

УДК 66.017:666.7

Б.Ю. Кузнецов<sup>1</sup>, О.Ю. Сорокин<sup>1</sup>, М.Л. Ваганова<sup>1</sup>, И.В. Осин<sup>1</sup>**СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44

*Проведено исследование процесса синтеза и свойств модифицированной матрицы для высокотемпературных керамических композиционных материалов. Исследованы некоторые теплофизические характеристики модельных керамических матриц синтезированного материала. Основной задачей данной работы является моделирование протекающих в результате жидкофазной пропитки металлическими расплавами процессов, приводящих к образованию керамической матрицы сложного фазового состава. На модельных образцах, повторяющих фазовый состав керамической матрицы, изучена гипотеза о том, что варьирование ТКЛР многофазного материала подчиняется в первом приближении закону аддитивности.*

**Ключевые слова:** керамические композиционные материалы, интерфазное покрытие, модифицирующие добавки, искровое плазменное спекание, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), окисление.

B.Yu. Kuznetsov<sup>1</sup>, O.Yu. Sorokin<sup>1</sup>, M.L. Vaganova<sup>1</sup>, I.V. Osin<sup>1</sup>**SYNTHESIS OF MODEL HIGH-TEMPERATURE CERAMIC MATRICES BY THE METHOD OF SPARK PLASMA SINTERING AND THE STUDY OF THEIR PROPERTIES FOR THE PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS**

*The main task of this work is modeling based on thermodynamic calculation of the processes that result from liquid-phase impregnation with metal melts, leading to the formation of a ceramic matrix of a complex phase composition. Also on model samples that repeat the phase composition of the ceramic matrix, the hypothesis that the variation of the TCLE of multiphase material obeys the additivity law in the first approximation will be tested.*

**Keywords:** ceramic composite materials, interphase coating, modifying additives, spark plasma sintering, temperature coefficient of linear expansion (TCLE), oxidation.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Современные жаропрочные никелевые сплавы уже достигли предела своих рабочих температур, поэтому перспективными материалами с рабочей температурой >1200°C являются высокотемпературные композиционные материалы на основе керамической матрицы и волокна с интерфазным покрытием.

В настоящее время керамические материалы являются перспективными для применения в ряде направлений, таких как металлургическая промышленность, атомная энергетика, автомобилестроение и т. п. Однако до сих пор механические характеристики керамических материалов, которые обеспечивали бы их конструктивное применение, находятся на невысоком уровне. Большинство керамик обладают высокими показателями твердости и жесткости, но вместе с тем

они характеризуются высокой хрупкостью, которая обуславливает стремительное разрушение изделия при возникновении в нем трещины критического размера. Принимая во внимание вышесказанное, перспективным направлением для достижения лучших механических характеристик керамических материалов является создание композиционных материалов на их основе. Современные исследования показывают, что дисперсноупрочненные керамики, армированные дискретными волокнами, не позволяют обеспечить необходимые механические характеристики. Таким образом, наиболее перспективным направлением для решения этой задачи представляется армирование керамики непрерывными волокнами.

Анализ современных методов получения высокотемпературных керамических композиционных

материалов (ККМ) на основе непрерывных волокон показал, что наилучшими можно считать следующие технологии [1, 2]: реакционная пропитка пористых образцов расплавом (Reactive Melt Infiltration – RMI), пропитка пористых образцов полимерным керамообразующим прекурсором с последующим пиролизом (Polymer Infiltration And Pyrolysis – PIP) и химическая инфильтрация из газовой фазы (Chemical Vapor Infiltration – CVI).

Анализируя данные исследований [3–5], следует отметить, что ККМ уже находят применение в авиационной технике. Основой для композиций служат различные типы волокон – например, волокна из полиакрилонитрила, а также волокна из карбида кремния марки Hi-Nicalon S. В качестве основных методов получения данных материалов используются жидкофазное силицирование и химическое осаждение из газовой фазы. Применение последнего метода получения ККМ приводит к сохранению в готовом материале открытой пористости на уровне от 5 до 10%. Все композиционные материалы обладают низкой плотностью, равной 2–2,5 г/см<sup>3</sup>.

Наличие в хрупкой керамической матрице армирующего наполнителя (волокон) позволяет реализовать механизм диссипации энергии матричных микротрещин путем их торможения и отклонения на границе «волокон/матрица», отслоения волокон от матрицы и последующего их вытягивания из матрицы. Ослабление межкомпонентной связи на границе раздела «волокон/матрица», являющееся условием данного механизма, достигается нанесением на волокна тонкого промежуточного слоя – интерфазного покрытия [6].

Основная задача данного исследования заключается в разработке наиболее оптимальных путей создания ККМ на основе непрерывных волокон. Для этого предполагается исследовать различные керамические составы, получаемые в результате взаимодействия металлических сплавов с углеродом.

Принципиальным аспектом, характеризующим новизну данного исследования, является оценка возможности синтеза многофазного керамического материала с заданным диапазоном значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Применение эвтектических расплавов Si–Me (где Me: Ti, Hf) позволяет проводить пропитку пористых углеродных образцов при температуре заметно ниже температуры плавления кремния и максимально уменьшить (или полностью исключить) содержание свободного кремния в материале вследствие его замены высокотемпературными силицидами соответствующих элементов. Задача согласования температурных коэффициентов линейного расширения является первостепенной в виду того, что значение ТКЛР карбидокремниевоего интерфазного покрытия на углеродном волокне равно  $\sim 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и значительно отличается от значений ТКЛР силицидов металлов (Ti, Hf), входящих в состав керамиче-

ской матрицы. Для согласования значений ТКЛР керамической матрицы и армирующего углеродного волокна предлагается проводить модифицирование пористых  $2\text{DC}_{\text{SiC}}/\text{C}$  образцов высокотемпературными модифицирующими добавками (МД) – например, BN,  $\text{B}_4\text{C}$  и т. п., с низкими значениями ТКЛР. На основании данных о фазовом составе керамической матрицы, полученной в результате пропитки пористых  $2\text{DC}_{\text{SiC}}/(\text{C}-\text{МД})$  образцов эвтектическими кремнийсодержащими расплавами, проведен синтез модельных матричных материалов состава  $\text{SiC}-\text{XC}-\text{XSi}_2-\text{МД}$  (X – металл) методом искрового плазменного спекания (SPS/FAST) [7]. Необходимо отметить также, что для достижения наибольшей близости модельных образцов керамических матриц по фазовому составу и структуре, синтез производился путем спекания реакционной смеси эвтектических сплавов с углеродом.

На основании метода высокотемпературной дилатометрии планируется исследовать модельные образцы керамических матриц, а также проверить гипотезу о применимости закона аддитивности как к многофазной матрице ККМ, так и к более широкому спектру гетерофазных керамических материалов.

### Материалы и методы

Определение элементного и фазового состава, морфологии керамического композиционного материала проводилось в лаборатории и центре коллективного пользования ФГУП «ВИАМ» с помощью методов РСА, РФА на приборах фирмы Bruker (Германия), оптической и электронной микроскопии (микроскоп Zeiss с энергодисперсионным SDD-детектором фирмы Oxford Instruments).

С использованием метода искрового плазменного спекания (установка H-NPD 25-SD компании FCT, спроектированная по заказу ФГУП «ВИАМ») синтезированы модельные матричные образцы, схожие по структуре и фазовому составу с высокотемпературной матрицей керамического композиционного материала.

С использованием высокотемпературного дилатометрического анализа на приборе DIL-400 фирмы NETZSCH (Германия) определены значения ТКЛР модельных матричных образцов, а также исследована возможность прогнозирования и регулирования их значений в соответствии с законом аддитивности.

Исследование жаростойкости высокотемпературного керамического композиционного материала с модифицированной матрицей при температуре до 1600°C выполнено в высокотемпературных камерных печах типа СНОЛ и Nabertherm.

### Результаты и обсуждение

Для защиты армирующих волокон от деградации при жидкофазной пропитке расплавами необходимо нанесение сплошного интерфазного SiC-покрытия на углеродное волокно марки T-800HB-6000-40B 6K. Волокно имеет следующие механические

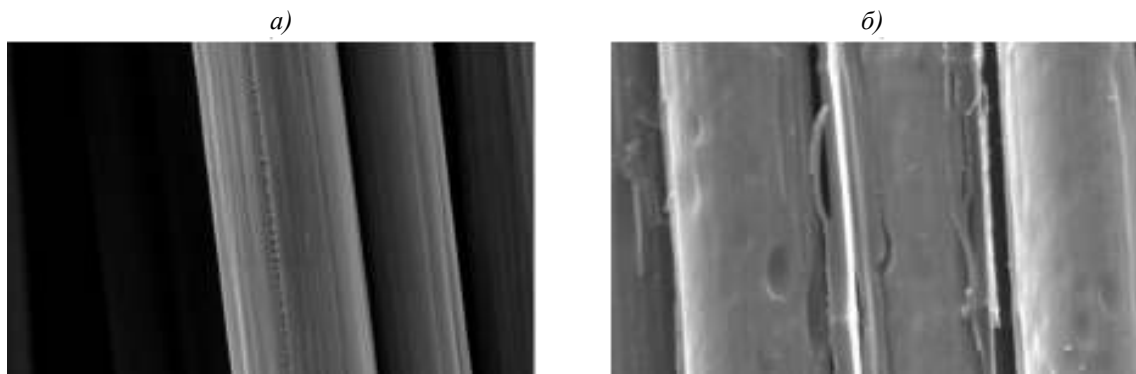


Рис. 1. Морфология углеродного волокна в исходном состоянии (а) и с интерфазным SiC-покрытием (б)

характеристики при растяжении: модуль упругости 294 ГПа, предел прочности 5490 МПа [8]. Покрытие наносили методом пропитки и пиролиза кремнийорганических прекурсоров – поликарбосилана, олигосилазана и роливсана). Морфология поверхности исходного углеродного волокна и с нанесенным интерфазным SiC-покрытием представлена на рис. 1. Видно, что покрытие имеет слоистый характер, отличается высокой плотностью, а следовательно, должно способствовать минимизации деградации углеродного волокна в процессе жидкофазной пропитки металлическим расплавом.

Следующий важный этап работы – получение пропиточных эвтектических сплавов бинарных систем Si–Hf и Si–Ti. Эвтектические составы включают 8,5% (атомн.) Hf и 16,2% (атомн.) Ti соответственно. Для полученных бинарных сплавов исследовали их температуры плавления с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты исследований представлены на рис. 2. Применение различных методов обосновано получением более объективных результатов.

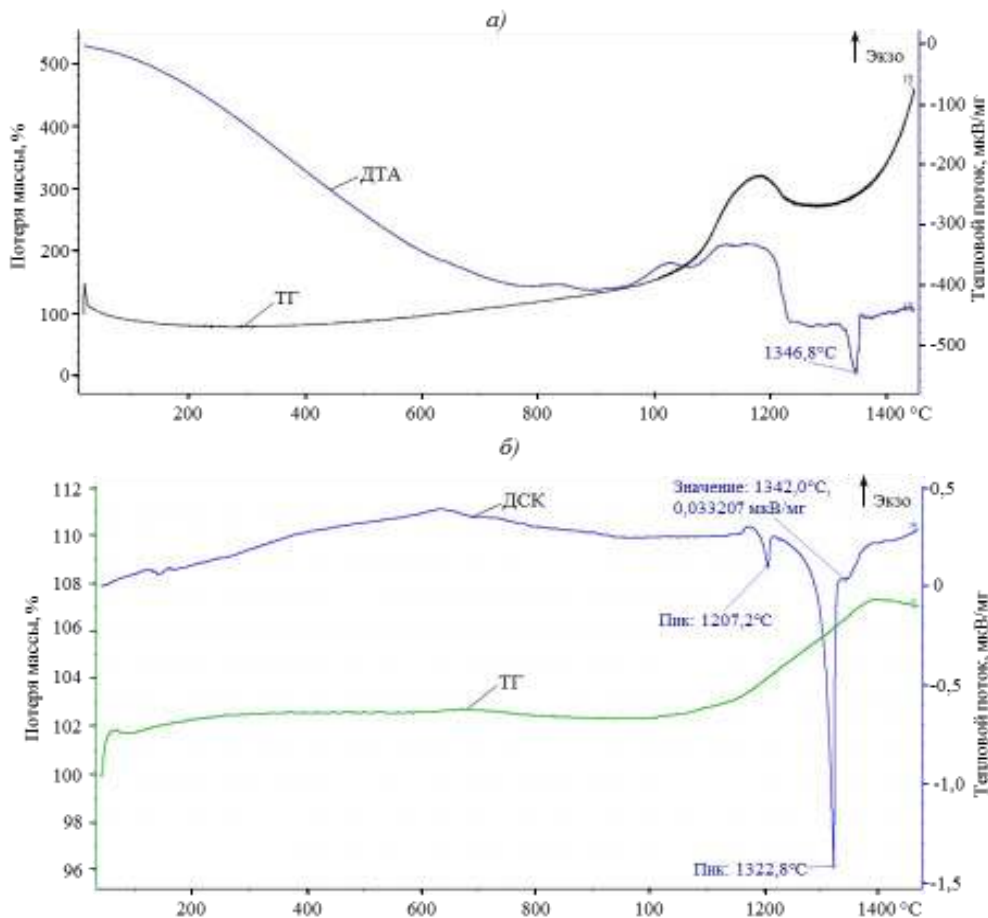


Рис. 2. Результаты определения температуры плавления для сплавов систем Si–Hf (а; метод ДТА) и Si–Ti (б; метод ДСК)

О начале плавления можно судить по наличию эндотермических пиков на кривых ДСК и ДТА. Как видно из результатов эксперимента, значения температуры плавления полученных сплавов близки к теоретическим. Они составляют ~1347°C для системы Si–Hf и ~1323°C для системы Si–Ti соответственно [9].

Для создания модельных образцов керамической матрицы необходимо получить реальную структуру ККМ с применением непрерывного углеродного волокна с интерфазным покрытием. Материал получали методом жидкофазной пропитки эвтектическими расплавами в вакуумной печи ВХТ-3-20-3М. Типичная микроструктура, наблюдаемая после жидкофазной пропитки, представлена на рис. 3.

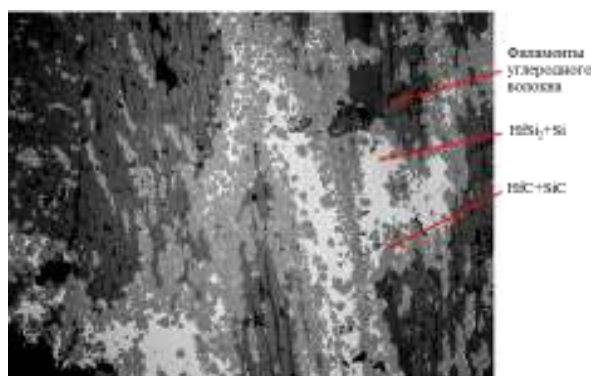


Рис. 3. Микроструктура (×400) керамического композиционного материала, пропитанного эвтектическим сплавом системы Si–Hf

Следует отметить тот факт, что благодаря наличию на поверхности углеродных волокон интерфазного покрытия из SiC, в структуре материала наблюдается минимальная деградация армирующего компонента [10].

Воссоздание керамической матрицы проводили с использованием метода искрового плазменного спекания. Преимущество данного метода заключается в высокой активационной способности при спекании частиц. Это, в свою очередь, способствует получению керамических материалов с минимальной пористостью и наиболее пол-

ным протеканием реакций. В качестве исходных компонентов использовали реакционную смесь эвтектических сплавов с углеродом. Спекание проводили по температурному режиму, полностью повторяющему процесс жидкофазной пропитки пористой углеродной основы эвтектическими расплавами. В результате реакционного спекания получены модельные образцы керамических матриц, полностью повторяющие фазовый состав и структуру, наблюдаемые в композиционном материале [11]. Примеры структур модельных матриц представлены на рис. 4.

Методом рентгенофазового анализа определен качественный и количественный фазовый состав модельных матричных образцов (табл. 1).

Результаты свидетельствуют, что модельные образцы достаточно точно повторяют фазовый состав керамической матрицы. Содержание примесей (HfO<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>) в составе SiHfC объясняется загрязненностью ими исходных компонентов эвтектического сплава. Однако негативного влияния на свойства материала они оказать не должны, даже наоборот, наличие этих компонентов должно обеспечивать высокую окислительную стойкость [12].

Испытания окислительной стойкости модельных матричных образцов проводили при температуре 1500°C в атмосфере «спокойного» воздуха в течение 45 ч – кинетика окисления представлена на рис. 5. Видно, что наибольшей окислительной стойкостью обладает состав SiTiC. Резкое падение массы в период от 15 до 20 ч у образца состава SiHfC объясняется частичным разрушением его вследствие растрескивания [11]. Морфология поверхности образцов до и после окисления представлена на рис. 6.

Наличие в микроструктуре силицидов металлов обеспечивает керамической матрице достаточно большое значение ТКЛР [13]. С целью его снижения и приближения к значению ТКЛР карбида кремния интерфазного покрытия предполагается вводить в структуру высокотемпературные модифицирующие добавки (МД) с низким значением ТКЛР. График, иллюстрирующий идею подхода изменения значения ТКЛР керамической матрицы, представлен на рис. 7 [14].

Таблица 1

Фазовый состав модельных матриц

Образец состава SiTiC		Образец состава SiHfC	
Фаза	Содержание, % (атомн.)	Фаза	Содержание, % (атомн.)
SiC (муассанит)	79	HfSi <sub>2</sub>	28
		HfO <sub>2</sub>	20
TiC	20	SiC (муассанит)	20
		Si	15
TiSi <sub>2</sub>	1	HfC	12
		HfB <sub>2</sub>	5

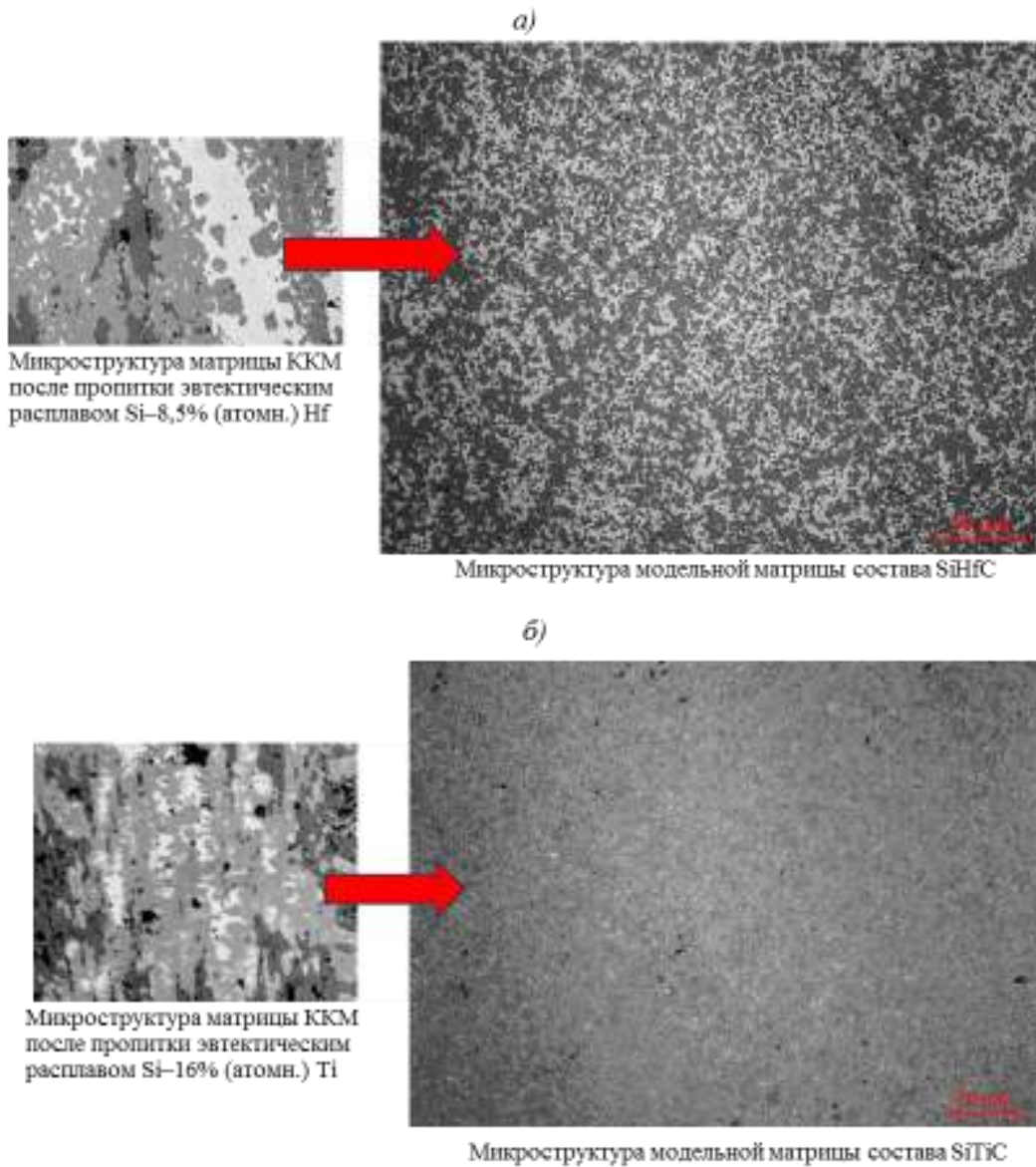


Рис. 4. Результаты моделирования матриц составов SiHfC (а) и SiTiC (б)

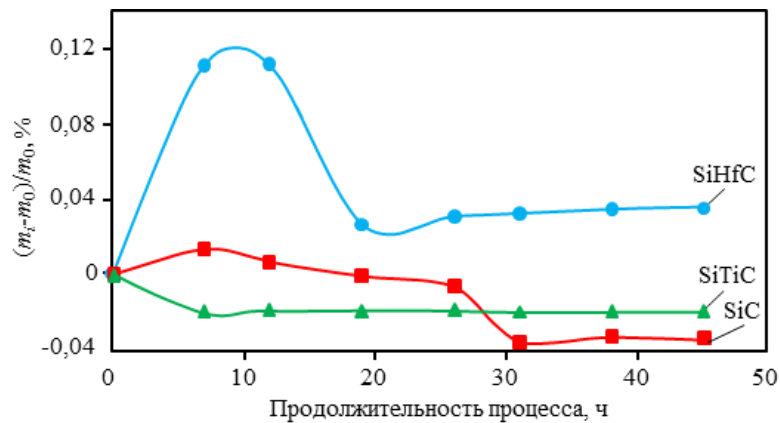


Рис. 5. Кинетика окисления модельных образцов в сравнении с карбидом кремния ( $m_0$ ,  $m_i$  – исходная масса и масса после испытания соответственно)



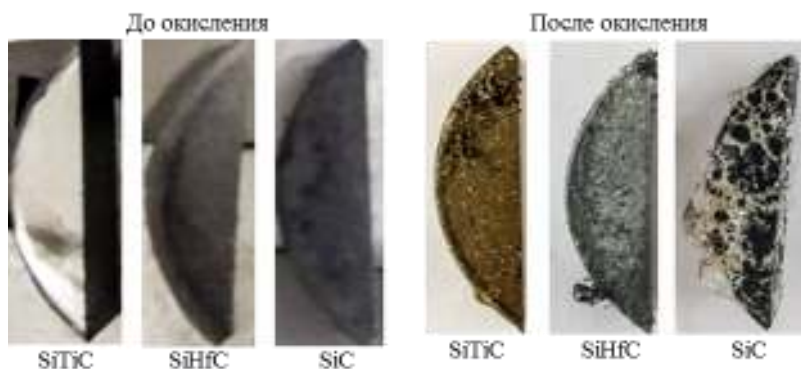


Рис. 6. Морфология поверхности модельных образцов после окисления в течение 45 ч при температуре 1500°C

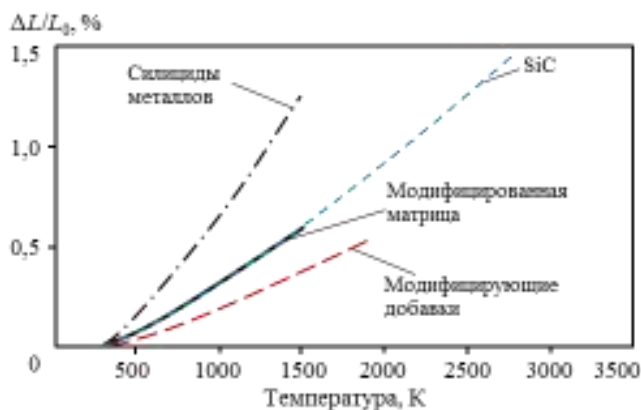


Рис. 7. Предполагаемый подход к снижению значения ТКЛР керамической матрицы ( $L_0$  – исходная длина образца;  $\Delta L$  – изменение длины образца)

Определен ряд веществ (BN,  $V_4C$ ,  $Si_3N_4$ , алмаз), имеющих значение ТКЛР ниже значения для карбида кремния. Каждое соединение обуславливает определенные ограничения, связанные с термодинамической стойкостью при высоких температурах. В настоящее время в соответствии с данным подходом синтезирован образец состава SiTiC с добавкой 15% (объемн.) BN. Нитрид бора отличается хорошей термодинамической устойчивостью при высоких температурах, благодаря чему в процессе реакционного спекания не обра-

зуется новых нежелательных фаз. Структура модифицированной матрицы представлена на рис. 8.

Для оценки влияния модифицирующих добавок на значение ТКЛР керамической матрицы принято пользоваться законом аддитивности:

$$\begin{aligned} (\Delta L/L_0)_{\text{волокну}} &= (\Delta L/L_0)_{\text{матрица}} = \\ &= V_1(\Delta L/L_0) + V_2(\Delta L/L_0) + V_3(\Delta L/L_0) + \dots + V_i(\Delta L/L_0), \end{aligned}$$

где  $L_0$  – исходная длина образца;  $\Delta L$  – изменение длины образца;  $V_1, V_2, V_3, \dots, V_i$  – объемные доли фаз.

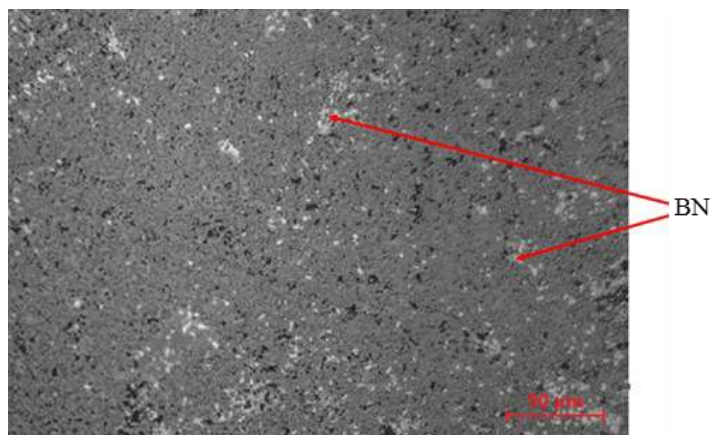


Рис. 8. Структура модельной матрицы состава SiTiC, модифицированной 15% (объемн.) BN

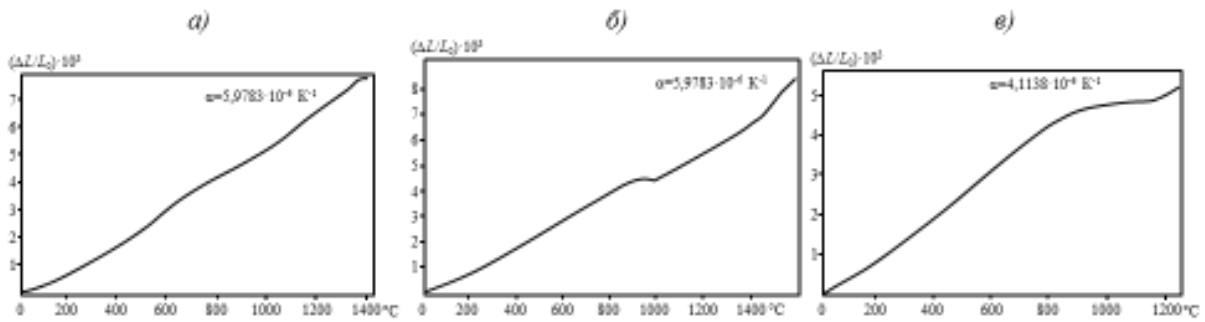


Рис. 9. Экспериментальное определение ТКЛР матриц составов SiTiC (а), SiHfC (б) и SiTiC+15% (объемн.) BN (в)

Согласно этому правилу выполнено моделирование по определению значений ТКЛР исходя из количественного рентгенофазового анализа. Для проверки данного теоретического подхода проведен эксперимент по определению фактических значений ТКЛР в интервале температур 20–1500°C для модельных образцов керамических матриц. Полученные экспериментальные кривые представлены на рис. 9.

Значения ТКЛР для исходных модельных матриц находятся на уровне  $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Следует отметить, что при введении в состав SiTiC 15% (объемн.) BN удалось снизить значение ТКЛР модельного образца на 28% и достигнуть значения  $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Теоретическое моделирование керамических матриц, представленное в табл. 2, иллюстрирует то, что закон аддитивности выполняется наилучшим образом на образце состава SiTiC, в то время как на образцах составов SiHfC и SiTiC+15% (объемн.) BN наблюдаются существенные расхождения с теорией.

Выдвинуто предположение о том, что вклад в погрешность при теоретическом моделировании вносит пористость, которая присутствует в реальных образцах и которую не учитывает закон аддитивности. Именно пористость обеспечивает более низкое экспериментальное значение ТКЛР (по сравнению с теоретическим) ввиду нарушения сплошности материала и фактически меньшего объема образца по сравнению с беспористым материалом [15].

**Заключения**

В работе методом искрового плазменного спекания выполнен синтез модельных образцов, повторяющих фазовый состав матричных керамических материалов. В качестве прекурсоров получены эвтектические сплавы систем Si–Ti и Si–Hf. С помощью методов ДСК и ДТА установлено, что температуры плавления полученных сплавов близки к теоретическим значениям. Установлено, что применение эвтектических сплавов для получения ККМ позволяет снизить температуру жидкофазной пропитки на 80–150°C по сравнению с пропиткой расплавом кремния. На основании термодинамической стойкости проведен выбор модифицирующих добавок (BN, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, алмаз) для регулирования значений ТКЛР в диапазоне температур от 20 до 1500°C. В качестве наиболее оптимальной добавки выбран BN. Проведено модифицирование керамической матрицы состава SiTiC нитридом бора, что позволило снизить значение ТКЛР на 28% (по сравнению с исходным значением), однако вопрос о влиянии пористости на значения ТКЛР остается открытым. Определена окислительная стойкость модельных образцов керамических матриц составов SiHfC и SiTiC. Установлено, что матрица состава SiTiC обладает наивысшей окислительной стойкостью при температуре 1500°C.

**Результаты моделирования по определению значений ТКЛР (α) для многофазных керамических матриц**

Таблица 2

Образец состава SiHfC			Образец состава SiTiC			Образец состава SiTiC+15% (объемн.) BN		
Фаза	Концентрация, % (объемн.)	ТКЛР: α · 10 <sup>6</sup> , K <sup>-1</sup>	Фаза	Концентрация, % (объемн.)	ТКЛР: α · 10 <sup>6</sup> , K <sup>-1</sup>	Фаза	Концентрация, % (объемн.)	ТКЛР: α · 10 <sup>6</sup> , K <sup>-1</sup>
HfSi <sub>2</sub>	28	7	SiC	79	4,7	SiC	68	4,7
HfO <sub>2</sub>	20	6	TiC	20	7,4	TiC	17	7,4
SiC	20	5,5	TiSi <sub>2</sub>	1	12,5	BN	15	3
Si	15	4,7	–	–	–	–	–	–
HfC	12	6,8	–	–	–	–	–	–
HfB <sub>2</sub>	5	6,6	–	–	–	–	–	–
α <sub>теор</sub>		6,11	α <sub>теор</sub>		5,32	α <sub>теор</sub>		4,90
α <sub>эксп</sub>		6,36	α <sub>эксп</sub>		5,76	α <sub>эксп</sub>		4,11
α <sub>ср</sub>		6,24	α <sub>ср</sub>		5,54	α <sub>ср</sub>		4,51
Погрешность: 0,04			Погрешность: 0,08			Погрешность: 0,18		

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environmental applications / ed. by W.G. Fahrenholts, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou. Wiley, 2014. P. 146–160.
2. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the oxidative resistance of high-temperature coating on a SiC material under // High Temperature. 2017. Vol. 55. No. 6. P. 873–879.
3. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
4. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Ермакова Г.В., Прокопченко Г.М., Каблов Е.Н., Кузнецов Н.Т. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. №4. С. 198–211.
5. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2018).
6. Corman G., Upadhyay R., Sinha S. et al. General Electric company: selected applications of ceramics and composite materials // Materials Research for Manufacturing. 2016. P. 59–91.
7. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Ермакова Г.В., Прокопченко Г.М. Синтез наноструктурированного кремния через газовую фазу с применением перхлорсиланов для допирования высокотемпературного композиционного материала на основе карбида кремния // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №4. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-4-4.
8. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3. С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.
9. MAX Phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments / ed. by L.M. Low, Y. Sakka, C.F. Hu. IGI-Global, 2013. 649 p.
10. Lacombe A. Ceramic matrix composites to make breakthroughs in aircraft engine performance // 50<sup>th</sup> AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference (May 4–7, 2009, Palm Spring, CA). 2009. P. 69–74.
11. Naslain R.R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview // Composites Science and Technology. 2004. Vol. 64. P. 155–170.
12. Baroumes L., Bouillon E., Christin F. An improved long life duration ceramic matrix composite material for jet aircraft engine applications // 24<sup>th</sup> International Congress of the Aeronautical Sciences (29 August–3 September, 2004, Yokohama). 2004. Vol. 6. P. 1076–1084.
13. Novitskaya E., Khalifa H.E., Graeve O.A. Microhardness and microstructure correlations in SiC/SiC composites // Materials Letters. 2018. Vol. 213. P. 286–289.
14. Raj S.V., Bhatt R., Singh M. Development of engineered ceramic matrix composites // NASA Aeronautics Research Mission Directorate. Seedling Technical Seminar. February, 2014. 46 p.
15. Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевого расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. №9. С. 1542–1546.