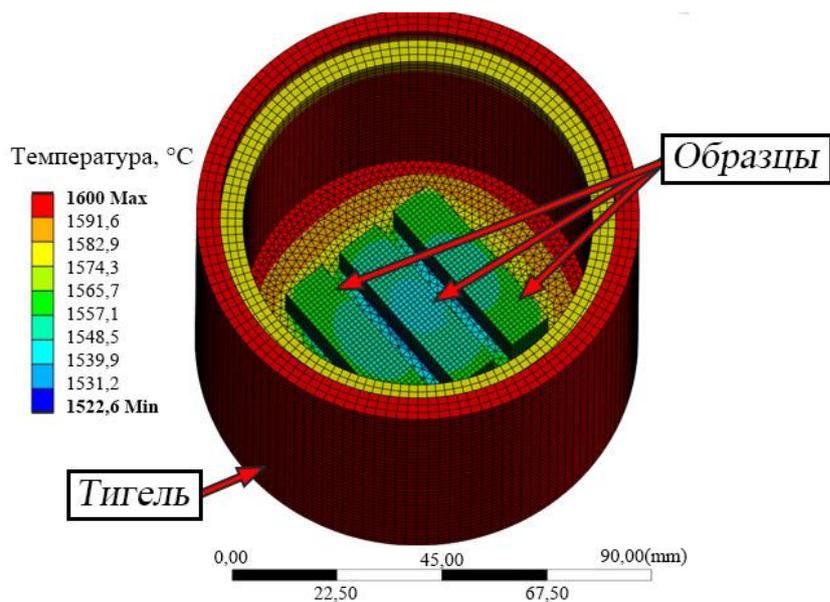


Рисунок 5.5 – Общий вид температурного поля модели на срединном временном шаге при 1600 °С.

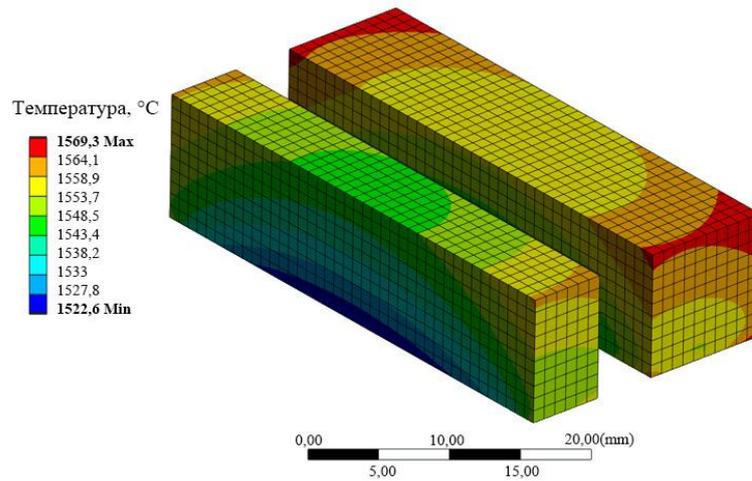


Рисунок 5.6 – Температурное поле в продольном сечении центрального образца на срединном временном шаге высокотемпературной выдержки.

5.3 Расчёт температурного поля в поперечном сечении образцов керамоматричных композиционных материалов с молибденовой проволокой в двумерной постановке

Использованная в расчёте геометрическая модель поперечного сечения образца КМК и пример её разбиения на конечные элементы приведены на рисунке 5.7.

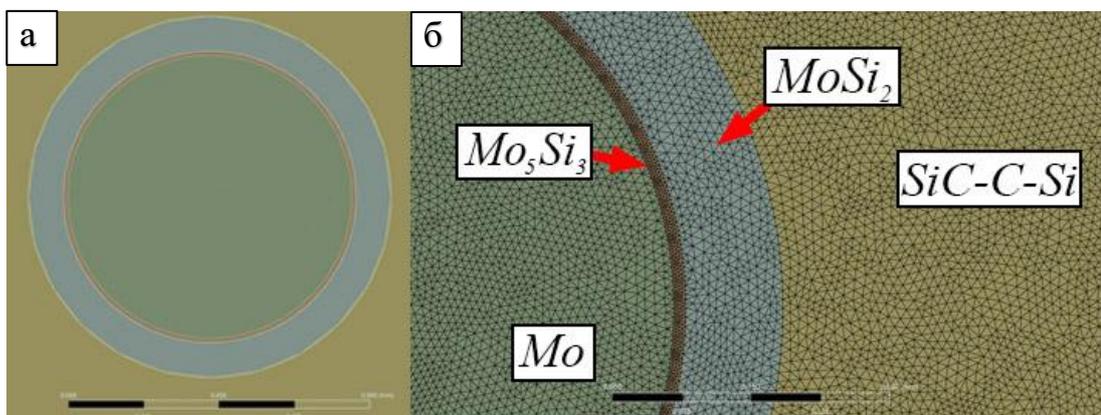


Рисунок 5.7 – Использованная в расчёте геометрическая модель поперечного сечения образца КМК и пример её разбиения на конечные элементы (а – общий вид, б – увеличенное изображение армирующего элемента, в – пример разбиения).

Полученные на первом шаге моделирования температурные поля на поверхности образцов использовали для проведения второго этапа моделирования процесса теплопереноса. Значения температуры в 80-ти узлах на каждом временном шаге (рисунок 5.8) экспортировали в двумерную модель в качестве граничных условий первого рода.

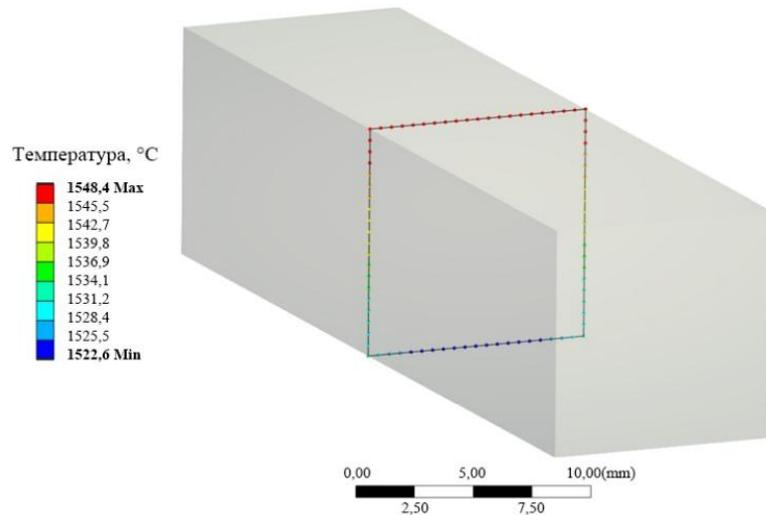


Рисунок 5.8 – Значения температуры в узлах поперечного сечения образца.

При проведении двумерного расчёта для керамической матрицы принимали ранее рассчитанные значения теплофизических характеристик (таблица 5.6). Для компонентов армирующего элемента (Mo , MoSi_2 , Mo_5Si_3) значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и теплопроводности $\lambda(T)$ вычисляли на основе данных из [74, 189, 193 - 200]. Значения плотностей определяли на основе зависимости от коэффициента термического расширения, выраженного через полиномиальную зависимость от температуры:

$$\rho(T) = \rho_{20} \cdot \exp\left(-\int_{20}^T \beta(T) dT\right), \quad (5.22)$$

где ρ_{20} – плотность при 20 °C;

β – объемный коэффициент термического расширения.

Полученные зависимости для каждого компонента представлены в формулах 5.23 – 5.31:

$$\rho_{Mo}(T) = 10,22 \cdot \exp(-1,26 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 - 4,35 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 1,51 \cdot 10^{-5} \cdot T - 3,02 \cdot 10^{-4}), \quad (5.23)$$

$$C_{p_{Mo}}(T) = 2,59 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 5,11 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 8,94 \cdot T + 249, \quad (5.24)$$

$$\lambda_{Mo}(T) = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,05 \cdot 10^{-2} \cdot T + 134,01, \quad (5.25)$$

$$\rho_{MoSi_2}(T) = 6,24 \cdot \exp(-2,145 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 2,214 \cdot 10^{-5} \cdot T + 4,436 \cdot 10^{-4}), \quad (5.26)$$

$$C_{p_{MoSi_2}}(T) = 3,94 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,645 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4,32 \cdot 10^2, \quad (5.27)$$

$$\lambda_{MoSi_2}(T) = -18,3 \cdot \ln(T) + 154,15, \quad (5.28)$$

$$\rho_{Mo_5Si_3}(T) = 8,19 \cdot \exp(-4,74 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 1,536 \cdot 10^{-5} \cdot T + 3,09 \cdot 10^{-4}), \quad (5.29)$$

$$C_{p_{Mo_5Si_3}}(T) = 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2,04 \cdot 10^{-2} \cdot T + 3,488 \cdot 10^2, \quad (5.30)$$

$$\lambda_{Mo_5Si_3}(T) = -2,54 \cdot 10^{-3} \cdot T + 19,1. \quad (5.31)$$

Итоговые значения теплофизических параметров Mo, MoSi₂ и Mo₅Si₃ в диапазоне температур от 900 до 1600 °С с шагом 50 °С приведены в таблицах 5.7 – 5.9.

Таблица 5.7 – Принятые в расчёте значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и эффективной теплопроводности $\lambda(T)$ Mo

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{Mo}(T), \text{г/см}^3$	$C_{p_{Mo}}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_{Mo}(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
900	10,07	307,0	100,44
950	10,06	310,0	99,19
1000	10,05	313,2	98,01
1050	10,04	316,5	96,89
1100	10,03	320,0	95,84
1150	10,02	323,6	94,85
1200	10,01	327,5	93,93
1250	10,00	331,5	93,07
1300	9,99	335,8	92,28
1350	9,98	340,3	91,55
1400	9,97	345,1	90,89

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{Mo}}(T), \text{г/см}^3$	$C_{p_{\text{Mo}}}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_{\text{Mo}}(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
1450	9,96	350,2	90,29
1500	9,95	355,5	89,76
1550	9,93	361,3	89,29
1600	9,92	367,3	88,89

Таблица 5.8 – Принятые в расчёте значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и эффективной теплопроводности $\lambda(T)$ MoSi_2

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{MoSi}_2}(T), \text{г/см}^3$	$C_{p_{\text{MoSi}_2}}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_{\text{MoSi}_2}(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
900	6,11	440,5	29,67
950	6,10	440,7	28,68
1000	6,09	440,8	27,74
1050	6,08	441,0	26,85
1100	6,08	441,1	25,99
1150	6,07	441,3	25,18
1200	6,06	441,5	24,40
1250	6,05	441,6	23,65
1300	6,04	441,8	22,94
1350	6,04	442,0	22,25
1400	6,03	442,2	21,58
1450	6,02	442,5	20,94
1500	6,01	442,7	20,32
1550	6,00	442,9	19,72
1600	5,99	443,1	19,14

Таблица 5.9 – Принятые в расчёте значения плотности $\rho(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и эффективной теплопроводности $\lambda(T)$ Mo_5Si_3

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}(T), \text{г/см}^3$	$C_{p_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
900	8,05	393,1	16,81
950	8,04	397,1	16,69
1000	8,03	401,2	16,56
1050	8,02	405,5	16,43
1100	8,01	410,0	16,31
1150	8,00	414,6	16,18
1200	7,99	419,4	16,05
1250	7,98	424,3	15,93
1300	7,97	429,4	15,80
1350	7,96	434,7	15,67
1400	7,94	440,1	15,54

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}(T), \text{г/см}^3$	$C_{p_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}(T), \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\lambda_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}(T), \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
1450	7,93	445,7	15,42
1500	7,92	451,4	15,29
1550	7,91	457,3	15,16
1600	7,90	463,4	15,04

Пример визуализации температурного поля в области силицидных слоев на промежуточном временном шаге моделирования высокотемпературной выдержки приведен на рисунке 5.9. Как было отмечено выше, значения температурного поля поперечного сечения образца на всех этапах высокотемпературной обработки необходимы для проведения численной оценки изменения размеров армирующего элемента. Следует отметить, что методика предназначена для предварительного анализа кинетики протекающих процессов тепломассопереноса. Поэтому использовалось усреднённое значение температуры силицидного слоя и остаточного молибдена без учета распределения температуры по высоте и, соответственно, локальных различий в скорости диффузии.

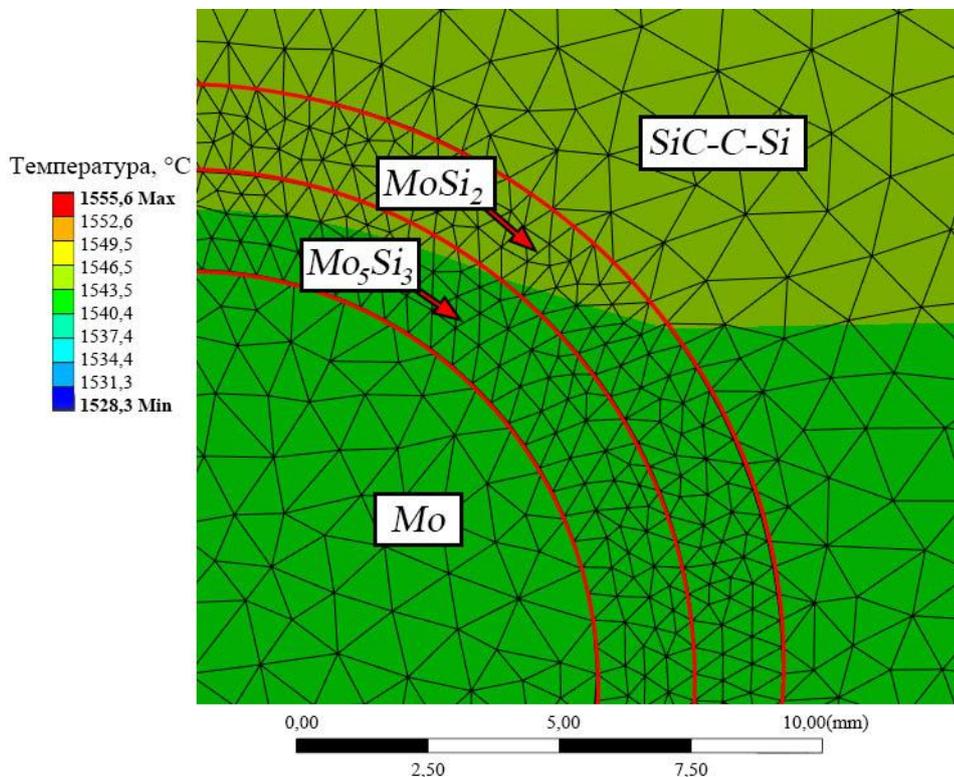


Рисунок 5.9 – Температурное поле в области силицидных слоев на промежуточном временном шаге процесса высокотемпературной выдержки.

В результате двухэтапного численного моделирования процесса нагрева и высокотемпературной выдержки получили зависимость среднего значения температуры от времени в слое Mo_5Si_3 , которая представлена в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Средние значения температуры в слое Mo_5Si_3 в зависимости от времени

t , ч	T , °C
0	893,42
2,8	1542,7
5,8	1542,7
6,8	893,42

Данная зависимость необходима для проведения численной оценки изменения толщины Mo_5Si_3 для различного числа циклов высокотемпературной обработки.

5.4 Численная оценка изменения размеров армирующего элемента при высокотемпературной выдержке

Проведение количественной оценки изменения толщины силицидных слоев может быть осуществлено с помощью параболического закона согласно формуле:

$$\Delta\delta^2 = K \cdot t, \quad (5.32)$$

где $\Delta\delta$ – изменение толщины слоя;

K – квадратичная константа роста слоя;

t – время процесса роста.

Данный закон применяется для описания процессов образования как оксидных пленок [201 - 203], так и силицидных слоев [173, 204 - 206]. Однако использование указанной квадратичной зависимости допустимо только для плоских диффузионных пар. Так, оценка изменения толщины слоя Mo_5Si_3 на

поверхности проволоки может быть проведена путем интегрирования по трем временным участкам (нагрев, выдержка, охлаждение):

$$x^2 = \int_0^t k_p(T(t))dt, \quad (5.33)$$

Зависимость $k_p(T)$ была построена на основе литературных данных [171, 207], и аппроксимировали на диапазон температур от 900 до 1600°C:

$$k_p(T) = 6,33 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(\frac{-267303,4}{R \cdot T}\right)}. \quad (5.34)$$

Численный расчёт изменения толщины слоя Mo_5Si_3 , согласно параболическому закону, дал результат в 23,34 мкм, что ниже практически в 3 раза значения, полученного экспериментально. Такая существенная разница обусловлена геометрией диффузионной пары. В работах [206, 208, 209] авторы выделяли три случая – плоской, цилиндрической и радиальной геометрии диффузионной пары и демонстрировали влияние геометрии на скорость роста силицидных слоев. В случае, когда безразмерная величина ξ отношения начальной толщины слоя δ_0 к радиусу остаточного металла r_0 превышает 0,2, скорость роста слоя существенно выше, чем в плоской диффузионной паре. Зависимость представлена на рисунке 5.10.

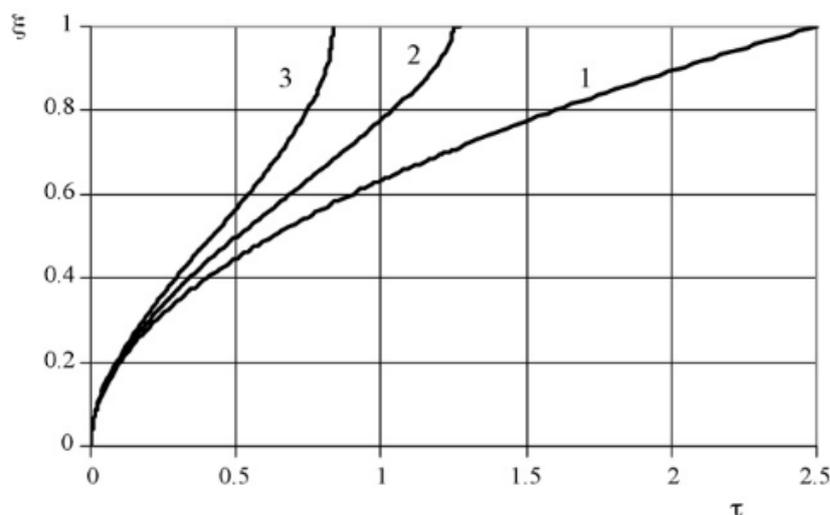


Рисунок 5.10 – Влияние геометрии образца на рост диффузионного слоя для плоских (1), цилиндрических (2) и сферических (3) образцов [208].

Этим обусловлена неприменимость параболического закона роста для случая цилиндрической диффузионной пары, рассмотренной в данной работе. Для более точной оценки целесообразно использовать подход, описанный в [208]. В этой работе авторы привели временную зависимость безразмерной толщины силицидного слоя для диффузионной пары с цилиндрической геометрией:

$$\frac{(1 - \xi)^2}{2} \cdot \ln(1 - \xi) - \frac{(1 - \xi)^2}{4} + \frac{1}{4} = -\frac{\tau}{\eta_0}, \quad (5.35)$$

где $\xi = \delta / r_0$;

$$\tau = D \cdot t / r_0^2;$$

$$\eta_0 = (C_{11}) / (C_{12} - C_{11});$$

δ – толщина слоя;

r_0 – внешний радиус;

D – коэффициент диффузии кремния в рассматриваемой фазе;

t – время процесса;

C_{11} – концентрация Si на границе Me – Me_5Si_3 ;

C_{12} – концентрация Si на границе Me_5Si_3 – $MeSi_2$.

Диффузионную пару Mo – $MoSi_2$ рассматривали с промежуточным слоем Mo_5Si_3 без дополнительного притока кремния. На рисунке 5.11 представлена диффузионная схема, использованная при решении задачи оценки изменения толщины слоя Mo_5Si_3 .

Формула 5.35 выведена из законов Фика при условии следующих допущений:

1. Наличие цилиндрической симметрии с одномерной диффузией по радиальной координате.
2. Квазиостационарность профиля концентрации кремния в Me_5Si_3 .
3. Постоянство граничных концентраций кремния в Me_5Si_3 .
4. Растворимость кремния в молибдене пренебрежимо мала.

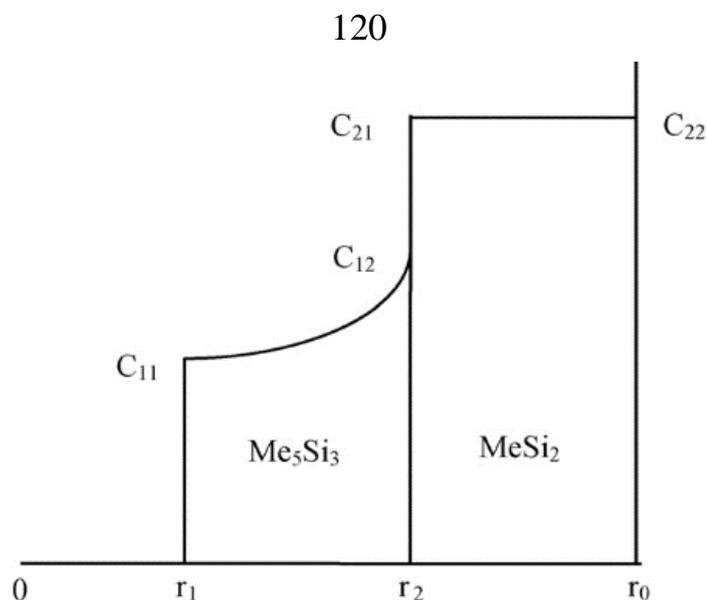


Рисунок 5.11 – Схема диффузионной зоны [208].

Численную оценку толщины слоя Mo_5Si_3 на поверхности проволоки в композиционном материале Mo-SiC, в рамках данной работы проводили на основе модели [208] с дополнительными условиями и допущениями:

1. Граница $MoSi_2 - SiC$ неподвижна ($r_0 = const$). Допущение принято на основе обработки экспериментальных данных (рисунки 5.1 – 5.4). Внешний диаметр диффузионной пары постоянен. Кроме того, на шлифах образцов, прошедших высокотемпературную обработку, не наблюдается образования пустот между $MoSi_2$ и SiC.

2. Толщина слоя $MoSi_2$ принята постоянной ($r_0 - r_2 = const$) \Rightarrow ($r_2 = const$) ввиду того, что по результатам эксперимента, приведенным в таблице 5.1, значение изменения толщины $MoSi_2$ составляет около 10% и практически не меняется при любом количестве циклов.

3. Учет нестационарности теплового процесса проводили с использованием Аррениусовской температурной зависимости коэффициента диффузии кремния, которую составляли на основе данных, приведенных в [208] для диапазона температур от 1200 до 1800 °C и аппроксимированных до 900 °C:

$$D(T) = 7,32 \cdot e^{\left(\frac{-2,843 \cdot 10^5}{R \cdot T}\right)}, \quad (5.36)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

В рассматриваемой постановке задачи временную зависимость толщины выражали как $\delta(t) = r_2 - r_1(t)$, поэтому, рассматривали уравнение движения границы Mo-Mo₅Si₃, выраженное функцией $r_1(t)$. С учетом принятых допущений цилиндрической симметрии и квазиостационарности из второго закона Фика следует:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0, \quad (5.37)$$

где C - концентрация кремния в ат. %;

r - радиальная координата.

Тогда:

$$\frac{dC}{dr} = \frac{C_{12} - C_{11}}{r \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}, \quad (5.38)$$

где r_2 - координата границы Mo₅Si₃ - MoSi₂;

r_1 - координата границы Mo - Mo₅Si₃;

C_{11} - концентрация кремния на границе Mo₅Si₃ - MoSi₂ (37,5 ат. %);

C_{12} - концентрация кремния на границе Mo - Mo₅Si₃ (39,1 ат. %).

Радиальный поток согласно первому закону Фика:

$$J(r, t) = -D(T(t)) \cdot \frac{dC}{dr}. \quad (5.39)$$

С учетом граничных условий:

$$J(r, t) = -D(T(t)) \cdot \frac{C_{12} - C_{11}}{r \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}. \quad (5.40)$$

На основе формул 5.38, 5.40 и условия баланса вещества на границе Mo-Mo₅Si₃ составили дифференциальное уравнение движения границы по времени:

$$\frac{dr_1}{dt} = -D(T(t)) \cdot \frac{C_{12} - C_{11}}{C_{11}} \cdot \frac{1}{r_1 \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}. \quad (5.41)$$

Температурный цикл задавали данными, полученными из результатов двухэтапного численного моделирования процесса нагрева-выдержки-охлаждения и представленными в таблице 5.10. Начальные условия для каждого расчётного случая основаны на произведенных замерах толщины Mo_5Si_3 и диаметра Mo на снимках микроструктуры образцов в разделе 5.3 и представлены в таблице 5.11 (δ_0 – начальная толщина слоя Mo_5Si_3 , d_0 – начальный диаметр Mo).

Таблица 5.11 – Начальные условия для проведения расчётов изменения толщины слоя Mo_5Si_3 в результате высокотемпературной выдержки при 1600°C для одного, двух и трех циклов В микрометрах

Расчётный случай (кол-во циклов)	δ_0 , мкм	d_0 , мкм
1 (3 часа)	20,64	856,42
2 (6 часов)	9,79	833,96
3 (9 часов)	10,88	871,76

Для каждого цикла высокотемпературной обработки оценка изменения толщины Mo_5Si_3 проводили путем численного интегрирования уравнения 5.41. Изменение температуры задавали дискретно, на каждом временном шаге вычисляли значения $D(T)$ и $r_1(T)$. Графические результаты моделирования изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo в зависимости от времени представлены на рисунках 5.12 – 5.14.

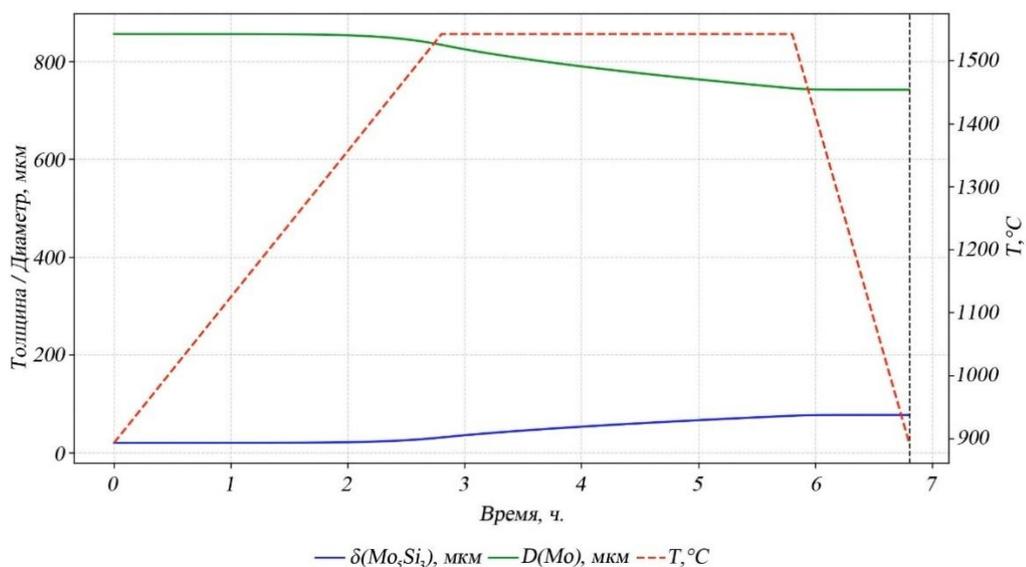


Рисунок 5.12 – Результаты моделирования изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo при одном цикле нагрева-выдержки-остывания.

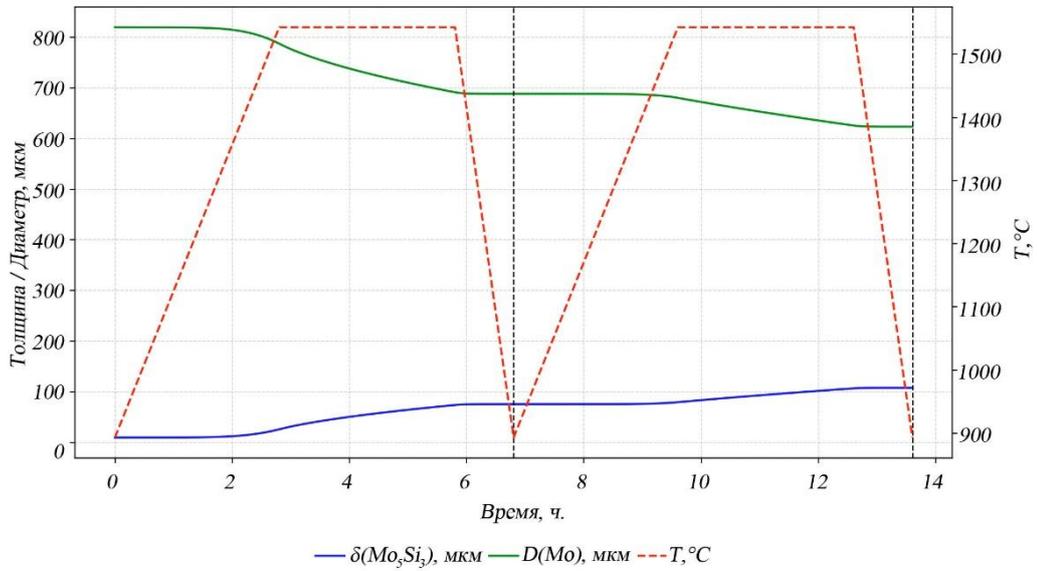


Рисунок 5.13 – Результаты моделирования изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo при двух циклах нагрева-выдержки-остывания.

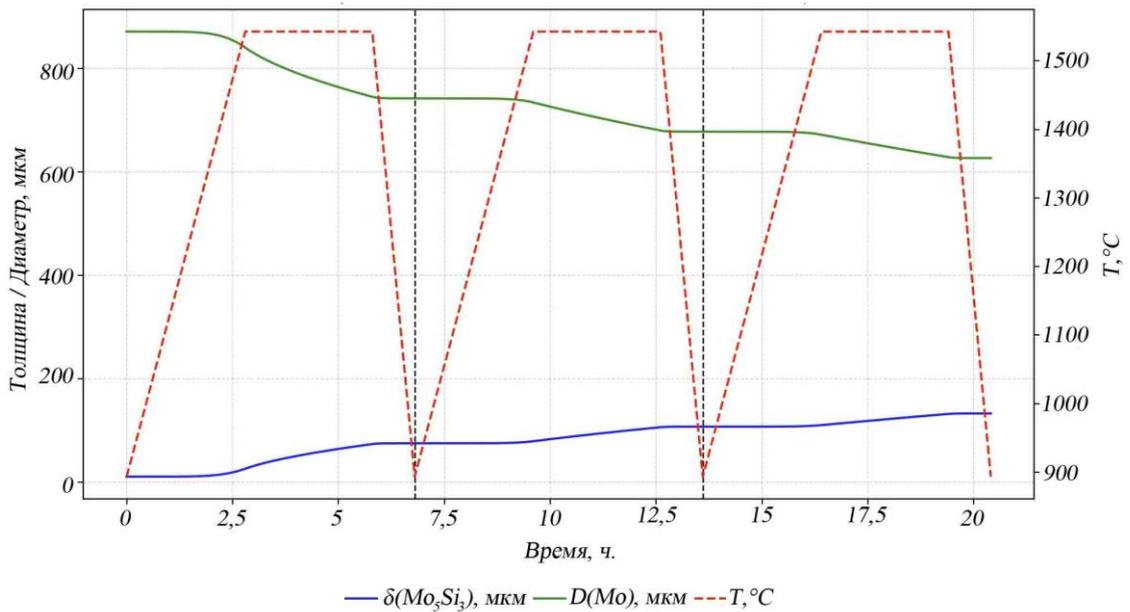


Рисунок 5.14 – Результаты моделирования изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo при трёх циклах нагрева-выдержки-остывания.

В таблицах 5.12 – 5.13 приведено сравнение результатов проведённой количественной оценки изменения толщины слоя Mo_5Si_3 с экспериментальными данными.

Таблица 5.12 – Сопоставление экспериментальных данных и расчётных значений изменения толщины Mo_5Si_3 после высокотемпературной выдержки при 1600°C

Число циклов (общее кол-во часов выдержки)	$\Delta\delta_{\text{эксп.}} \text{Mo}_5\text{Si}_3$, мкм	$\Delta\delta_{\text{расч.}} \text{Mo}_5\text{Si}_3$, мкм	Ошибка ε , %
1 (3 часа)	63,02	56,95	9,63
2 (6 часов)	110,13	97,99	11,0
3 (9 часов)	139,39	122,32	12,25

Таблица 5.13 – Сопоставление экспериментальных и расчётных значений диаметра остаточного Mo после высокотемпературной выдержки при 1600°C

№ партии (общее кол-во часов выдержки)	$d_{\text{к}}^{\text{эксп.}} \text{Mo}$, мкм	$d_{\text{к}}^{\text{расч.}} \text{Mo}$, мкм	Ошибка ε , %
1 (3 часа)	746,07	742,53	0,47
2 (6 часов)	657,50	637,98	2,97
3 (9 часов)	611,69	627,12	2,52

Величина ошибки для изменения толщины слоя Mo_5Si_3 составила от 9 до 12 %, что говорит о пригодности представленной методики для проведения первичной инженерной оценки и анализа тенденций изменения толщины силицидного слоя. С помощью данной методики представляется возможным проводить оценку изменения диаметра армирующих элементов и, как следствие, доли армирования композиционного материала. Это необходимо для прогнозирования изменения механических свойств материала в результате влияния высоких температур. Для повышения прогностической точности данной методики необходимо учесть ряд факторов, в отношении которых были приняты допущения. Так, целесообразно учесть изменение толщины MoSi_2 , провести ряд дополнительных экспериментов для установления зависимости $D_{\text{MoSi}_2}(T)$, а также учесть и оценить объем остаточного кремния, взаимодействующего с MoSi_2 из матрицы SiC .

5.5 Выводы по главе 5

1. Проведено исследование влияния высокотемпературного воздействия (до 1600 °С) на структуру молибденовых армирующих элементов в керамоматричном композиционном материале Mo-SiC. Исследована микроструктура образцов до и после термообработки, определены значения толщин MoSi_2 , Mo_5Si_3 и диаметра остаточного металла.

2. Установлено, что при заданном температурном воздействии рост слоя Mo_5Si_3 является определяющим, тогда как толщина слоя MoSi_2 изменяется незначительно (во всех трех случаях изменение его толщины составило порядка 10%).

3. На основе результатов проведённого расчёта значений температурного поля в поперечном сечении выполнена оценка изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo. Предложена математическая модель движения границы Mo - Mo_5Si_3 для реакционной диффузии в цилиндрической постановке.

4. Методом численного интегрирования проведена оценка изменения толщины слоя Mo_5Si_3 и диаметра Mo, расхождение результатов расчёта с экспериментом составило от 9 до 12% для толщины и от 0,5 до 3% для диаметра.

5. Предложенная расчётно-экспериментальная методика может быть использована для инженерной оценки изменения доли армирования изделий из композита Mo-SiC при высокотемпературном воздействии, что важно для прогнозирования деградации его механических свойств во время эксплуатации при повышенных температурах.

Основные результаты и выводы работы

1. Разработан и запатентован способ получения изотропных керамических композиционных материалов на основе SiC, получаемых путём жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок и заготовок с добавлением порошков первичного карбида кремния. Разработанные КМК на основе SiC содержат дополнительную фазу MoSi₂, которая замещает собой остаточный кремний. Карбидокремниевый каркас и фаза MoSi₂ формируются в процессе пропитки расплавом кремния пористых металлоуглеродных заготовок как результат взаимодействия Si с углеродом и порошком молибдена. Экспериментально установлено, что предельно допустимая доля порошка молибдена в металлоуглеродных заготовках составляет 10 масс. %.

2. Исследование микроструктуры показало, что порошок Mo размером 50 мкм полностью переходит в MoSi₂. Это приводит к снижению объёмной доли свободного кремния в изотропных КМК SiC-MoSi₂ до менее чем 3 % и, как следствие, повышению химической стойкости и механической прочности. Продемонстрировано повышение предела прочности на изгиб и сжатие изотропного композиционного материала SiC-MoSi₂ по сравнению с базовой SiC керамикой на 25 и 48 % соответственно.

3. Разработан и запатентован способ получения слоистых композиционных материалов на основе SiC керамики и фольг тугоплавких металлов Ti, Nb, Mo путем жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок. Установлено, что в результате взаимодействия заготовки с расплавом кремния формируется слоистая структура Me-MeSi₂-SiC. Межфазный слой дисилицида толщиной до 200 мкм является связующим между керамической матрицей и остаточным металлом и прочно связывает их. Полученные материалы обладают квазипластическим характером разрушения и

демонстрируют повышенную (до 40 %) прочность на изгиб по сравнению с базовой SiC керамикой, имеющей состав, аналогичный составу матрицы КМК.

4. Разработан и запатентован способ получения непрерывно армированных керамоматричных композиционных материалов Mo-SiC с армирующими элементами в виде молибденовой проволоки путем жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок. Установлено, что на поверхности проволоки формируется промежуточный силицидный слой, обеспечивающий прочную механическую связь остаточного металла с матрицей. С помощью элементного и рентгенофазового анализа установлено, что силицидный слой содержит фазы MoSi_2 и Mo_5Si_3 , при этом фаза Mo_3Si и какие-либо карбидные соединения молибдена не были обнаружены.

5. В результате проведенных физико-механических испытаний на трехточечный изгиб установлено, что непрерывно армированные композиты Mo-SiC обладают квазипластическим характером разрушения. Продемонстрировано, что уровень механической прочности разработанных композитов Mo-SiC при комнатной и повышенной (1500 °C) температурах повышается на более чем 40 % по сравнению с базовой SiC керамикой.

6. Экспериментально исследовано влияние высокотемпературной выдержки при 1600 °C в течение 3, 6 и 9 часов на структуру КМК Mo-SiC. Установлено, что определяющим фактором изменения доли армирования является рост слоя Mo_5Si_3 , в то время как изменение толщины MoSi_2 составляет порядка 10 – 15 %.

7. Разработана расчётно-экспериментальная методика оценки изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного металла цилиндрического армирующего элемента КМК Mo-SiC. Проведено двухэтапное численное моделирование процесса выдержки образцов КМК при 1600 °C, в результате чего получена временная зависимость температурного поля в зоне силицидов поперечного сечения образца. Численным методом определены значения изменений толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo в цилиндрической постановке. Расхождение результатов расчёта с экспериментом

составило от 9 до 12 % для толщины и от 0,5 до 3 % для диаметра. Предложенная методика может быть использована для проведения инженерной оценки изменения доли армирования в КМК с армирующими элементами цилиндрической формы.

Список условных обозначений

ГТА – газотурбинный агрегат;

ГТД – газотурбинный двигатель;

КМК – керамоматричные композиты;

КТР – коэффициент термического расширения;

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

ЧПУ – числовое программное управление;

C_f – углеродные волокна;

CVD – англ. Chemical Vapor Deposition (химическое осаждение из газовой фазы);

CVI – англ. Chemical Vapor Infiltration (химическая пропитка из газовой фазы);

HP-SiC – англ. Hot Pressed SiC (горячепрессованный карбид кремния);

LSI – англ. Liquid Silicon Infiltration (жидкофазное силицирование);

PIP – англ. Polymer Impregnation and Pyrolysis (пропитка полимером и пиролиз);

PyC – пиролитический углерод;

RBSC – англ. Reaction Bounded SiC (реакционносвязанный карбид кремния);

RMI – англ. Reactive Melt Infiltration (реактивная пропитка расплавом);

RSiC – англ. Recrystallized SiC (рекристаллизованный карбид кремния);

SiC_f – карбидокремниевые волокна;

SiC_w – нитевидные кристаллы карбида кремния;

SPS – англ. Spark Plasma Sintering (искровое плазменное спекание);

SSiC – англ. Sintered SiC (спечённый карбид кремния).

Список использованной литературы

1. Somiya, S. Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing and properties / S. Somiya. – Waltham: Elsevier, 2013. – 1229 p.
2. Herderick, E. D. New approach to join SiC for accident-tolerant nuclear fuel cladding / E. D. Herderick, K. Cooper, N. Ames // AM&P Technical Articles. – 2012. – Vol. 170. – Iss. 1. – P. 24-27.
3. Gerhardt, R. Properties and applications of silicon carbide / R. Gerhardt. – Rijeka: Intech, 2011. – 546 p.
4. Experimental analysis of ductile cutting regime in face milling of sintered silicon carbide / M. Groeb, L. Hagelüken, J. Groeb, W. Ensinger // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Iss. 7. – P. 2409.
5. Carter, C. B. Ceramic materials: science and engineering. Ceramic materials / C. B. Carter, M. G. Norton. – New York: Springer, 2007. – 716 p.
6. Interfacial characterization in ductile refractory metals reinforced MoSi₂ based laminated composites / M. K. Jain, J. Das, S. J., S. Ray // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – Vol. 66. – P. 258-270.
7. Tiwari, A. Advanced Ceramic Materials: Advanced Material Ser / A. Tiwari, R.A. Gerhardt, M. Szutkowska. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. – 448 p.
8. Mahaja, Y. R. Handbook of advanced ceramics and composites: Defense, security, aerospace and energy applications. Handbook of Advanced Ceramics and Composites / Y. R. Mahajan, R. Johnson. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – 1572 p.
9. Microstructure, mechanical and ablation behaviour of C/SiC–Si with different preforms / X. Fan, X. Dang, Y. Ma [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – Iss. 17. – P. 23104-23110.
10. Tang, S. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: A review / S. Tang, C. Hu

// Journal of Materials Science & Technology. – 2017. – Vol. 33. – Iss. 2. – P. 117-130.

11. Novel ceramic matrix composites with tungsten and molybdenum fiber reinforcement / B. Mainzer, C. Lin, M. Frieß [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – Iss. 5. – P. 3030-3036.

12. Characterization and application of a novel low viscosity polysilazane for the manufacture of C- and SiC-fiber reinforced SiCN ceramic matrix composites by PIP process / B. Mainzer, C. Lin, R. Jemmali [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39. – Iss. 2-3. – P. 212-221.

13. Bansal, N. P. Handbook of Ceramic Composites / N. P. Bansal. – New York: Springer, 2005. – 554 p.

14. Гнесин, Г. Г. Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. – Москва: Металлургия, 1977. – 216 с.

15. Kimoto, T. Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications. Fundamentals of silicon carbide technology / T. Kimoto, J. A. Cooper. – Singapore: Wiley, 2014. – 540 p.

16. Гаршин, А. П. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния: учеб. пособие для бакалавриата и магистратуры / А. П. Гаршин, В. М. Шумячер, О. И. Пушкарев. – Москва: Юрайт, 2017. – 182 с.

17. Ruys, J. A. Silicon carbide ceramics: Structure, properties and manufacturing: Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. Silicon Carbide Ceramics / J. A. Ruys. – Amsterdam: Elsevier, 2023. – 586 p.

18. Olesinski, R. W. The C-Si (Carbon-Silicon) system / R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – Vol. 5. – № 5. – P. 486-489.

19. Oxidation behaviour of silicon carbide - a review / J. Roy, S. Chandra, S. Das, S. Maitra // Oxidation behaviour. – 2014. – Vol. 1. – № 38. – P. 29-39.

20. Soukiassian, P. Silicon carbide surface oxidation and SiO₂/SiC interface formation investigated by soft X-ray synchrotron radiation / P. Soukiassian, F. Amy //

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2005. – Vols. 144-147. – P. 783-788.

21. Varadachari, C. Thermodynamics and oxidation behaviour of crystalline silicon carbide (3C) with atomic oxygen and ozone / C. Varadachari, R. Bhowmick, K. Ghosh // ISRN Thermodynamics. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1-8.

22. Riedel, R. Handbook of ceramic hard materials / R. Riedel. – Darmstadt: Wiley-VCH, 2000. – 1020 p.

23. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей / Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов, С. А. Колесников, Ю. Н. Васильев. – Москва: МГТУ им. Баумана, 2007. – 360 с.

24. Высокотеплопроводная карбидокремниевая керамика для крупногабаритной космической оптики / П. С. Гринчук, Х. Абухимд, А. В. Акулич [и др.] // Доклады Национальной Академии Наук Беларуси. – 2019. – Т. 63. – № 2. – С. 223-234.

25. Патент № 492767 Соединенные Штаты Америки, МПК C01B32/956. Production of artificial crystalline carbonaceous materials : № 432482 : заявл. 10.05.1892 : опубл. 28.02.1893 / Acheson E. G. – 4 с. : 1 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/US492767A/en?q=us492767> (дата обращения: 19.02.2026).

26. Патент № 650235 Соединенные Штаты Америки, МПК H01B1/04. Carborundum article : № 726472 : заявл. 07.08.1899 : опубл. 22.05.1900 / Fitzgerald F.A.J. – 1 с. ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/US650235A/en?q=us650235> (дата обращения: 19.02.2026).

27. Патент № 2964823 Соединенные Штаты Америки, МПК C04B35/573. Process of making recrystallized silicon carbide articles : № 690435 : заявл. 16.10.1957 : опубл. 20.12.1960 / Fredriksson J.L. – 5 с. : 2 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/US2964823A/en?q=us2964823> (дата обращения: 19.02.2026).

28. Патент № 0885858 Европейское Патентное Ведомство, МПК C04B35/573. Recrystallized silicon carbide sintered material and manufacturing method thereof : № 98111040 : заявл. 16.06.1998; опублик. 23.12.1998 / Hanzawa S., Komiyama T., Aihara Y. – 7 с. : ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0885858A2/en?q=0885858> (дата обращения: 19.02.2026).
29. Гаршин, А. П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении 2-е изд., испр. и доп. Учебник для академического бакалавриата / А. П. Гаршин. – Москва : Юрайт, 2016. – 297 с.
30. Effect of SiO₂ content on the microstructure and consolidation mechanism of recrystallized silicon carbide / W. Guo, H. Xiao, H. Lei [et al.] // Journal of Ceramic Processing Research. – 2011. – Vol. 12. – Iss. 6. – P. 682-687.
31. Novel process for recrystallized silicon carbide through β - α phase transformation / H.-W. Sung, G.-W. Lee, E.-S. Yun, D. J. Kim // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – Iss. 14. – P. 21920-21924.
32. Kim, Y. Fine-grained silicon carbide ceramics with oxynitride glass / Y. Kim, M. Mitomo // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82. – Iss. 10. – P. 2731-2736.
33. Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics—A material with exceptional mechanical properties / P. Šajgalík, J. Sedláček, Z. Lenčěš, J. Dusza, H.-T. Lin // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, Iss. 6. – P. 1333-1341.
34. Патент № 3853566 Соединенные Штаты Америки, МПК C04B35/575. Hot pressed silicon carbide : № 317426; заявл. 21.12.1972 : опублик. 10.12.1974 / Prochazka S. – 4 с. : ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/US3853566A/en?q=US3853566> (дата обращения: 19.02.2026).
35. Mechanical and thermal properties of silicon carbide ceramics with yttria–scandia–magnesia / Y.-H. Kim, Y.-W. Kim, K.-Y. Lim, S.-J. Lee // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39. – Iss. 2-3. – P. 144-149.
36. Heat-resistant silicon carbide with aluminum nitride and scandium oxide / Y.-W. Kim, S.-H. Lee, T. Nishimura, M. Mitomo // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 4701-4708.

37. Microstructure and properties of hot pressing sintered SiC/Y₃Al₅O₁₂ composite ceramics for dry gas seals / C. Zou, Y. Ou, W. Zhou [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Iss. 5. – P. 1182.
38. Effect of initial α -phase content on microstructure and mechanical properties of sintered silicon carbide / Y. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, J. Lee // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81. – Iss. 12. – P. 3136-3140.
39. Magnani, G. Flexural strength and toughness of liquid phase sintered silicon carbide / G. Magnani, G. L. Minocari, L. Pilotti // *Ceramics International*. – 2000. – Vol. 26. – Iss. 5. – P. 495-500.
40. Cho, T.-Y. Thermal, electrical, and mechanical properties of pressureless sintered silicon carbide ceramics with yttria-scandia-aluminum nitride / T.-Y. Cho, Y.-W. Kim, K. J. Kim // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – Iss. 11. – P. 2659-2665.
41. Kim, H.-M. Low temperature pressureless sintering of silicon carbide ceramics with alumina–yttria–magnesia–calcia / H.-M. Kim, Y.-W. Kim // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2019. – Vol. 127. – Iss. 4. – P. 207-214.
42. Seo, Y.-K. Process-tolerant pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina-yttria-calcia-strontia / Y.-K. Seo, J.-H. Eom, Y.-W. Kim // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – Iss. 2. – P. 445-452.
43. Eom, J. Mechanical and thermal properties of pressureless sintered silicon carbide ceramics with alumina–yttria–calcia / J. Eom, Y. Seo, Y. Kim // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 99. – Iss. 5. – P. 1735-1741.
44. Biswas, K. Gas pressure sintering of SiC sintered with rare-earth-(III)-oxides and their mechanical properties / K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger // *Ceramics International*. – 2005. – Vol. 31. – Iss. 5. – P. 703-711.
45. Патент № 3275722 Соединенные Штаты Америки, МПК C04B35/573. Production of dense bodies of silicon carbide : № 825666 : заявл. 08.07.1959 : опубл. 27.09.1966 / Popper P. – 1 с. : ил. // *Google Patents*. URL: <https://patents.google.com/patent/US3275722A/en?q=us3275722> (дата обращения: 19.02.2026).

46. Патент № 3205043 Соединенные Штаты Америки, МПК C04B35/573. Cold molded dense silicon carbide articles and method of making the same : № 185033 : заявл. 04.04.1962 : опубл. 07.09.1965 / Taylor К.М. – 4 с. : 1 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/US3205043A/en?q=US3205043> (дата обращения: 19.02.2026).
47. Костиков, В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – Москва: Интермет инжиниринг, 2003. – 560 с.
48. Structure evolution and properties modification for reaction-bonded silicon carbide / W. Li, G. Zhang, C. Cui [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Iss. 24. – P. 8721.
49. Самойлов, В. М. Получение и исследование карбидокремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния В. М. Самойлов, И. А. Породзинский // Перспективные материалы – 2014. – № 3.– С. 67-71.
50. Sung, H.-W. Joining of reaction bonded silicon carbide using self-infiltration of residual Si present in the RBSC / H.-W. Sung, Y.-H. Kim, D. J. Kim // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – Iss. 18. – P. 28800-28805.
51. Influence of carbon source on microstructural and mechanical properties of high-performance reaction-bonded silicon carbide / Y. Zhou, W. Sha, Y. Liu [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15. – Iss. 15. – P. 5250.
52. Ильющенко, А.Ф. Сложнопрофильные элементы аэрокосмической техники из реакционноспеченной карбидокремниевой керамики / А.Ф. Ильющенко, Л.Н. Дьячкова, В.А. Осипов // Доклады Национальной Академии Наук Беларуси. – 2020. – Т. 64. – №. 6. – С. 730-738.
53. Advanced technology for fabrication of reaction-bonded SiC with controlled composition and properties / P. S. Grinchuk, M. V. Kiyashko, H. M. Abuhimd [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – Iss. 12. – P. 5813-5824.
54. Влияние дисперсного состава SiC на физико-механические свойства реакционно-спеченного карбида кремния / С. Н. Перевислов, М. В. Томкович,

- М. А. Марков [и др.] // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2020. – № 6. – С. 61-68.
55. Тарабанов, А. С. Силицированный графит / А. С. Тарабанов, В. И. Костиков. – Металлургия. – Москва, 1977. – 208 с.
56. Сафина, Г. Ф. Исследование пористой структуры графита для силицирования / Г. Ф. Сафина, Н. П. Нонишнева, Б. Ш. Дыскина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10. – № 4. – С. 5-11.
57. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами / О. Ю. Сорокин, И. А. Бубненко, Ю. И. Кошелев, Т. В. Орехов // Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – № 6. – С. 12-16.
58. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / J. C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle, C. E. Feeser // Journal of Materials Research. – 2008. – Vol. 23. – Iss. 5. – P. 1237-1248.
59. Wang, Y. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / Y. Wang, S. Tan, D. Jiang // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – Iss. 8-9. – P. 1833-1839.
60. Wang, Y. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y. Wang, S. Tan, D. Jiang // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30. – Iss. 3. – P. 435-439.
61. Preparation of siliconized graphite by liquid silicon infiltration of porous carbon materials / Y. Y. Zhao, W. M. Wang, H. Y. Xia, J. P. Wang // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 922. – P. 55-61.
62. Шикунев, С. Л. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / С. Л. Шикунев, В. Н. Курлов // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – № 12. – С. 1871.
63. Шикунев, С. Л. Новые подходы к получению высокотемпературных карбидокремниевых керамических материалов и изделий из них: специальность 01.04.07: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / С. Л. Шикунев ; Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки

Институт Физики Твёрдого Тела Российской Академии Наук. – Черногловка, 2020. – 130 с.

64. SiC / SSiC – Карбид кремния [Электронный ресурс] // ShaftSeal Торцевые уплотнения: [сайт]. [2026]. URL: <https://shaft-seal.ru/sic> (дата обращения: 18.02.2026).
65. Enhancement of tribological properties in siliconized graphite via hierarchically hybrid SiC/C composite / Z. Li, Z. Zhu, X. Yu [et al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2021. – Vol. 31. – Iss. 2. – P. 255-263
66. Silit® SK Reaction Bonded SiC [Электронный ресурс] // Saint-Gobain. Performance Ceramics & Refractories: [сайт]. URL: <https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com/materials/silit-sk-reaction-bonded-sic> (дата обращения: 18.02.2026).
67. A hybrid graphite powder PFC@G for reserving higher carbon content of self-lubrication graphite/SiC composites by RMI / R. Xue, J. Wang, Y. Chen [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2023. – Vol. 106. – Iss. 10. – P. 6317-6329.
68. Microstructure and mechanical properties of porous SiC ceramics by carbothermal reduction and subsequent recrystallization sintering / J.-F. Zhang, X.-N. Zhou, Q. Zhi [et al.] // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2020. – Vol. 8. – Iss. 2. – P. 255-264.
69. Перевислов, С. Н. Жидкофазноспеченный карбид кремния: спекание, структура, механические свойства / С. Н. Перевислов, Д. Д. Несмелов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 4-5. – С. 3-13.
70. William, D. C. Materials science and engineering an introduction / D. C. William, G. R. David. – New Jersey: Wiley, 2009. – 992 p.
71. High-temperature strength of a thermally conductive silicon carbide ceramic sintered with yttria and scandia / Y.-K. Seo, Y.-W. Kim, T. Nishimura, W.-S. Seo // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36. – Iss. 15. – P. 3755-3760.

72. Swab, J. J. Anisotropy in the compression strength of hot-pressed ceramics / J. J. Swab, J. J. Pittari, C. S. Meredith // *Journal of Materials Science*. – 2023. – Vol. 58. – Iss. 40. – P. 15603-15616.
73. Карбид кремния реакционноспеченный [Электронный ресурс] // Вириал. Техническая керамика. Твердые сплавы. Композиционные материалы: [сайт]. [2026]. URL: <http://www.virial.ru/materials/473> (дата обращения: 18.02.2026).
74. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. – Москва: Металлургия, 1976. – 560 с.
75. Steen, M. Potential of SiC as a heat exchanger material in combined cycle plant / M. Steen, L. Ranzani // *Ceramics International*. – 2000. – Vol. 26. – Iss. 8. – P. 849-854.
76. Перевислов, С. Н. Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения: специальность 05.17.11: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. / С. Н. Перевислов. – Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Профессионального Образования «Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет). – Санкт-Петербург, 2017. – 346 с.
77. Effect of heating rate on the shrinkage and microstructure of liquid phase sintered SiC ceramics / S. Ribeiro, L. A. Gênova, G. C. Ribeiro [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – Iss. 15. – P. 17398-17404.
78. Wiśniewski, P. Evaluating silicon carbide-based slurries and molds for the manufacture of aircraft turbine components by the investment casting / P. Wiśniewski // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 6. – P. 433.
79. Fabrication of silicon carbide ceramics by combination of slip casting and spark plasma sintering / S. Esteki, R. Saeidi, G. Dini, M. Milani // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 297. – P. 127418.
80. Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M. G. Frolova, A. V. Leonov, Yu. F. Kargin [et al.] // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 675-678.

81. Gubernat, A. SiC products formed by slip casting method / A. Gubernat, Ł. Zych, W. Wierzba // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2015. – Vol. 12. – Iss. 5. – P. 957-966.
82. Ashby, M.F. *Engineering materials 1: an introduction to properties, applications, and design*. Engineering materials M. F. Ashby, D. R. H. Jones. – Boston: Butterworth-Heinemann, 2012. – 472 p.
83. Lampman, S.R. *ASM Handbook, Volume 19: Fatigue and Fracture* / S.R. Lampman. – Materials Park: ASM International, 1996. – 1057 p.
84. Влияние содержания волокон SiC в карбидокремниевом материале на его механические свойства / С. Н. Перевислов, Т. Л. Апухтина, А. С. Лысенков [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2022. – Т. 48. – № 1. – С. 75-84.
85. Chawla, K. K. *Ceramic Matrix Composites* / K. K. Chawla. – Boston: Springer, 2003. – 441 p.
86. Kim, K. J. Influence of Y₂O₃ addition on electrical properties of β-SiC ceramics sintered in nitrogen atmosphere / K. J. Kim, K.-Y. Lim, Y.-W. Kim // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – Iss. 16. – P. 4401-4406.
87. High electrical resistivity of spark plasma sintered SiC ceramics with Al₂O₃ and Er₂O₃ as sintering additives / H. Liang, X. Yao, H. Deng [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – Iss. 1. – P. 399-403.
88. Synthesis and characterization of Al₂O₃/SiC composite ceramics via carbothermal reduction of aluminosilicate precursor for solar sensible thermal storage / X. Xu, X. Lao, J. Wu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 662. – P. 126-137.
89. Houjou, K. Crack-healing behaviour of ZrO₂ /SiC composite ceramics / K. Houjou, K. Ando, K. Takahashi // *International Journal of Structural Integrity*. – 2010. – Vol. 1. – Iss. 1. – P. 73-84.
90. Гаршин, А. П. Керамический композиционный материал на основе карбида кремния и корунда с корундовой матрицей / А. П. Гаршин, В. М. Шумячер, О. И. Пушкарёв // *Новые огнеупоры*. – 2014. – Т. 1. – С. 31-34.

91. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon / S. Aroati, M. Cafri, H. Dilman [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31. – Iss. 5. – P. 841-845.
92. Cramer, C. L. Hardness measurements and interface behavior of SiC-B₄C-Si multiple phase particulate composites made with melt infiltration and additive manufacturing / C. L. Cramer, E. Cakmak, K. A. Unocic // Journal of Composites Science. – 2023. – Vol. 7. – Iss. 4. – P. 172.
93. Fabrication and properties of SiC_{nw}-reinforced SiC composites by reactive melt infiltration with BN and PyC interface / M. Zhu, D. Liu, J. Yang [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2022. – Vol. 19. – Iss. 6. – P. 3213-3222.
94. Перевислов, С. Н. Механические свойства реакционно-спеченного карбида кремния, армированного карбидокремниевыми волокнами / С. Н. Перевислов, Л. Е. Афанасьева, Н. И. Бакланова // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 4. – С. 446-451.
95. Fabrication, microstructural, and mechanical behavior of SiC composite with insitu formation of BN and Si₃N₄ / A. Singh, V. K. Singh, R. K. Chaturvedi [et al.] // Silicon. – 2023. – Vol. 15. – Iss. 12. – P. 5271-5281.
96. Effects of hBN and Y₂O₃ addition on mechanical and tribological behavior of SiC ceramic matrix composites prepared by spark plasma sintering / D. Kumar, S. K. Rajak, R. Seetharam, H. Singh // Silicon. – 2023. – Vol. 15. – Iss. 5. – P. 2297-2311.
97. Oxidation of HfB₂-SiC ceramics under static and dynamic conditions / A. Yu. Potanin, A. N. Astapov, Yu. S. Pogozhev [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – Iss. 16. – P. 34-47.
98. Zirconium-diboride silicon-carbide composites: A review / T. G. Aguirre, B. W. Lamm, C. L. Cramer, D. J. Mitchell // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – Zirconium-diboride silicon-carbide composites. – Iss. 6. – P. 7344-7361.
99. Monteverde, F. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂+30vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering / F. Monteverde, C. Melandri,

S. Guicciardi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 100. – Iss. 2-3. – P. 513-519.

100. Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB_2 -SiC ceramics / J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27. – Iss. 7. – P. 2729-2736.

101. Mashhadi, M. Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB_2 -SiC composites: effect of SiC content and particle size / M. Mashhadi, H. Khaksari, S. Safi // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2015. – Vol. 4. – Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB_2 -SiC composites. – Iss. 4. – P. 416-422.

102. Reaction-bond composite synthesis of SiC-TiB₂ by spark plasma sintering/field-assisted sintering technology (SPS/FAST) / C. L. Cramer, J. W. McMurray, M. J. Lance, R. A. Lowden // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – Iss. 4. – P. 988-995.

103. Effect of different carbon and silicon source for the preparation of ZrB_2 -SiC composite powder: A comparative study / J. Kumari, M. Tiwari, A. Singh [et al.] // *Silicon*. – 2023. – Vol. 15. – Iss. 16. – P. 6833-6841.

104. Microstructure and densification of ZrB_2 -SiC composites prepared by spark plasma sintering / I. Akin, M. Hotta, F. C. Sahin [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – Iss. 11. – P. 2379-2385.

105. Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе HfB_2 -SiC / Ю. С. Погожев, А. Ю. Потанин, С. И. Рупасов [и др.] // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2020. – №. 2. – С. 41-54.

106. Manufacturing ZrB_2 -SiC-TaC composite: Potential application for aircraft wing assessed by frequency analysis through finite element model / B. Mohammadzadeh, S. Jung, T. H. Lee [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – Iss. 10. – P. 2213.

107. Performance of plasma-sprayed $MoSi_2$ -based coating as a heating element / K. Yang, Y.-Z. Zhou, M. Liu [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – Iss. 16. – P. 25430-25439.

108. A study of pest oxidation in polycrystalline MoSi_2 / C. G. McKamey, P. F. Tortorelli, J. H. DeVan, C. A. Carmichael // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – Iss. 10. – P. 2747-2755.
109. Meschter, P. J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide / P. J. Meschter // *Metallurgical Transactions A*. – 1992. – Vol. 23. – Iss. 6. – P. 1763-1772.
110. Chou, T. C. Mechanism of MoSi_2 pest during low temperature oxidation / T. C. Chou, T. G. Nieh // *Journal of Materials Research*. – 1993. – Vol. 8. – Iss. 1. – P. 214-226.
111. Sharif, A. A. High-temperature oxidation of MoSi_2 / A. A. Sharif // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45. – Iss. 4. – P. 865-870.
112. SiC/ MoSi_2 -SiC-Si oxidation protective coatings for HTR graphite spheres with residual Si optimized / X. Wei, H. Yang, H. Zhao [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – Iss. 9. – P. 3203.
113. Meschter, P. J. Silicide-matrix materials for high-temperature applications / P. J. Meschter, D. S. Schwartz // *JOM*. – 1989. – Vol. 41. – Iss. 11. – P. 52-55.
114. Vasudévan, A. K. A comparative overview of molybdenum disilicide composites / A. K. Vasudévan, J. J. Petrovic // *Materials Science and Engineering: A*. – 1992. – Vol. 155. – Iss. 1-2. – P. 1-17.
115. Dusza, J. Fracture and mechanical properties of MoSi_2 and $\text{MoSi}_2 + \text{SiC}$ / J. Dusza, K. Kromp // *Key Engineering Materials*. – 2003. – Vols. 251-252. – P. 13-18.
116. Influence of MoSi_2 content on the microstructure and properties of MoSi_2 -RSiC composites / P. Gao, X. Zhang, S. Huang [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 54. – P. 13-19.
117. Microstructure, sintering behavior and mechanical properties of SiC/ MoSi_2 composites by spark plasma sintering / X. Han, Y. Wang, X. Xiong [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2018. – Vol. 28. – Iss. 5. – P. 957-965.

118. Aikin, R. M. On the ductile-to-brittle transition temperature in MoSi_2 / R. M. Aikin // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 26. – Iss. 7. – P. 1025-1030.
119. Petrovic, J. J. Key developments in high temperature structural silicides / J. J. Petrovic, A. K. Vasudevan // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Vol. 261. – Iss. 1-2. – P. 1-5.
120. Nie, X. W. Fracture toughness of $\text{ZrO}_2\text{-SiC/MoSi}_2$ composite ceramics prepared by powder metallurgy / X. W. Nie, Q. Lu // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 14. – P. 19700-19708.
121. Singh, M. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms / M. Singh, D. R. Behrendt // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – Vol. 194. – Iss. 2. – P. 193-200.
122. Гнесин, Б. А. Возможности управления связностью карбида кремния в композиционных материалах карбид кремния - силициды молибдена / Б. А. Гнесин // *Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн.* – 2014. – Т. 12. – С. 128-136.
123. Сорокин, О. Ю. Высокотемпературные композиционные материалы с многослойной структурой (обзор) / О. Ю. Сорокин, Б. Ю. Кузнецов, Ю. В. Лунегова, В. С. Ерасов // *Труды ВИАМ* – 2020. – Т. 88. – № 4-5. - С. 42-53.
124. Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics: A review / L. Cheng, M. Sun, F. Ye [et al.] // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2018. – Vol. 1. – Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics. – Iss. 3. – P. 126-141.
125. The fabrication and mechanical properties of bionic laminated $\text{ZrB}_2\text{-SiC/BN}$ ceramic prepared by tape casting and hot pressing / C. Wei, X. Zhang, P. Hu [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65. – Iss. 9. – P. 791-794.
126. Clegg, W. J. The fabrication and failure of laminar ceramic composites / W. J. Clegg // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 40. – Iss. 11. – P. 3085-3093.

127. She, J. Multilayer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ceramics with improved mechanical behavior / J. She, T. Inoue, K. Ueno // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 20. – Iss. 11. – P. 1771-1775.
128. MoSi_2 composites for high temperature structural applications / Y. Uzunonut, S. C. Uzgur, S. F. Diltemiz [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 214. – P. 103-107.
129. Microstructure and mechanical properties of continuous ceramic SiC and shape memory alloy NiTi hybrid fibers reinforced Ti-Al metal-intermetallic laminated composite / Y. Han, F. Jiang, C. Lin [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 729. – P. 1145-1155.
130. Слоистые композиционные материалы Ti/Ta/Hf/керамика для экстремальных условий эксплуатации / О. К. Камынина, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, Д. В. Прохоров // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2023. – № 9. – С. 44-51.
131. Слоистый композиционный материал ниобий–металлокерамика / О. К. Камынина, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2024. – № 4. – С. 81-89.
132. Strong and tough ZrB_2 materials using a heterogeneous ceramic–metal layered architecture / Y. Bai, Y. Ma, M. Sun [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102. – Iss. 9. – P. 5013-5019.
133. Амбарцумян, Р. С. Тугоплавкие материалы в машиностроении / Р. С. Амбарцумян, В. Н. Бабич, Д. С. Балковец. – Москва: Машиностроение, 1967. – 392 с.
134. Huang, N. C. Debonding and fiber pull-out in reinforced composites / N. C. Huang, X. Y. Liu // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. – 1994. – Vol. 21. – Iss. 3. – P. 157-176.
135. Mileiko, S. Metal and ceramic based composites: Composite materials series / S. Mileiko. – Amsterdam: Elsevier, 1997. – 691 p.
136. Launey, M. E. On the fracture toughness of advanced materials / M. E. Launey, R.O. Ritchie // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – Iss. 20. – P. 2103-2110.

137. Mallick, P. K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design. Fiber-reinforced composites / P. K. Mallick. – 3. ed. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 619 p.
138. Yang, B. The properties of C_f/SiC composites prepared from different precursors / B. Yang, X. Zhou, J. Yu // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – Iss. 3. – P. 4207-4213.
139. Naslain, R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview / R. Naslain // *Composites Science and Technology*. – 2004. – Vol. 64. – Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors. – Iss. 2. – P. 155-170.
140. Insight into microstructural architectures contributing to the tensile strength of continuous W-core SiC fiber / Y. Zhang, M. Wen, G. X. Sun [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – Iss. 15. – P. 5147-5161.
141. Microstructure and mechanical property of high growth rate SiC via continuous hot-wire CVD / S. Liu, Y. Yang, X. Luo [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102. – Iss. 9. – P. 5656-5667.
142. Properties of drawn W wire used as high performance fibre in tungsten fibre-reinforced tungsten composite / J. Riesch, J. Almanstötter, J. W. Coenen [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 139. – P. 012043.
143. Tensile behaviour of drawn tungsten wire used in tungsten fibre-reinforced tungsten composites / J. Riesch, A. Feichtmayer, M. Fuhr [et al.] // *Physica Scripta*. – 2017. – Vol. T170. – P. 014032.
144. Luo, Z. Mechanical properties of SiC/SiC composites by PIP process with a new precursor at elevated temperature / Z. Luo, X. Zhou, J. Yu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 607. – P. 155-161.
145. Microstructural evolution and mechanical behaviors of $C_f/C_m-SiC-(Zr_xHf_{1-x})C$ composites with different carbon matrices / Z. Liu, Y. Wang, X. Xiong [et al.] // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Vol. 8. – Iss. 8. – P. 303.

146. Localized mechanical property assessment of SiC/SiC composite materials / D. Frazer, M. D. Abad, D. Krumwiede [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2015. – Vol. 70. – P. 93-101.
147. Combination of PIP and LSI processes for SiC/SiC ceramic matrix composites / F. Süß, T. Schneider, M. Frieß [et al.] // *Open Ceramics*. – 2021. – Vol. 5. – P. 100056.
148. Influence of CVI process time on the C-ring strength of hybrid SiC_f/SiC composites fabricated by CVI–LSI / J. Han, D. Kim, S. Kim [et al.] // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 60. – Iss. 2. – P. 261-271.
149. Mechanical properties of SiC_f/SiC composites with h-BN interphase formed by the electrophoretic deposition method / K. Yoshida, M. Kasakura, A. Gubarevich, M. Kotani // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2024. – Vol. 21. – Iss. 4. – P. 2730-2737.
150. Effects of CVI SiC amount and deposition rates on properties of SiC_f/SiC composites fabricated by hybrid chemical vapor infiltration (CVI) and precursor infiltration and pyrolysis (PIP) routes / R. Liu, F. Wang, J. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 19. – P. 26971-26977.
151. Yang, L. Enhanced microwave-absorbing property of precursor infiltration and pyrolysis derived SiC_f/SiC composites at X band: Role of carbon-rich interphase / L. Yang, H. Liu, M. Zu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – Iss. 8. – P. 3402-3413.
152. Improvement of the mechanical and thermophysical properties of C/SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration / X. Fan, X. Yin, X. Cao [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2015. – Vol. 115. – P. 21-27.
153. Effects of preformed composition and pore size on microstructure and properties of SiC_f/SiC composites via reactive melt infiltration / H. Nie, P. Si, Q. Ren [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Iss. 23. – P. 5765.
154. Микроструктура и механические свойства композитов C/(ZrB₂–SiC), полученных из керамических лент / А. В. Уткин, В. Э. Прокип, Д. А. Банных [и др.] // *Неорганические Материалы*. – 2022. – Т. 58. – № 2. – С. 192-199.

155. Microstructure and physical properties of SiC_f/SiC composites fabricated by the CVI/LSI/PIP hybrid process / Y.-S. Jeong, M.-H. Jang, J.-W. Kim [et al.] // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2024. – Vol. 61. – Iss. 1. – P. 161-169.
156. Kazmin, V. I. Strength of ceramic matrix-metal fibre composites / V. I. Kazmin, S. T. Mileiko, V. V. Tvardovsky // Composites Science and Technology. – 1990. – Vol. 38. – Iss. 1. – P. 69-84.
157. Techno-economic analysis of ceramic matrix composites integration in remaining useful life aircraft engine hot section components / G. Karadimas, A. Ioannou, A. Kolios, K. Salonitis // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2024. – Vol. 135. – Iss. 9. – P. 4189-4203.
158. Riesch, J. Tungsten Wire—From Lamp Filaments to Reinforcement Fibers for Composites in Fusion Reactors / J. Riesch, M. Fuhr, J. Almanstötter // Advanced Engineering Materials. – 2024. – Vol. 26. – P. 2400951.
159. Ruys, A. J. Metal-reinforced ceramics: Elsevier series on advanced ceramic materials / A. J. Ruys. – Amsterdam: Woodhead Publishing, 2021. – 405 p.
160. Ершов, А. Е. Метод расчёта фазового состава SiC-Si-C-материалов, получаемых силицированием углеродных матриц / А. Е. Ершов, С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – № 6. – С. 888-895.
161. Патент № 2788686 Российская Федерация, МПК С04В 35/573, С04В 35/65, С04В 35/532. Композиция для высокотемпературной керамики и способ получения высокотемпературной керамики на основе карбида кремния и силицида молибдена : № 2021132723 : заявл. 08.11.2021 : опубл. 24.01.2023 / Каледин А.В., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 10 с. : 3 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2788686C1/ru?q=RU+2788686> (дата обращения: 19.02.2026).
162. Novel method for deposition of gas-tight SiC coatings / S. Shikunov, A. Kaledin, I. Shikunova [et al.] // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – Iss. 2. – P. 354

163. Патент № 2828381 Российская Федерация, МПК C04B 35/577, C04B 35/573, C04B 35/80, C22C 49/10. Способ получения композитного материала с многокомпонентными силицидами : № 2023134153 : заявл. 20.12.2023 : опубл. 10.10.2024 / Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Когтенкова О.А., Курлов В.Н., Шикунова И.А., Каледин А.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 7 с. : 2 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2828381C1/en?q=RU+2828381> (дата обращения: 19.02.2026).
164. Патент № 2818920 Российская Федерация, МПК B22F 7/02, C04B 35/565. Высокотемпературный реакционносвязанный слоистый композит на основе SiC керамики, тугоплавкого металла и его силицидов и способ его получения : № 2818920 : заявл. 06.06.2023 : опубл. 05.02.2024 / Каледин А.В., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 9 с. : 4 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2818920C1/ru?q=RU2818920> (дата обращения: 19.02.2026).
165. Fabrication of layered SiC/C/Si/MeSi₂/Me ceramic–metal composites via liquid silicon infiltration of metal–carbon matrices / A. Kaledin, S. Shikunov, J. Zubareva [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Iss. 3. – P. 650.
166. Шикунов, С.Л. Керамический композит на основе карбида кремния, армированного молибденовой проволокой / С.Л. Шикунов, А.В. Каледин, Ю.Н. Зубарева, Д.Г. Меликянц, В.Н. Курлов // *Журнал технической физики*. – 2026. – Т.96, №2. – С. 288–295.
167. SiC-based composite material reinforced with molybdenum wire / A. Kaledin, S. Shikunov, K. Komarov [et al.] // *Metals*. – 2023. – Vol. 13. – Iss. 2. – P. 313.
168. Патент № 2819997 Российская Федерация, МПК C04B 35/577, C04B 35/573, C04B 35/80. Высокотемпературный реакционно-связанный композиционный материал на основе карбидокремниевой керамики, проволоки

молибдена и его силицидов и способ его получения : № 2023119312 : заявл. 20.07.2023 : опубл. 28.05.2024 / Каледин А.В., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Курлов В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). – 9 с. : 3 ил. // Google Patents. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2819997C1/ru?q=RU+2819997> (дата обращения: 19.02.2026).

169. Kochmańska, A. E. Formation of silicide and silicide-aluminide coatings on molybdenum alloy during slurry cementation process: Influence of slurry volume / A. E. Kochmańska, A. Jarlaczyńska, J. Baranowska // *Materials*. – 2021. – Vol. 14– Iss. 22. – P. 6940.

170. Study on reaction and diffusion in the Mo–Si system by ZrO₂ marker experiments / J.-Y. Byun, J.-K. Yoon, G.-H. Kim [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2002. – Vol. 46. – Iss. 7. – P. 537-542.

171. Tortorici, P. C. Growth of silicides and interdiffusion in the Mo-Si system / P. C. Tortorici, M. A. Dayananda // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1999. – Vol. 30. – Iss. 3. – P. 545-550.

172. Prasad, S. Growth mechanism of phases by interdiffusion and atomic mechanism of diffusion in the molybdenum–silicon system / S. Prasad, A. Paul // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – Iss. 8. – P. 1191-1200.

173. Wagner, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems / C. Wagner // *Acta Metallurgica*. – 1969. – Vol. 17. – Iss. 2. – P. 99-107.

174. Biasetto, L. Emissivity measurements of opaque gray bodies up to 2000 °C by a dual-frequency pyrometer / L. Biasetto, M. Manzolaro, A. Andrighetto // *The European Physical Journal A*. – 2008. – Vol. 38. – Iss. 2. – P. 167-171.

175. Jones, J. M. A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures / J. M. Jones, P. E. Mason, A. Williams // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92. – Iss. 3. – P. 523-534.

176. A new numerical method and modified apparatus for the simultaneous evaluation of thermo-physical properties above 1500 K: A case study on isostatically pressed graphite / T. Pavlov, L. Vlahovic, D. Staicu [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 652. – P. 39-52.
177. Chai, P. Experimental determination of the emissivity of nuclear graphite at high temperature conditions / P. Chai, Y. Wu, K. Okamoto // *Mechanical Engineering Letters*. – 2020. – Vol. 6. – P. 20-00204_1-20-0024_7.
178. Ross, M. Validation of high temperature radiative heat transfer models in hollow graphite coupons / M. Ross, R. Mathershaw, D. Payne // *AIAA SCITECH 2025 Forum*. / American Institute of Aeronautics and Astronautics. Orlando, FL: AIAA 2025.
179. Influence of pre-existing defects on thermal transport in nuclear graphite / L. Warner, G. Liu, N. M. Wonderling [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2025. – Vol. 40. – Iss.13. – P. 1931-1941.
180. Comparison on microstructure and infrared emissivity properties of 3D needled composites / F. Wang, L. Cheng, X. Fan [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2015. – Vol. 12. – Iss. 4. – P. 846-850.
181. Balat-Pichelin, M. Total hemispherical emissivity of sintered SiC up to 1850 K in high vacuum and in air at different pressures / M. Balat-Pichelin, A. Bousquet // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – Iss. 10. – P. 3447-3456.
182. Bergman, T. L. Fundamentals of heat and mass transfer / T. L. Bergman, A. S. Lavine – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2017. – 1046 p.
183. Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: A tutorial and collection of data. Thermophysical properties of materials for nuclear engineering. – Lanham: International Atomic Energy Agency, 2009.
184. Neumann, W. Determination of the thermal conductivity of graphite and high-temperature alloys by the laser-flash method / W. Neumann, K. Wallisch // *Measurement*. – 1983. – Vol. 1. – Iss. 4. – P. 204-208.
185. Ashworth, T. Thermal conductivity / T. Ashworth, D. R. Smith – Boston, MA: Springer US, 1985. – 764 p.

186. Munro, R. G. Material properties of a sintered α -SiC / R. G. Munro // J. Phys. Chem. Ref. Data. – Т. 26. – Iss. 5. – P. 1195-1203.
187. Key Properties of Silicon Carbide [Электронный ресурс] // Great Ceramics: [сайт]. [2026]. URL: <https://great-ceramic.com/silicon-carbide/#Properties> (дата обращения: 18.02.2026).
188. Mills, K. C. Thermophysical Properties of Silicon / K. C. Mills, L. Courtney // ISIJ International. – 2000. – Vol. 40. – P. S130-S138.
189. . NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс] // NIST Chemistry WebBook: [сайт]. [2026]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (дата обращения: 18.02.2026).
190. Mills, K. C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys / K. C. Mills. – Cambridge: Woodhead, 2002. – 244 p.
191. Дульнев, Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. – Ленинград: Энергия, 1974. – 264 с.
192. Дульнев, Г. Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г. Н. Дульнев, В. В. Новиков. – Ленинград: Энергоатомиздат Ленинградское отделение, 1991. – 248 с.
193. Бодряков, В. Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: Молибден / В. Ю. Бодряков // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52. – №. 6. – С. 840-845.
194. Touloukian, Y. S. Specific heat, metallic elements and alloys / Y. S. Touloukian, E. H. Vuco. – New York: Springer, 1970. – 782 p.
195. Lindemann A. Measurement of the thermophysical properties of pure molybdenum [Электронный ресурс] // NETZSCH. Proven Excellence: [сайт]. [2026]. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/application-literature/measurement-of-the-thermophysical-properties-of-pure-molybdenum> (дата обращения: 18.02.2026).

196. Influence of embedded MoSi_2 particles on the high temperature thermal conductivity of SPS produced yttria-stabilised zirconia model thermal barrier coatings / J. Kulczyk-Malecka, X. Zhang, J. Carr [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 308. – P. 31-39.
197. Bose, S. Thermal properties of MoSi_2 and SiC whisker-reinforced MoSi_2 / S. Bose, R. J. Hecht // *Journal of Materials Science*. – 1992. – Vol. 27. – Iss. 10. – P. 2749-2752.
198. Fieldhouse I. B. Measurement of Thermal Properties / I. B. Fieldhouse, J.I. Lang. – Wright Air Development Division, Directorate of Materials and Processes, Air Research and Development Command, U.S. Air Force, 1961. – 119 p.
199. A Review of Mo-Si intermetallic compounds as ultrahigh-temperature materials / L. Jiang, B. Zheng, C. Wu [et al.] // *Processes*. – 2022. – Vol. 10. – Iss. 9. – P. 1772.
200. Ito, K. Electrical and thermal properties of single crystalline Mo_5X_3 (X=Si, B, C) and related transition metal 5-3 silicides / K. Ito, T. Hayashi, H. Nakamura // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12. – Iss.4. – P. 443-450.
201. Smallman, R. E. Modern physical metallurgy / R. E. Smallman, A. H. W. Ngan. – Oxford Waltham: Elsevier, 2014. – 448 p.
202. Kutz, M. Handbook of environmental degradation of materials / M. Kutz. – Oxford: Elsevier, 2012. – 612 p.
203. Zhang, J.S. High temperature deformation and fracture of materials: Woodhead publishing in materials / J.S. Zhang. – Oxford: Woodhead publ, 2010. – 384 p.
204. Effect of Liquid-phase Siliconizing Process on Silicon Diffusion Behavior in Mo Matrix / Y.-Y. Zhang, Y.-G. Li, X.-F. Shi, Y.-H. Qi // *High Temperature Materials and Processes*. – 2014. – Vol. 33. – Iss. 5. – P. 421-426.
205. Multilayer diffusional growth in silicon–molybdenum interactions / J.-K. Yoon, J.-Y. Byun, G.-H. Kim [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 405. – Iss. 1-2. – P. 170-178.
206. Kharatyan, S. L. High-temperature silicon diffusivities in Mo_5Si_3 and W_5Si_3 phases / S. L. Kharatyan, H. A. Chatilyan, A. B. Harutyunyan // *Defect and Diffusion Forum*. – 2001. – Vols. 194-199. – P. 1557-1562.

207. Tortorici, P. C. Diffusion structures in Mo vs. Si solid-solid diffusion couples / P. C. Tortorici, M. A. Dayananda // *Scripta Materialia*. – 1998. – Vol. 38. – Iss. 12. – P. 1863-1869.
208. Chatilyan, H. A. Diffusion annealing of Mo/MoSi₂ couple and silicon diffusivity in Mo₅Si₃ layer / H. A. Chatilyan, S. L. Kharatyan, A. B. Harutyunyan // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 459. – Iss. 1-2. – P. 227-232.
209. Reaction diffusion in Mo-Si system above the melting point of silicon / G. S. Galstyan, H. A. Chatilyan, A. G. Kirakosyan [et al.] // *Defect and Diffusion Forum*. – 2005. – Vols. 237-240. – P. 873-878.