

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Научный руководитель:

КУРЛОВ Владимир Николаевич

доктор технических наук, заведующий лабораторией профилированных кристаллов ИФТТ РАН.

Научный консультант:

ШИКУНОВ Сергей Леонидович

кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории профилированных кристаллов ИФТТ РАН.

Официальные оппоненты:

ПЕРЕВИСЛОВ Сергей Николаевич

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

СОРОКИН Олег Юрьевич

кандидат технических наук, начальник сектора лаборатории «керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали» Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук.

Защита состоится «09» июня 2026 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.136.01. (Д 002.100.02) при ИФТТ РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.136.01. (Д 002.100.02),

доктор физико-математических наук



Гаврилов Сергей Сергеевич

©Каледин А.В., 2026 г.

©ИФТТ РАН, 2026 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Карбид кремния относится к материалам, обладающим уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик. Керамика на основе SiC имеет высокую твердость, износостойкость и теплопроводность при низком коэффициенте термического расширения, высокую механическую прочность (в том числе при высокой температуре до 1500 °С), 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 повышенные 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]. Поэтому 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 решения этой проблемы может быть создание керамических композиций на основе SiC и других высокотемпературных материалов, замещающих остаточный кремний. Минимизация объемной

доли кремния за счет замещения его иными фазами может повысить как стойкость материала к высоким температурам и агрессивным средам, так и 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 жидкофазного силицирования (LSI - liquid silicon infiltration), а также относительно более энерго- и трудозатратные методы CVI (chemical vapor infiltrated) и PIP (polymer impregnation and pyrolysis), 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, в особенности SiC волокна, имеют относительно высокую стоимость и производятся в ограниченных объемах, что лимитирует 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 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 MoSi₂ (далее SiC-MoSi₂) 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-MeSi₂-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 °С 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 № 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., 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).

6. 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).

7. 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).

8. Патент № 2788686 Российская Федерация, МПК C04B 35/573, C04B 35/65, C04B 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 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.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обозначены цели и задачи работы, приведено обоснование актуальности и практической значимости, а также основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен обзор литературных данных, посвященных предмету исследования. Описаны основные типы и способы получения SiC керамики, изотропных композитов на её основе, а также керамоматричных композиционных материалов со слоистой и однонаправленно армированной структурой. Приведены примеры получения керамоматричных композитов с металлическими армирующими элементами. Обоснован выбор сырья и способов получения керамоматричных композитов на основе SiC.

В главе 2 описан способ получения изотропных композиционных материалов SiC-MoSi₂ и приведены результаты исследования их свойств.

В разделе 2.1 обозначены использованные исходные сырьевые компоненты, их фракционный состав, особенности их подготовки и этапы формирования пористых металлоуглеродных заготовок, предназначенных для проведения жидкофазного силицирования. В качестве углеродной основы для получения керамических материалов использовали порошок графита марки ЭГ в двух вариантах фракционного состава (менее 50 мкм и от 50 до 100 мкм), а также углеродную сажу П 805Э; в качестве связующего – порошкообразную фенольную смолу СФПН-011Л, в качестве металлического наполнителя – порошок молибдена со средним размером фракции 50 мкм. На рисунке 1 представлена схема получения керамоматричных композитов.

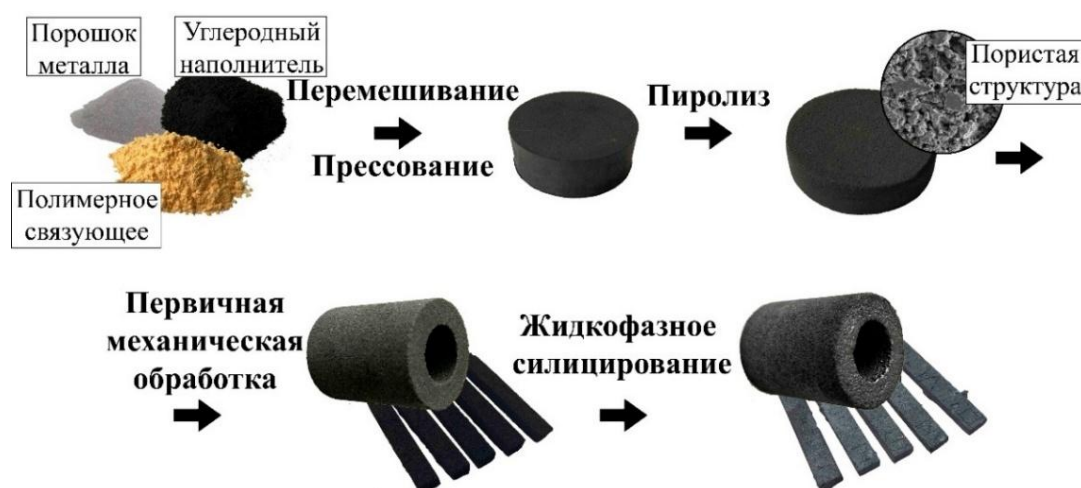


Рисунок 1 – Схема получения керамоматричных композиционных материалов на основе SiC и MoSi₂.

В разделе 2.2 приведены метод расчета состава исходной шихты для формирования металлоуглеродных заготовок и экспериментальное обоснование выбора рационального

значения массовой доли порошка металла в исходной шихте, которая составила 10 масс. % для порошка Мо. Критерием рациональности являлось отсутствие дефектов у заготовки после проведения силицирования.

Для сравнительной оценки свойств разрабатываемых композиционных материалов также изготавливали трёхфазную SiC керамику с определённым соотношением связующего и порошка графита (далее - базовая SiC керамика). Ниже приведены составы двух типов базовой SiC керамики:

Базовая SiC керамика типа 1.

- 80 масс. % порошка графита фракции менее 50 мкм;
- 20 масс. % органического связующего.

Базовая SiC керамика типа 2.

- 80 масс. % порошка графита фракции от 50 до 100 мкм;
- 20 масс. % органического связующего.

На основе базовой SiC керамики изготавливали два типа КМК SiC-MoSi₂ со следующими составами исходной шихты:

КМК SiC-MoSi₂ типа 1.

- 70 масс. % порошка графита фракции менее 50 мкм;
- 20 масс. % органического связующего;
- 10 масс. % порошка молибдена.

КМК SiC-MoSi₂ типа 2.

- 70 масс. % порошка графита фракции от 50 до 100 мкм;
- 20 масс. % органического связующего;
- 10 масс. % порошка молибдена.

Третий тип композитов SiC-MoSi₂ представлял собой реакционно-связанную композиционную керамику с добавлением порошка первичного SiC в исходную шихту, которая имела следующий состав:

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

В разделах 2.3 и 2.4 описаны процессы подготовки образцов КМК, исследования их микроструктуры, рентгенофазового анализа и механических испытаний и представлены результаты исследований. Показано, что во всех видах разрабатываемых материалов порошок

Мо в процессе силицирования полностью переходит в дисилицид в результате взаимодействия с расплавом кремния. Анализ микроструктуры (рисунок 2) показал, что MoSi_2 замещает свободный кремний в структуре конечного материала, при этом доля свободного кремния снижается до менее чем 3 об. % по сравнению с базовой SiC керамикой. Также установлено, что доля остаточного углерода в композиционном материале SiC-MoSi_2 снижается более, чем на 7 об. %, а в керамике, изготовленной на основе крупной фракции графита (от 50 до 100 мкм), увеличивается доля карбида кремния. Результаты количественной оценки объемных долей приведены в таблице 1.

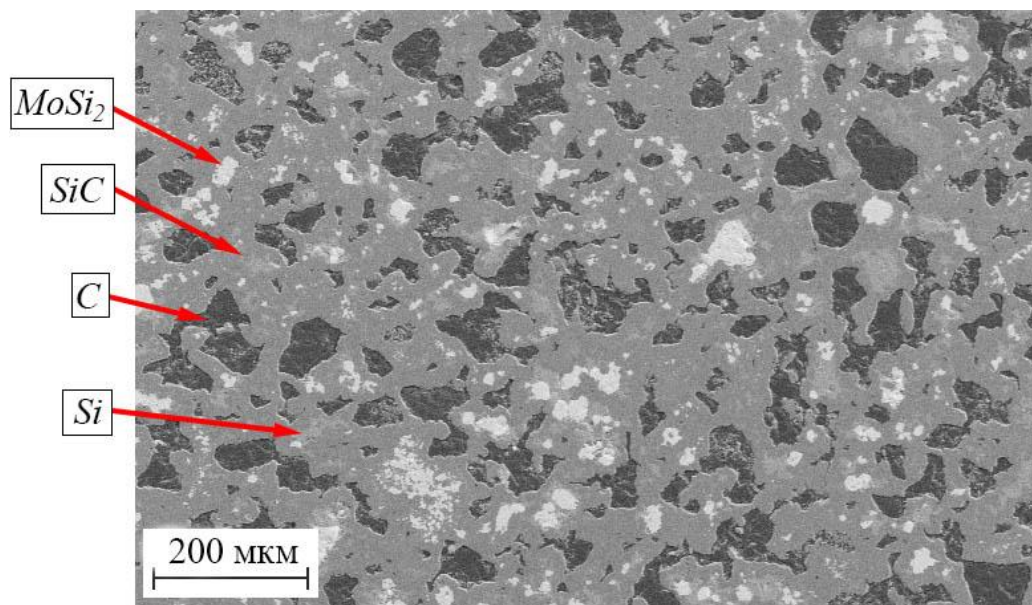


Рисунок 2 – Микроструктура КМК SiC-MoSi_2 .

Таблица 1 – Средние значения объемных долей фаз в базовой SiC керамике и в полученных на её основе композиционных материалах SiC-MoSi_2 В объемных процентах

Тип керамики	C	Si	SiC	MoSi ₂
Базовая SiC керамика (графит 50 мкм)	$17,8 \pm 1,3$	$10,2 \pm 1,5$	$72,0 \pm 2,1$	-
Базовая SiC керамика (графит 50 - 100 мкм)	$31,0 \pm 0,8$	$11,7 \pm 0,5$	$57,4 \pm 1,1$	-
SiC-MoSi_2 (10 % Мо + графит 50 мкм)	$10,1 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,8$	$72,5 \pm 1,2$	$16,3 \pm 1,5$
SiC-MoSi_2 (10 % Мо + графит 50-100 мкм)	$14,8 \pm 0,7$	$1,2 \pm 0,2$	$62,1 \pm 0,9$	$21,8 \pm 0,2$
SiC-MoSi_2 (63 % SiC + 10 % Мо + сажа)	$0,4 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,3$	$76,7 \pm 0,5$	$15,1 \pm 0,2$

В результате рентгенофазового анализа образцов композиционной керамики SiC-MoSi_2 в них не было обнаружено карбида молибдена и его низших силицидов.

В разделе 2.5 приведены результаты оценки физико-механических характеристик полученных композиционных материалов. Образцы КМК испытывали на трехточечный изгиб и

одноосное сжатие. Также испытывали образцы базовой SiC керамики, взятой за основу для сравнения с разработанными КМК. Результаты испытаний приведены на рисунках 3 – 4.

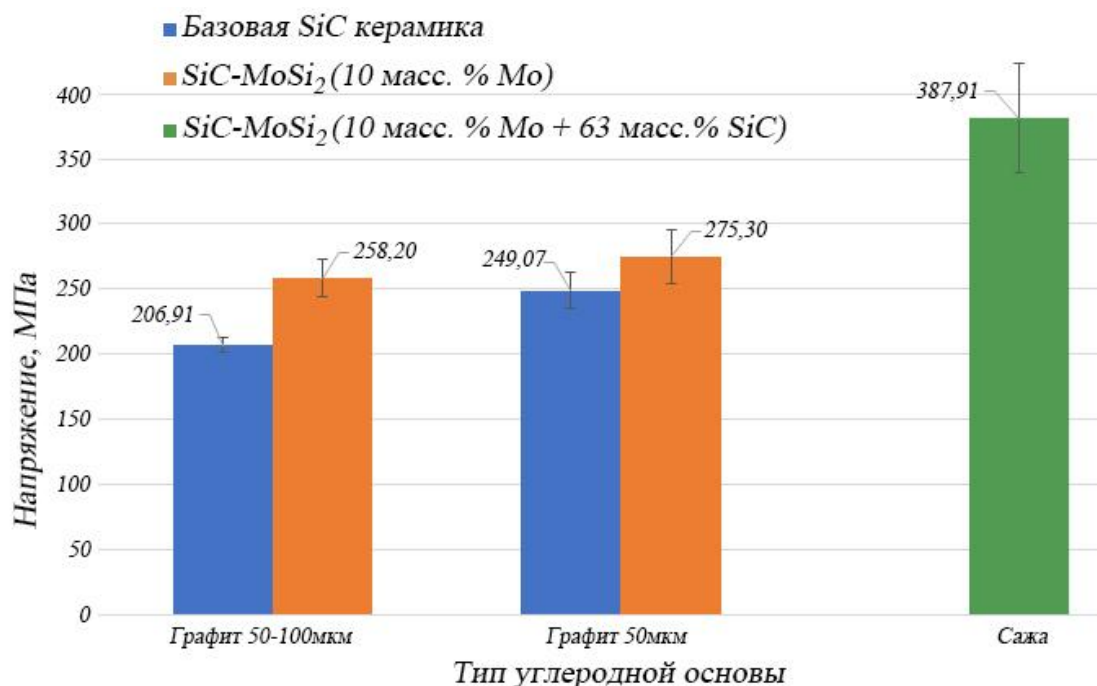


Рисунок 3 – Средние значения разрушающих напряжений исследованных материалов при испытаниях на изгиб.

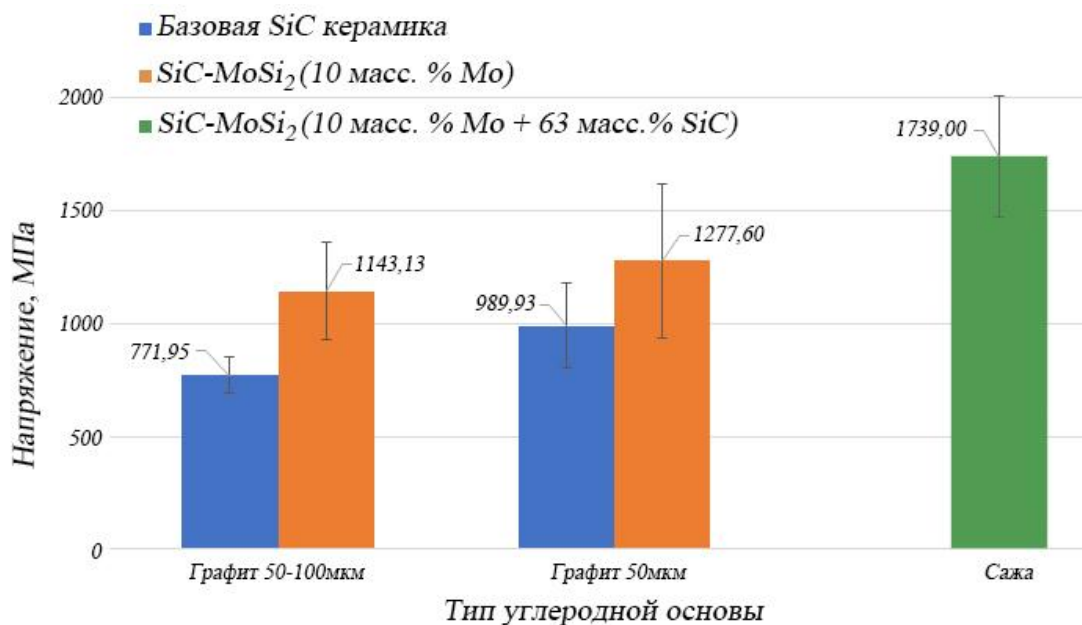


Рисунок 4 – Средние значения разрушающих напряжений исследованных материалов при испытаниях на сжатие.

Можно видеть, что увеличение прочности соответственно при изгибе и сжатии по сравнению с базовой SiC керамикой на основе порошка графита фракции от 50 до 100 мкм при добавлении в исходную шихту 10 масс. % порошка Mo, составило 25 и 48 %, а изготовленной на основе порошка графита фракции менее 50 мкм – 11 и 29 %. КМК, полученный на основе шихты с добавлением порошка первичного SiC, продемонстрировал наибольшие значения уровня механической прочности – 381,4 МПа на изгиб и 1739 МПа на сжатие, что на 41 и 36 % соответственно выше, чем у керамики SiC-MoSi₂ на основе фракции графита менее 50 мкм.

Глава 3 посвящена разработке и исследованию КМК со слоистой структурой Me-MeSi₂-SiC.

В разделе 3.1 описан способ получения слоистых КМК путем жидкофазного силицирования металлоуглеродных заготовок, в которых фольги тугоплавких металлов внедрены в пористую углеродную основу. Заготовки получали путем прессования в цилиндрических пресс-формах углеродной шихты с промежуточным слоем фольги тугоплавких металлов (рисунок 5). Пресс-формы нагревали для полимеризации связующего. Отвержденную заготовку подвергали пиролизу для получения металлоуглеродной заготовки с пористой структурой.

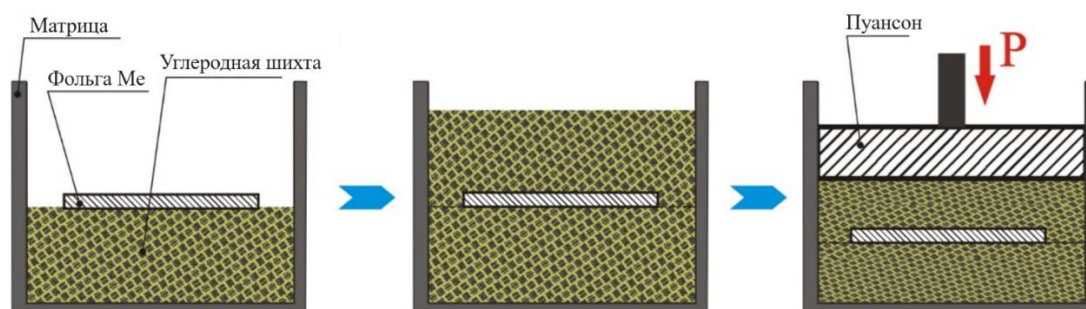


Рисунок 5 – Схема получения углеродной пористой заготовки с внедренной в ее объем металлической фольгой.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования микроструктуры и фазового состава полученных слоистых КМК. Показано, что в результате взаимодействия фольг тугоплавких металлов с расплавленным кремнием в процессе жидкофазного силицирования пористых металлоуглеродных заготовок сформировалась слоистая структура состава Me-MeSi₂-SiC, где Me обозначает исходный металл (Ti, Nb, Mo). В центре поперечного сечения образца находится слой тугоплавкого металла, окруженный слоями соответствующего ему дисилицида. 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 6).

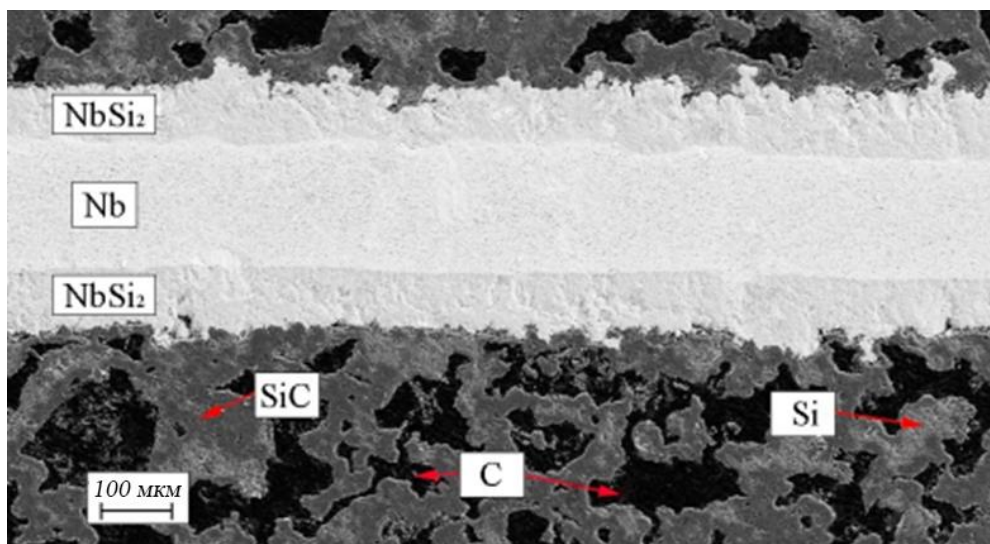


Рисунок 6 – Микроструктура керамики на основе SiC со слоями Nb-NbSi₂.

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 в пределах от 75 до 200 мкм. 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 7. 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.

В разделе 3.3 приведены результаты исследования механической прочности образцов слоистых композитов. Прочность материалов оценивали при комнатной температуре путем испытаний на трехточечный изгиб. Также были проведены испытания образцов неармированной SiC керамики. Их состав был подобран таким образом, чтобы количественное соотношение фаз соответствовало керамической основе разработанных композитов.

Результаты испытаний базовой SiC керамики были сопоставлены с результатами испытаний металлокерамических композиционных материалов, полученных на ее основе. Средние значения разрушающей нагрузки для каждого типа материала, а также значения разрушающей нагрузки образцов базовой SiC керамики приведены в таблице 2.

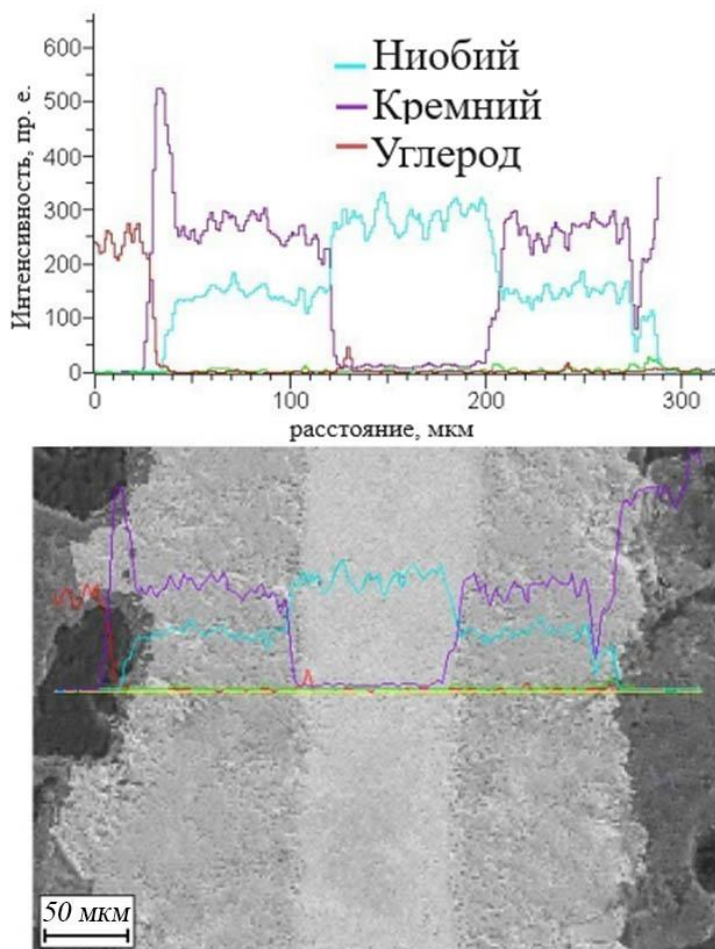


Рисунок 7 – Элементный анализ слоистого композита Nb-NbSi₂-SiC.

Таблица 2 – Результаты механических испытаний слоистых композитов

Материал	Объемная доля металла в металлоуглеродной заготовке, об. %	Среднее значение разрушающего напряжения, МПа
Базовая SiC керамика	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

Формирующаяся в керамической матрице трещина, возникшая при достижении предельного уровня напряжений, останавливалась на границе с металлическим элементом, который выступал в качестве стоппера для её дальнейшего распространения. Таким образом, за счет квазипластического характера разрушения образца слоистого КМК его несущая способность оказывается существенно выше, чем у неармированной керамики. При этом слоистый композит обладает более высоким уровнем прочности на изгиб. Кривые разрушения образцов базовой SiC керамики и слоистого композиционного материала на ее основе при испытаниях на трёхточечный изгиб представлены на рисунке 8.

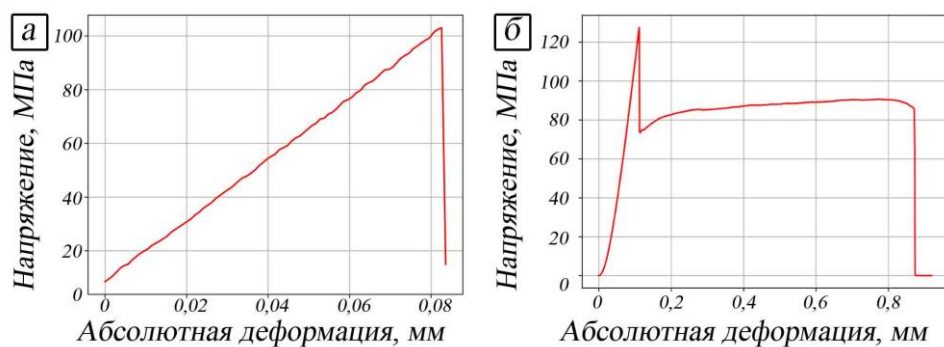


Рисунок 8 – Диаграммы нагружения образцов: базовой SiC керамики (а), Nb-NbSi₂-SiC (б).

Пик соответствует моменту разрушения керамической матрицы.

В главе 4 приведено описание способа получения однонаправленно армированных КМК на основе SiC и молибденовой проволоки.

В разделе 4.1 описан способ получения однонаправленно армированных КМК. Армирующие элементы из Mo в виде проволок различного диаметра вводили в исходную смесь углеродных компонентов, получая металлоуглеродные заготовки, аналогично описанному выше способу формирования слоистых заготовок (рисунок 9). Проволоку укладывали в матрицу упорядоченно с фиксированным шагом на подготовленную поверхность выровненной углеродной шихты, после чего сверху насыпали вторую часть шихты.

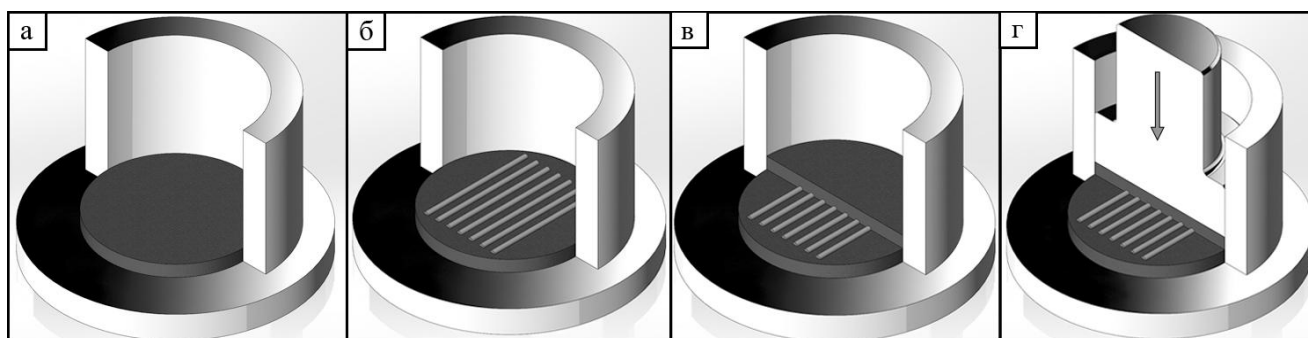


Рисунок 9 – Последовательность получения пористой углеродной заготовки с внедренной в ее объем Mo проволокой: (а) - формирование первого слоя шихты в пресс-форме, (б) - размещение металлической проволоки, (в) - формирование второго слоя шихты, (г) - прессование заготовки.

В разделе 4.2 представлены результаты анализа микроструктуры и фазового состава полученных образцов КМК, армированных молибденовой проволокой. Исследование показало, что в результате химического взаимодействия расплава кремния с молибденовой проволокой на её поверхности образуется сложный межфазный силицидный слой с преобладающей фазой MoSi₂. На рисунке 10 представлено изображение микроструктуры композита Mo-SiC, а также результаты фазового анализа. Значение толщины силицидного слоя на всех образцах составляло около 100 – 150 мкм, при этом наблюдалась устойчивая связь межфазного слоя как с остаточным

металлом, так и с керамической матрицей на основе SiC. На рисунке 10 (в) представлено увеличенное изображение межфазной зоны металл-силицид. Тонкой прослойкой между остаточным металлом и дисилицидом является низший силицид Mo_5Si_3 , что подтвердили результаты элементного анализа.

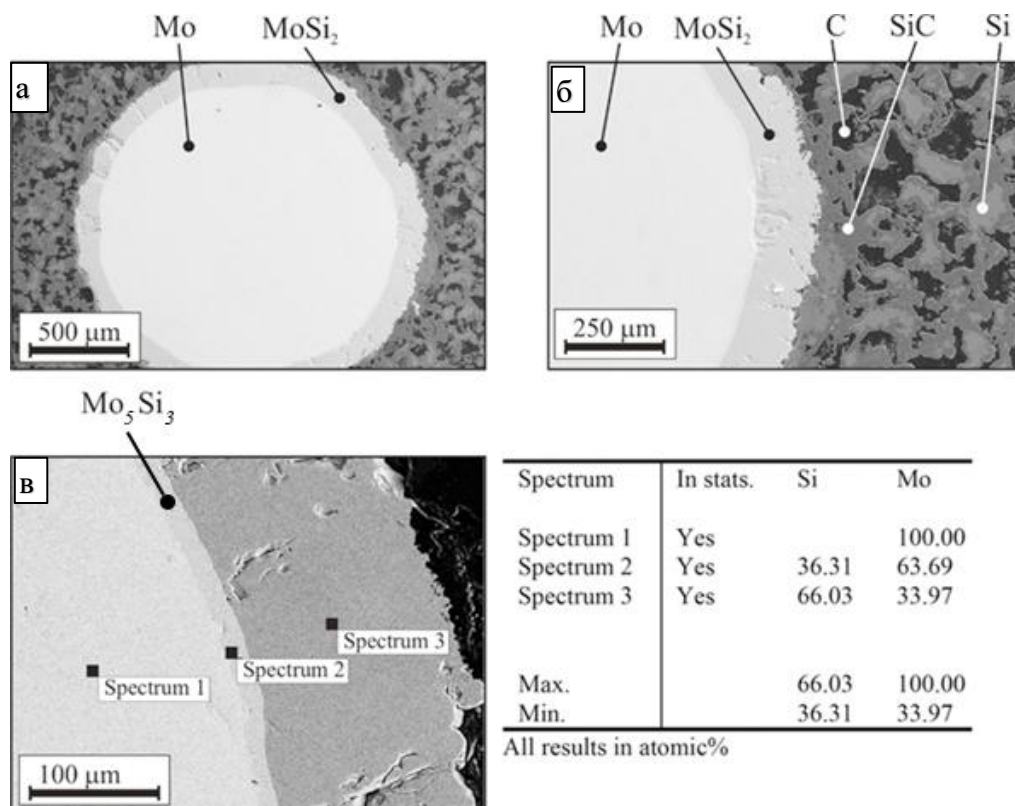


Рисунок 10 – Микроструктура композиционного материала на основе SiC с молибденовой проволокой (а, б); фазовый анализ границы раздела металл–силицид (в).

Проведенный рентгенофазовый анализ как поперечных, так и продольных шлифов полученных образцов композита Mo-SiC показал, что в материале отсутствует низший силицид Mo_3Si , а также карбиды молибдена.

В разделе 4.3 показаны результаты механических испытаний однонаправленно армированных композитов Mo-SiC. Прочность материалов при комнатной и повышенной температурах оценивали путём испытаний на трехточечный изгиб. Изготавливали 4 партии образцов для испытаний при комнатной температуре (по одной партии с диаметром проволоки 1.0, 1.5, 2.0 мм) и для испытаний при температуре 1500 °C (с диаметром проволоки 2.0 мм). Высокотемпературные испытания проводили в инертной среде (аргон). Диаграммы нагружения и изображение образцов после испытаний представлены на рисунке 11.

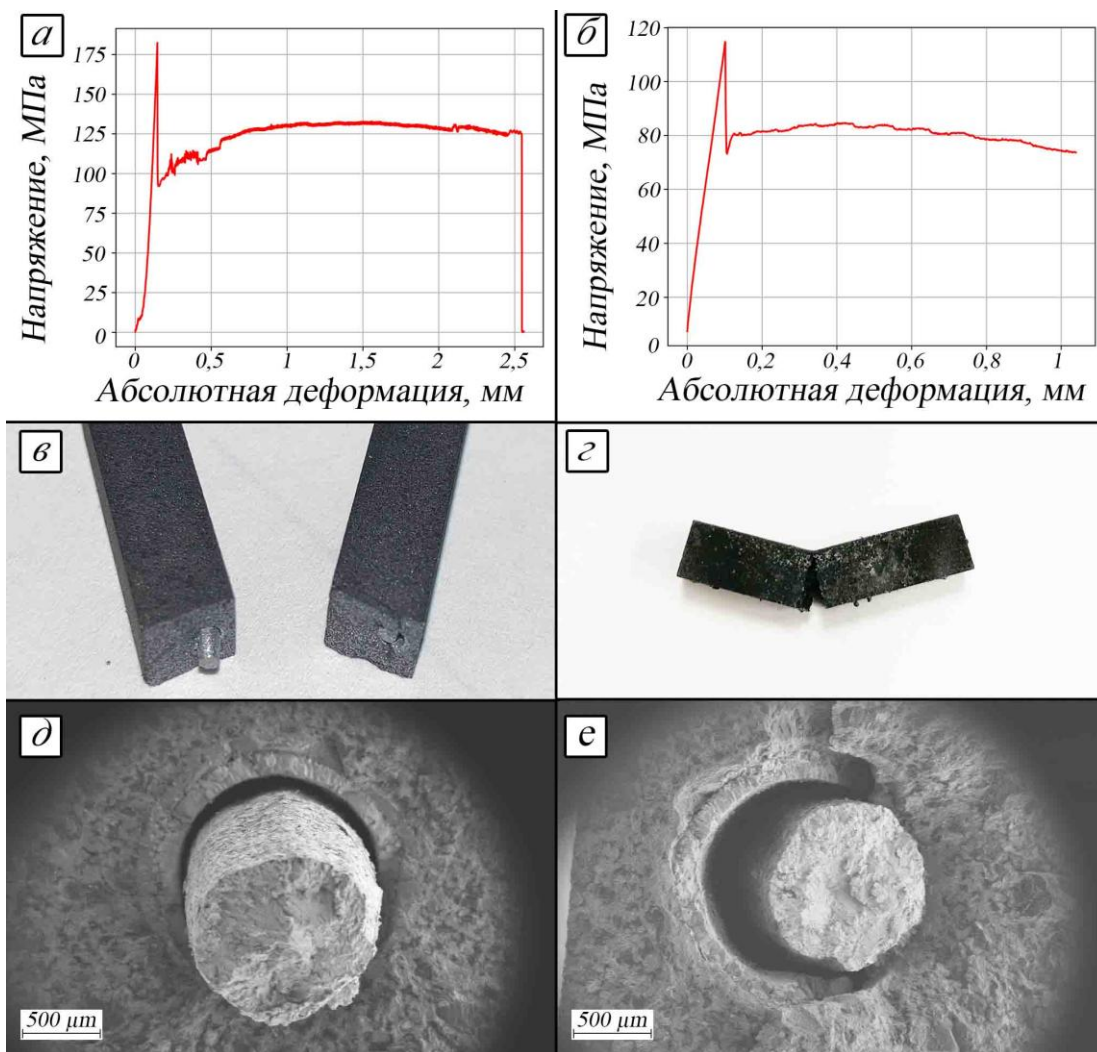


Рисунок 11 – Результаты испытаний на трехточечный изгиб образцов Mo-SiC: диаграммы нагружения образцов при 20 °С (а) и 1500 °С (б); фото образцов после испытаний при 20 °С (в) и 1500 °С (г); микроструктура поверхности разрушения образцов, испытанных при 20 °С (д) и 1500 °С (е).

В процессе испытаний растягивающие напряжения в нижней периферической части сечения привели к образованию трещины в керамической части и быстрому распространению её 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, воспринимающего растяжение. По мере роста нагрузки проволока начала утончаться на границе «оболочка – матрица» и разрушилась при достижении предельного уровня напряжений в ней. В таблице 3 приведены результаты испытаний. Установлено, что увеличение прочности армированного КМК по сравнению с базовой SiC керамикой того же состава составило порядка 40 %.

Таблица 3 – Результаты испытаний однонаправленно армированных КМК Mo-SiC

Температура испытаний, °С	Диаметр Мо 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

Глава 5 посвящена экспериментальному исследованию влияния высокотемпературной выдержки на изменение толщины силицидных слоев и диаметра остаточного металла в композите Mo-SiC. Описана методика проведения количественной оценки изменения структуры цилиндрических армирующих элементов КМК.

В разделе 5.1 приведено обоснование актуальности исследования процессов теплопереноса в структуре КМК. Описаны применяемые материалы и методы.

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

- Нагрев до 1600 °С со скоростью 250 °С / ч;
- Выдержка при 1600 °С в течение 3 ч;
- Охлаждение до 1000 °С со средней скоростью 600 °С / ч;
- Свободное охлаждение.

Изложены результаты исследования микроструктуры отожжённых образцов Mo-SiC. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе, из каждого образца изготавливали по 3 шлифа из центральной части. Замеры толщин слоёв $MoSi_2$ и Mo_5Si_3 производили по всей окружности. За начальное значение толщины δ_0 принимали среднее по не менее, чем десяти измерениям на каждом шлифе, полученном из контрольного образца. Конечное значение толщины $\bar{\delta}_k$ принимали равным среднему значению по измерениям на трёх шлифах из всех термобработанных образцов в одной партии. На рисунке 12 приведен пример микроструктуры образцов КМК Mo-SiC до проведения отжига и после трёх циклов при 1600 °С.

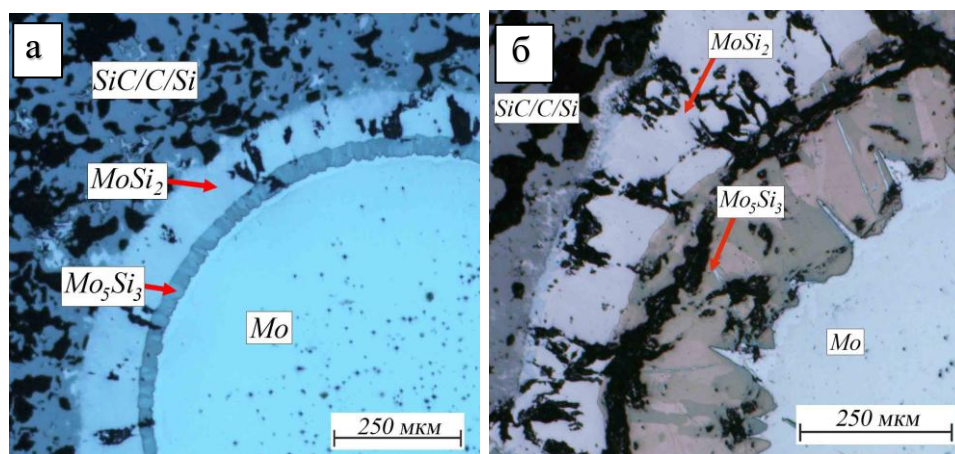


Рисунок 12 – Структура армирующего элемента КМК до и после высокотемпературного отжига: исходный образец (а), образец после трёх циклов отжига при 1600 °С с общим временем выдержки 9 часов (б).

Установлено, что существенное изменение толщины претерпевает только слой Mo_5Si_3 (после одного цикла прирост толщины составлял порядка 200 %), в то время как изменение толщины $MoSi_2$ составило около 10 % от начального значения вне зависимости от количества циклов отжига.

В разделах 5.2 и 5.3 представлены результаты численного моделирования процесса высокотемпературной выдержки образцов КМК методом конечных элементов в программном пакете Ansys Mechanical (ANSYS, Inc.). Целью расчета было получение временной зависимости температурного поля в объеме образцов для проведения количественной оценки изменения структуры армирующего элемента в условиях нестационарного нагрева. Расчет производили в два этапа. На первом этапе моделировали процесс отжига образцов в тигле с учетом переизлучения в трёхмерной постановке. Полученные по результатам первого этапа временные зависимости температуры на поверхности образцов использовали на втором этапе для моделирования процесса теплопереноса в объеме КМК в двумерной постановке с учетом армирующего элемента и силицидных слоёв. Свойства материалов (теплоемкость, теплопроводность, плотность и излучательная способность) задавали таблично как функции температуры на основе справочных данных. Граничные условия теплообмена первого рода задавали на поверхности тигля на основе показаний пирометра, зафиксированных в процессе эксперимента. Пример визуализации температурного поля в трёхмерной постановке представлен на рисунке 13 (а). Полученную временную зависимость значений температурного поля на поверхности образцов использовали в качестве граничных условий первого рода в двумерной модели. На рисунке 13 (б) представлен фрагмент конечно-элементной модели в зоне силицидных слоёв с визуализацией температурного поля на промежуточном временном шаге моделирования.

По результатам расчетов выявлена временная зависимость среднего значения температуры в слое Mo_5Si_3 .

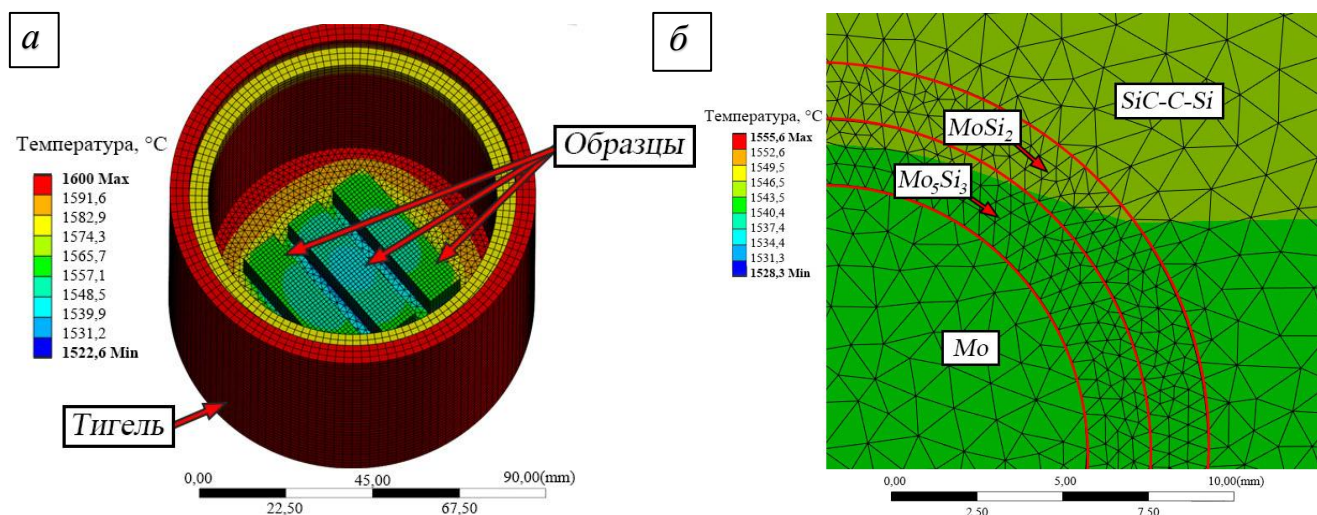


Рисунок 13 – Визуализация температурного поля трёхмерной (а) и двухмерной (б) модели на срединном временном шаге при 1600 °С.

В разделе 5.4 представлены результаты количественной оценки изменения толщины слоя Mo_5Si_3 на поверхности армирующего элемента и диаметра остаточного металла. Продemonстрировано, что прогнозирование изменения толщины силицидных слоёв согласно параболическому закону неприменимо для цилиндрических диффузионных пар. Как описано в литературе [12], скорость роста слоя в цилиндрической и сферической постановках может быть существенно выше, чем в плоской диффузионной паре. Зависимость представлена на рисунке 14 и выражается безразмерной величиной ζ отношения начальной толщины слоя δ_0 к радиусу остаточного металла r_0 .

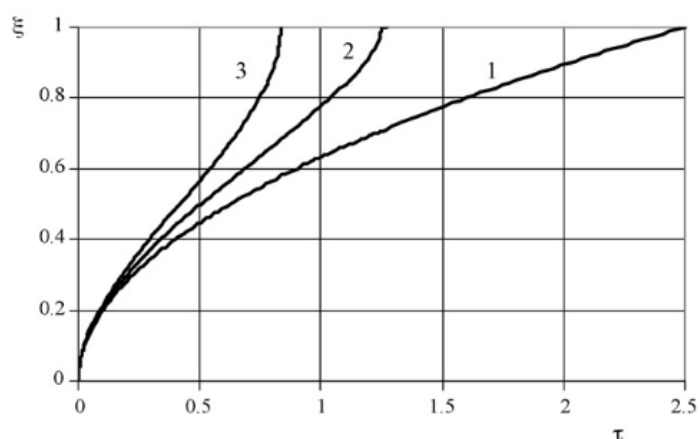


Рисунок 14 – Влияние геометрии образца на рост диффузионного слоя для плоских (1), цилиндрических (2) и сферических (3) образцов [12].

Взятая за основу схема диффузионной зоны из работы [12] приведена на рисунке 15.

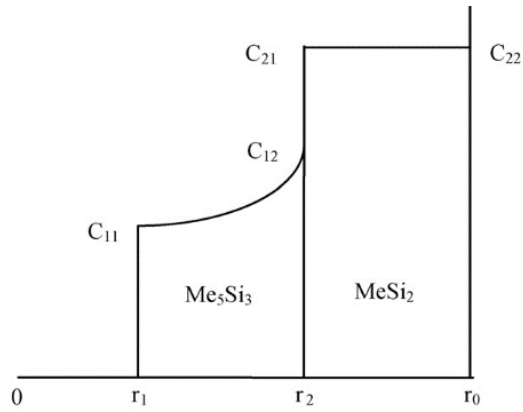


Рисунок 15 – Схема диффузионной зоны [12].

Численную оценку толщины слоя Mo_5Si_3 на поверхности проволоки в композиционном материале Mo-SiC, в рамках данной работы проводили на основе модели из статьи [12], дополненной следующими условиями и допущениями:

1. Граница $\text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ неподвижна ($r_0 = \text{const}$). Допущение принято по результатам обработки экспериментальных данных. 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 ($r_0 - r_2 = \text{const}$) \Rightarrow ($r_2 = \text{const}$) ввиду того, что по результатам эксперимента, значение изменения толщины MoSi_2 составляет около 10 % и практически не менялось при любом количестве циклов.

3. Учет нестационарности теплового процесса проводили с использованием Аррениусовской температурной зависимости коэффициента диффузии кремния, составленной на основе данных, приведенных в [12] для диапазона температур от 1200 до 1800 °C и аппроксимированных до 900 °C:

$$D(T) = 7,32 \cdot e^{\left(\frac{-2,843 \cdot 10^5}{R \cdot T}\right)}, \quad (1)$$

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

Оценку проводили путем численного интегрирования уравнения баланса вещества на границе Mo- Mo_5Si_3 в цилиндрической постановке:

$$\frac{dr_1}{dt} = -D(T(t)) \cdot \frac{C_{12} - C_{11}}{C_{11}} \cdot \frac{1}{r_1 \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}, \quad (2)$$

где r_2 – координата границы $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{MoSi}_2$;

r_1 – координата границы Mo – Mo_5Si_3 ;

C_{11} – концентрация кремния на границе $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{MoSi}_2$ (37,5 ат. %);

C_{12} – концентрация кремния на границе Mo – Mo_5Si_3 (39,1 ат. %).

Начальные условия для каждого расчетного случая основаны на экспериментальных данных. Изменение температуры было задано дискретно, на каждом временном шаге вычисляли значения $D(T)$ и $r_1(T)$. Временную зависимость толщины выражали как $\delta(t) = r_2 - r_1(t)$.

Результат моделирования изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo в зависимости от времени представлен на рисунке 16. Точные результаты оценки, сопоставленные с экспериментальными данными приведены в таблицах 4 – 5.

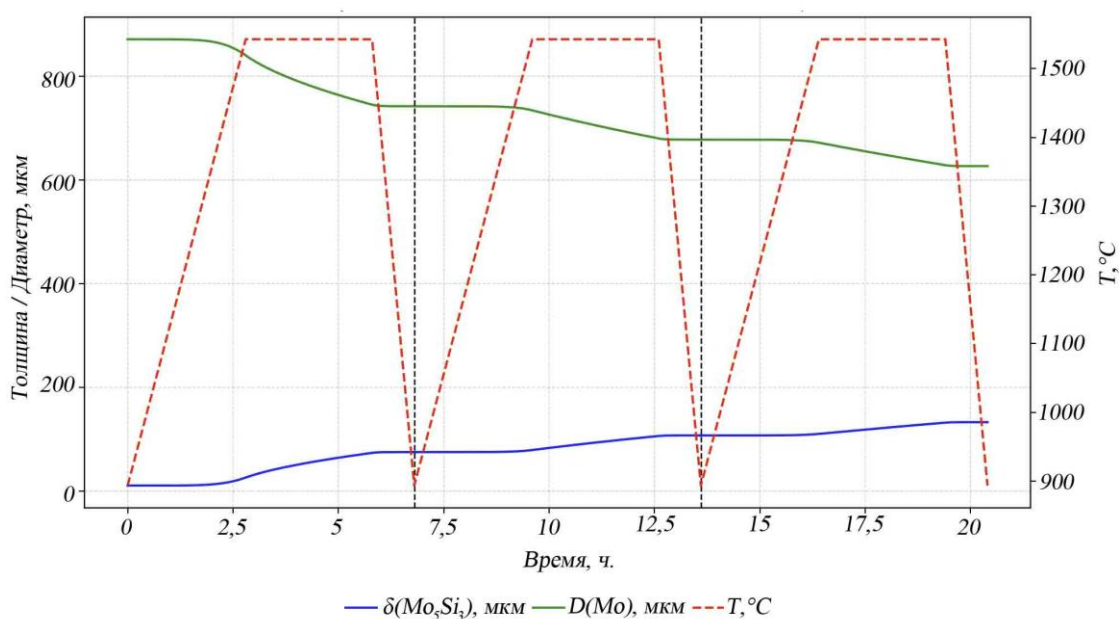


Рисунок 16 – Результаты моделирования изменения толщины Mo_5Si_3 и диаметра остаточного Mo при трёх циклах нагрева-выдержки-охлаждения.

Таблица 4 – Сопоставление результатов экспериментальных данных и расчетных значений изменения толщины Mo_5Si_3 после высокотемпературной выдержки при $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Кол-во циклов (общее кол-во часов выдержки)	$\Delta\delta_{\text{эксп.}} \text{Mo}_5\text{Si}_3$, мкм	$\Delta\delta_{\text{рассч.}} \text{Mo}_5\text{Si}_3$, мкм	Ошибка ε , %
1 (3 часов)	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 – Сопоставление результатов экспериментальных и расчетных значений диаметра остаточного Mo после высокотемпературной выдержки при $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Кол-во циклов (общее кол-во часов выдержки)	$d_{\text{к}}^{\text{эксп.}} \text{Mo}$, мкм	$d_{\text{к}}^{\text{расчет.}} \text{Mo}$, мкм	Ошибка ε , %
1 (3 часов)	$746,07 \pm 29,23$	742,53	0,47
2 (6 часов)	$657,50 \pm 18,51$	637,98	2,97
3 (9 часов)	$611,69 \pm 30,42$	627,12	2,52

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 MoSi₂ и Mo₅Si₃, при этом фаза Mo₃Si 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 Mo₅Si₃, в то время как изменение толщины MoSi₂ составляет порядка 10 – 15 %.

7. Разработана расчётно-экспериментальная методика оценки изменения толщины Mo₅Si₃ 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 Mo₅Si₃ 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 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. – № 1. – P. 24-27.
3. Properties and Applications of Silicon Carbide / ed. 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. – № 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. – 1st ed. – Newark : John Wiley & Sons, Incorporated, 2016. – 1 p.
8. Handbook of Advanced Ceramics and Composites: Defense, Security, Aerospace and Energy Applications. Yashwant R. Mahajan, Roy Johnson. – Cham : Springer International Publishing, 2020.
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. – № 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. – № 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. – № 5. – P. 3030-3036.
12. 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. – № 1-2. – P. 227-232.