ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛОКОН SIC В КАРБИДОКРЕМНИЕВОМ МАТЕРИАЛЕ НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. С. Н. Перевислов^{1, *}, Т. Л. Апухтина², А. С. Лысенков³, М. Г. Фролова³, М. В. Томкович⁴

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

 2 Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

> ³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия *e-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г. После доработки 22.09.2021 г. Принята к публикации 08.10.2021 г.

Получены SiC-материалы методом пропитки жидким кремнием пористой заготовки, состоящей из карбида кремния и углерода. В состав материала, на стадии подготовки шихтовых композиций, вводили до 18 об. % SiC_f, армирующих материал и придающих ему высокий уровень механических характеристик. При увеличении содержания волокон (>10 об. % SiC_f) снижается плотность и уменьшается прочность материала, тем не менее трещиностойкость его повышается. Максимальное значение критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксировано у материала, содержащего 15 об. % SiC_f – $K_{1C} = 6.0 \pm 0.2$ МПа · м^{1/2}.

Ключевые слова: карбид кремния, волокна, армирование, механические характеристики, трещиностойкость

DOI: 10.31857/S0132665122010103

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния обладает уникальными свойствами: низкой плотностью ($\rho = 3.21$ г/см³) и коэффициентом термического расширения ($a = 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), высокой твердостью $(H_{\rm H} = 31 \ \Gamma \Pi a)$ и высокотемпературной стойкостью, а также устойчивостью к действию многих кислот и щелочей, что позволяет использовать материалы на основе SiC при работе в экстремальных условиях высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Широкое распространение в промышленности SiC получил при изготовлении на его основе узлов трения, абразивных материалов и элементов брони [1].

Высокий уровень свойств достигается на материалах, полученных методами: горячего прессования ($\sigma_{\mu_{3\Gamma}} = 700 \pm 50$ МПа; $HV = 25 \pm 1$ ГПа; $K_{1C} = 6.5 \pm 0.5$ МПа · м^{1/2}); горячего изостатического прессования ($\sigma_{_{\rm H3F}}$ = 800 ± 30 МПа; HV = 26.0 ± 0.5 ГПа; $K_{1C} = 8.0 \pm 0.4$ МПа · м^{1/2}); плазменного спекания ($\sigma_{_{H3T}} = 730 \pm 10$ МПа; $HV = 26.0 \pm 10$ ± 0.3 ГПа; $K_{1C} = 7.5 \pm 0.2$ МПа · м^{1/2}); твердофазного спекания ($\sigma_{\text{изг}} = 400 \pm 20$ МПа; $HV = 26.0 \pm 0.3$ ГПа; $K_{1C} = 4.5 \pm 0.2$ МПа · м^{1/2}) и жидкофазного спекания ($\sigma_{\rm изг} = 550 \pm 20$ МПа; $HV = 21.0 \pm 0.3$ ГПа; $K_{1C} = 5.2 \pm 0.2$ МПа · м^{1/2}) [2], однако низкая производительность методов, высокая трудоемкость и большая усадка при спекании приводят к поиску альтернативных технологий и повышению локальных свойств реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов (SiSiC).

Реакционно-спеченный карбид кремния широко распространен в промышленности благодаря практически безусадочной технологии производства и низкой температуре спекания. SiSiC-материалы получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок, включающих первичный карбид кремния SiC¹ (исходные частицы SiC) и углерод, за счет транспорта углерода через расплав кремния и образования на поверхности первичных частиц вторичного карбида SiC^{II} [3, 4].

Хорошее смачивание углерода расплавом Si с низкой вязкостью и экзотермический характер реакции взаимодействия расплава кремния с твердым углеродом позволяют быстро пропитать пористую заготовку и заполнить все поры. Этот метод приводит к получению плотных SiC/SiC композитов при температурах выше температуры плавления Si (1414°C), при условии формирования исходных заготовок с определенными размером, формой и объемным содержанием пор [5–7]. Чем больше объемное содержание и размер пор в заготовке, тем выше количество свободного кремния в спеченном изделии и тем больше хрупкость материала. Свободный кремний в спеченном материале (выше 15 об. %) снижает вязкость разрушения (ниже 2 МПа \cdot м^{1/2}) и уменьшает механические характеристики как при комнатной, так и при высоких температурах [8–11]. Для снижения количества свободного кремния и повышения жесткости материала в его состав вводят Mo, Nb, Ni и др., а также волокна углерода, которые при взаимодействии с кремнием образуют SiC [11, 12]. Введение волокон углерода, карбида кремния и других материалов, армирующих структуру, повышает механические характеристики материала и в частности трещиностойкость. Сложность измельчения исходных углеродных волокон и их гомогенного перемешивания, а также высокая вероятность разрушения их целостности при пропитке расплавом кремния, приводят к поиску новых подходов при получении армированных углеродными волокнами композиционных SiSiC-материалов. В работе [13] методом горячего шликерного литья с последующим высокотемпературным спеканием получены материалы на основе карбида кремния с добавлением в качестве армирующих компонентов 20 об. % волокон SiC_f с высокой относительной плотностью ($\rho_{oth} = 97-98\%$). Введение в состав оксида алюминия волокон SiC_f позволяет, методом горячего прессования, получить материал с высоким уровнем свойств: E = 421 ГПа; $K_{1C} = 7.1$ МПа · м^{1/2}; $\sigma_{\mu_{3T}} = 480$ МПа [14–16]. В работе [17] получены армированные (до 16 об. % SiC_f) реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы. В качестве волокон использовали керновые SiC_f диаметром до 140 мкм, что привело к их неравномерному распределению в структуре материала, худшей пропитке жидким кремнием и уменьшению уровня механических характеристик керамики. Введение 16 об. % SiC_f приводит к увеличению пористости материала до 12.3% и уменьшению уровня основных механических характеристик (прочности на изгиб, твердости и модуля упругости). Трещиностойкость композита возрастает до 5.2 МПа \cdot м^{1/2} при увеличении содержания волокон до 8 об. %, а затем уменьшается. Представляет интерес исследование структуры и механических характеристик реакционно-спеченного карбидокремниевого материала, армированного бескерновыми волокнами SiC_f.

Целью работы является получение армированных бескерновыми волокнами SiC_f реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов, исследование фазового состава и микроструктуры, а также влияния введения волокон в материал на его механические характеристики.

№ состава	Карбид крем	ния, мас. %	Vглерол* мас %	Волокна SiC _f *,	
	марки М40	марки М5	этлерод, мае. 70	об. %	
1		30	13	0	
2				5	
3	70			10	
4				15	
5				18	

Таблица 1. Составы исследуемых образцов

Углерод и волокна SiC_f вводили в состав исходной шихтовой композиции в количестве сверх 100% основных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как показано в работе [18] для максимальной упаковки частиц при формовании заготовок изделий необходимо использовать порошки разного гранулометрического состава. Составы материалов, исследуемых в работе представлены в табл. 1.

Размер частиц порошка карбида кремния определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 3000: марки M40 – $d_{0.5} = 28.8$ мкм; марки M5 – $d_{0.5} = 3.7$ мкм ("Волжский абразивный завод", Россия). В работе использовали углерод марки К-354. Волокна SiC_f в виде непрерывных нитей получены методом карбонизации поликарбосиланового волокна [18]. Волокна диаметром $d = 44 \pm 3$ мкм (рис. 1) измельчали в планетарной мельнице до размера $d = 44 \pm 3$ мкм, l = 0.5-1.0 мм. Плотность волокон $\rho =$ 2.708 г/см³, прочность на растяжение разных партий волокон $\sigma_{\text{раст}} = 1242.7-$ 2112.5 МПа [19]. Элементный состав волокна (табл. 2) подтверждает его однородность во всем объеме SiC_f.

Исходные порошки карбида кремния в необходимом соотношении (табл. 1) смешивали в барабанном смесителе с углеродом в течении 20 ч, затем в шихту добавляли волокна карбида кремния. Общее время перемешивания шихтовых компонентов 40 ч. Перемешанные порошки пластифицировали 2% раствором органического связующего и гранулировали. Методом полусухого формования при давлении 100 МПа прессо-



Рис. 1. Микрофотография поверхности волокна (*I*), центр волокна (*2*) и элементный рентгенофлуоресцентный анализ волокна SiC_f.

	Содержание элементов в составе волокон SiC _f , мас. %				
Je yłacika	SiK	CK	OK		
1	44.01	47.52	8.47		
2	56.81	36.92	6.27		

Таблица 2. Элементный состав волокна SiC_f

вали образцы размером 6 × 6 × 45 мм, которые сушили при температуре 100–110°С в течение 5 ч и укладывали в графитовые контейнеры, обмазанные гексагональным нитридом бора, во избежание прилипания жидкого кремния к стенкам контейнера, затем засыпали кусковым кремнием d = 3.0-5.0 мм из расчета 0.7 массы кремния от массы заготовки. Пропитку кремнием (реакционное спекание) осуществляли при температуре 1600°С в течение 10 мин в вакууме. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку.

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа на установке Rigaku Smartlab 3. Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Прочность на изгиб измеряли на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX. Модуль упругости определяли на установке 3BУК-130. Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3М; критический коэффициент интенсивности напряжений материалов – по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечатка Виккерса. Исследование микроструктуры образцов проводили на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200 и сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Оборудование частично предоставлено "Инжиниринговым центром" СПбГТИ(ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реакционно-спеченных изделий характерна структура практически беспористого ($\Pi \le 0.5\%$) материала (рис. 2), в которой основной фазой являются зерна первичного карбида кремния SiC^I, фаза между ними – вторичный карбид SiC^{II} (образованный по реакции взаимодействия углерода с кремнием), занимающий 20–30% объема всего материала и напрямую зависящий от количества вводимого в исходную шихту углерода. В составе готового изделия также присутствует непрореагировавший (свободный) кремний, частично растворенный в SiC^{II} (рис. 2).

При изучении результатов РФА видно, что интенсивность пиков Si возрастает при увеличении объемного содержания введенных в состав материала волокон SiC_f. Большое содержание SiC_f приводит к худшей уплотняемости, высокой пористости, большему содержанию свободного кремния и, как следствие, снижению уровня механических характеристик. Увеличение объема свободного кремния происходит за счет снижения содержания фазы карбида кремния (рис. 3). РФА образца, содержащего 5 об. % SiC_f, зафиксировал наличие небольшого количества фазы 15R-SiC, которая при увеличении содержания SiC_f в составе материала более 10 об. % частично переходит в более стабильную фазу 6H-SiC (рис. 3).

С возрастанием объемного содержания SiC_f в составе SiSiC-материалов их плотность уменьшается, достигая значений $\rho = 3.01 \pm 0.01$ г/см³ (материал состава 5), что определяется высокой пористостью ($\Pi = 3.5 \pm 0.2\%$) (рис. 4). Хаотичная упаковка SiC_f не позволяет получать заготовки с высокой плотностью при формовании, что приводит к возрастанию пористости спеченной армированной керамики, увеличению со-



Рис. 2. Микроструктура реакционно-спеченного карбида кремния.



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы реакционно-спеченных SiC-материалов, содержащих 5 об. % SiC_f (*a*); 10 об. % SiC_f(*b*); 15 об. % SiC_f(*b*); 18 об. % SiC_f(*c*).

держания свободного кремния в материале и, как следствие, уменьшению уровня механических характеристик (рис. 5).

Прочность при изгибе армированного материала увеличивается с возрастанием содержания волокон (рис. 5), до максимального значения $\sigma_{\rm изr} = 720 \pm 10$ МПа при 10 об. % SiC_f.



Рис. 4. Зависимости плотности и пористости SiSiC-материалов от объемного содержания SiC_f (● – плотность; ■ – пористость).



Рис. 5. Зависимости модуля упругости и прочности при поперечном изгибе SiSiC-материалов от объемного содержания SiC_f(● – модуль упругости; ■ – прочность при изгибе).

Снижение прочности (при введении >10 об. % SiC_f) объясняется повышением объемной пористости материала более 1.8%, высоким содержанием свободного кремния и, как следствие, хрупкостью керамики.

Модуль упругости зависит от дефектов структуры материала, т.е. микротрещин, объемной пористости и примесных фаз (свободный кремний). При введении в SiSiC-материал волокон (18 об. % SiC_f) его модуль упругости уменьшается до значений $E = 320 \pm 10$ ГПа (материал состава 5) (рис. 5).

Для керамики, спеченной из порошковых компонентов, критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{1C}) зависит от пористости и при ее повышении K_{1C} уменьшается до 5.5 МПа · м^{1/2}. Армирование структуры волокнами SiC_f повышает трещиностойкость керамики. Скорость распространения зародившейся трещины в SiSiCматериале ($V_{3Byka} = 10500 \text{ м/c}$) примерно равна 1/3 $V_{3Byka} - 3500 \text{ м/c}$. При соударении трещины с волокном ее энергии может быть недостаточно для разрушения волокна, поэтому трещина огибает волокна разрушая бо́льший объем материала и уменьшая свою энергию, такой эффект называется "отклонение трещины" [20, 21]. Поэтому трещиностойкость армированных материалов, при увеличении объемного содержа-



Рис. 6. Зависимости критического коэффициента интенсивности напряжений и микротвердости SiSiC-материалов от объемного содержания SiC_f (● – критический коэффициент интенсивности напряжений; ■ – Микротвердость).



Рис. 7. Микроструктура SiSiC-материала с единичным волокном $SiC_f(a)$ и несколькими волокнами (δ).

ния SiC_f, увеличивается – $K_{1C} = 6.0 \pm 0.2$ МПа · м^{1/2} (материал состава 4). При значительном содержании волокон (18 об. % SiC_f) увеличивается пористость материала и количество свободного кремния, из-за чего снижается его трещиностойкость (рис. 6). Введение до 15 об. % SiC_f повышает K_{1C} , т.е. трещиностойкость материала на 80% (по сравнению со стандартным SiSiC-материалом [9]).

Для составов с высокой пористостью и большим объемным содержанием волокон твердость уменьшается $HV = 19.8 \pm 0.2$ ГПа (материал состава 5) (рис. 6).

Микроструктура SiSiC-материала, армированного SiC_f, представлена на рис. 7.

Кремний, пропитывая пористую заготовку, частично по поверхности растворяет волокна SiC_f (рис. 7*a*). Частичное растворение волокон и насыщение фазой SiC пористой заготовки способствует более прочному сцеплению SiC_f с матрицей, что при небольшом объемном содержании волокон (≤ 10 об. % SiC_f) способствует повышению уровня механических характеристик керамики. Однако в местах малого контакта жид-



Рис. 8. Фрактограмма армированного SiSiC-материала (a), область материала, включающая волокно SiCf (b).

кого кремния с волокном прочность сцепления последнего с матрицей слабая и волокна могут вырываться из матрицы при небольшом механическом нагружении (рис. 76).

Для SiSiC-материалов характерно хрупкое разрушение, трещина распространяется вдоль зерен SiC^I. Однако, упрочненные волокнами материалы испытывают частично транскристаллитное разрушение (разрушение зерен (рис. 8a) и волокон (рис. 8δ)), что значительно снижает энергию разрушения керамики и повышает K_{1C} (рис. 6).

Сравнивая свойства реакционно-спеченных нитрида кремния [22], карбида кремния [23] и карбида бора [24] со свойствами, полученных в работе армированных SiSiCматериалов (табл. 3), можно отметить высокую прочность и критический коэффициент интенсивности напряжений армированных карбидокремниевых материалов при достаточно низкой плотности, что определяет широкий спектр применения армированной керамики в качестве конструкционных материалов.

Материал	ρ, г/см ³	П, %	<i>Е</i> _{упр} , ГПа	σ _{изг} , МПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	<i>Н</i> µ, ГПа
Реакционно-спеченный Si ₃ N ₄ [22]	2.85	10.0	230	280	3.0	14.0
Реакционно-спеченный SiC [23]	3.11	0.2	390	400	3.6	21.2
Реакционно-спеченный В ₄ С [24]	2.65	1.5	400	350	3.0	34.0
Реакционно-спеченный SiC + 10 об. % SiC _f	3.06	1.9	360	710	5.6	20.6

Таблица 3. Физико-механические свойства реакционно-спеченных материалов на основе нитрида кремния, карбида кремния, карбида бора

 ρ – плотность; Π – пористость; E_{ynp} – модуль упругости; σ_{u3r} – прочность при изгибе; K_{1C} – критический коэффициент интенсивности напряжений; $H\mu$ – микротвердость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены SiSiC-материалы методом пропитки жидким кремнием пористой заготовки, состоящей из карбида кремния и углерода. В состав материала, на стадии подготовки шихтовых композиций, вводили до 18 об. % волокон карбида кремния. Плотность материалов, при введении 18 об. % SiC_f, снижается с $\rho = 3.11 \pm 0.01$ г/см³ до $\rho = 3.01 \pm 0.01$ г/см³, а пористость повышается до $3.5 \pm 0.2\%$. Уровень механических характеристик снижается при возрастании пористости и свободного кремния в материале, однако значение K_{1C} увеличивается. Максимальное значение критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксировано у материала, содержащего 15 об. % SiC_f – $K_{1C} = 5.2 \pm 0.2$ МПа · м^{1/2}. Введение более 15 об. % SiC_f приводит к снижению уровня механических характеристик.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-17013\20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA. UK-Worcester. 2011. 331 p.
- Riedel R., Chen I.-W., Schmalzried C., Schwetz K.A. Silicon carbide and boron carbide-based hard materials (Chapter 4) // Ceram. Sci. Techn. Mater. Proper. 2010. V. 2. P. 131–227.
- 3. Wilhelm M., Kornfeld M., Wruss W. Development of SiC–Si composites with fine-grained SiC microstructures // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 2155–2163.
- 4. Wilhelm M., Werdenich S., Wruss W. Influence of resin content and compaction pressure on the mechanical properties of SiC–Si composites with sub-micron SiC microstructures // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 981–990.
- 5. *Yanxiang B., ShouHong T., Dongliang J.* The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si // Ceram. Intern. 2004. V. 30. P. 435–439.
- Suyama S., Kameda T., Itoh Y. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. P. 1201–1204.
- 7. Yanxiang W., Shouhong T., Dongliang J. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC // Carbon. 2004. V. 42. P. 1833–1839.
- Munoz A., Martinez-Fernandez J., Singh M. High-temperature compressive strength of reactionformed silicon carbide ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 65–68.
- Lim C.B., Iseki T. Transport of fine-grained b-SiC in SiC liquid Si system // Adv. Ceram. Mater. 1988. V. 3. P. 291–293.
- Herrmanna M., Sempfa K., Kremmera K., Schneidera M., Michaelis A. Electrochemical corrosion of silicon-infiltrated silicon carbide ceramics in aqueous solutions // Ceram. Intern. 2015. V. 41. P. 4422–4429.
- Zollfrank C., Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphic SiSiC ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 51–58.
- Fu Z, Schlier L., Travitzky N., Greil P. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 560. P. 851–856.
- Lenk R., Kriwoschepov A.F., Grosse K. Heissgiessen von drucklos gesintertem siliziumcarbid: herstellung der heissgiess schlicker. Hot-casting of pressureless-sintered silicon carbide: preparation of the casting slip // Sprechsaal. 1995. V. 128. P. 17–20.
- Chou Y.S., Green D.J. Silicon carbide platelet/alumina composites (I): Effect of forming technique on platelet orientation // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 3346–3352.
- Chou Y.S., Green D.J. Silicon carbide platelet/alumina composites (II): Mechanical properties // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1452–1458.
- Chou Y.S., Green D.J. Silicon carbide platelet/alumina composites (III): Toughening mechanisms // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1985–1992.
- 17. Perevislov S.N., Afanas'eva L.E., Baklanova N.I. Mechanical properties of SiC-fiber-reinforced reaction-bonded silicon carbide // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 4. P. 425–429.
- Aroati S., Cafri M., Dilman H., Dariel M.P., Frage N. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 841–845.

- Apukhtina T.L., Shcherbakova G.I., Sidorov D.V., Varfolomeev M.S., Sidorov D.G., Drachev A.I. Reinforcing silicon carbide fibers with protective glass-ceramic coatings // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 806–810.
- Hayun S., Paris V., Mitrani R., Kalabukhov S., Dariel M.P., Zaretsky E., Frage N. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS) // Ceram. Intern. 2012. V. 38. P. 6335–6340.
- Kim S.H., Kim Y.W., Mitomo M. Microstructure and fracture toughness of liquid-phase-sintered β-SiC containing β-SiC whiskers as seeds // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 1117–1121.
- 22. *Perevislov S.N.* Sintering behavior and properties of reaction-bonded silicon nitride // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 2. P. 143–151.
- Nesmelov D.D., Perevisiov S.N. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // Glass Ceram. 2015. V. 71. № 9–10. P. 313–319.
- Perevisiov S.N., Shcherbak V., Tomkovich M.V. Phase composition and microstructure of reactionbonded boron-carbide materials // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 59. № 2. P. 179–183.