НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 9, с. 1039–1044

УДК 666.3/.7

КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ SiC

© 2020 г. М. Г. Фролова[1, *], Ю. Ф. Каргин[1], А. С. Лысенков[1], С. Н. Перевислов[2], Д. Д. Титов[1], К. А. Ким[1], Е. И. Истомина[3], А. В. Алпатов[1], К. А. Солнцев[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[3]Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия

*e-mail: frolovamarianna@bk.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.
После доработки 20.03.2020 г.
Принята к публикации 03.04.2020 г.

Методом горячего прессования при температуре 1850°C получены плотные керамические композиты на основе карбида кремния, армированные волокнами SiC_f. В качестве армирующего компонента использовали волокна карбида кремния, синтезированные методом силицирования углеродной ткани парами SiO. Показано, что с увеличением содержания волокон от 1 до 7 мас. % плотность, прочность при изгибе и трещиностойкость увеличиваются и при 7 мас. % составляют: $\rho = 3.20 \pm 0.01$ г/см^3, $\delta_{изг} = 450 \pm 26$ МПа, $K_{1C} = 5.6 \pm 0.1$ МПа м$^{1/2}$.

Ключевые слова: керамика SiC, волокна, горячее прессование, трещиностойкость, механические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20090055

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида кремния устойчива к окислению, выдерживает длительное механическое воздействие и высокие температуры (до 1800°C). Совокупность свойств делает керамику на основе карбида кремния перспективной для применения в качестве деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущего инструмента, подшипников скольжения и качения, нагревательных элементов и др. [1–7].

Карбид кремния обладает комплексом полезных механических свойств, однако его основным недостатком является хрупкость. Для получения керамики и композиционных материалов на основе SiC используют методы реакционного спекания [8], силицирования углеродных матриц расплавом кремния [9] (в т.ч. деталей сложной геометрической формы [10]), жидкофазного спекания [11, 12] и др. Высокоплотную керамику с высоким уровнем механических и эксплуатационных свойств можно получить методом горячего прессования [13]. Армирование волокнами карбида кремния повышает трещиностойкость и износостойкость керамики и позволяет существенно расширить рамки традиционного использования композитов [14].

Интерес к композитам обусловлен, прежде всего, возможностью управления механическими и физическими характеристиками, которые зависят в первую очередь от свойств исходных компонентов – армирующих элементов и матрицы [1]. Роль матрицы заключается в обеспечении монолитности композита, фиксации формы изделия и взаимного расположения армирующих волокон, распределении действующих напряжений по объему, что обеспечивает равномерную нагрузку на волокно и ее перераспределение при разрушении части волокон [15].

Возможность использования волокон карбида кремния в качестве армирующего компонента обусловливает сочетание свойств, таких как высокая прочность и электропроводность, стойкость к коррозии и высокотемпературной ползучести, жаростойкость, а также их совместимость с матрицами различной химической природы [16, 17]. Ввиду перечисленных особенностей композиты, армированные волокнами SiC_f, способны работать длительное время в условиях высоких температур и агрессивных сред с сохранением высокого уровня эксплуатационных характеристик. Свойства волокон карбида кремния делают их привлекательными для использования в каче-

стве армирующей составляющей в материалах, которые применимы в космической промышленности и ядерной энергетике. Композиты на основе карбида кремния, армированные волокнами SiC_f, перспективны для применения в ядерных реакторах, поскольку обладают лучшими термомеханическими, теплофизическими свойствами по сравнению с металлами. Авторами работ [18–22] активно ведутся разработки методов получения композитов, применяемых в термоядерной энергетике. Однако для применения композитов в ядерной энергетике необходимо использовать непрерывное волокно SiC, так как в любом другом случае свойства композита подобны свойствам монолитной керамики [23].

Высокоплотную карбидокремниевую керамику получают с применением спекающих добавок и с приложением внешнего давления. В процессе получения образцов карбида кремния методом горячего прессования с использованием спекающей добавки на основе оксидов металлов происходит образование жидкого расплава – реализуется механизм жидкофазного спекания. Одним из важных факторов при получении керамики является содержание оксидной добавки. Так, при высоком содержании спекающей оксидной добавки (≥10 мас. %) расплав полностью заполняет пространство между частицами, а его избыток выдавливается из образца и взаимодействует с графитовой пресс-формой, что неизбежно влечет за собой повреждение, а в некоторых случаях разрушение как пресс-формы, так и образца [2, 24, 25].

Целью работы является изучение влияния содержания армирующих волокон SiC_f, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO, на свойства композитов SiC/SiC_f.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали коммерческий порошок карбида кремния фирмы Saint Gobain со средним размером частиц 1–2 мкм, содержащий в качестве спекающей добавки оксиды алюминия и иттрия (10 мас. %). В качестве армирующего компонента использовали волокна карбида кремния, полученные методом силицирования углеродной ткани газообразным SiO [17]. Силицирование углеродной ткани проводили в высокотемпературном лабораторном реакторе периодического действия при температуре до 1400°C. Реактор состоит из двух вложенных друг в друга корундовых тиглей, расположенных в вакуумной печи. На внутренний тигель наматывали углеродную ткань, на дно внешнего тигля в качестве источника паров SiO помещали эквимолярную смесь Si и SiO_2.

Содержание кислорода в образцах волокон определяли методом инфракрасной абсорбции по количеству выделившегося газообразного CO_2 с помощью анализатора фирмы Leco, модель TC-600.

Фазовый состав образцов карбидокремниевой ткани исследовали на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CoK_α-излучение).

Керамические SiC/SiC_f-композиты получали по следующей технологической схеме: ткань SiC разбирали на пучки и измельчали механически до частиц мононитей SiC_f длиной $l = 2–3$ мм, которые смешивали с порошком карбида кремния в планетарной мельнице с шарами из оксида циркония в течение 20 мин в среде изопропанола. Содержание волокон в исходных смесях составляло от 1 до 10 мас. %. Однако равномерно распределить 10 мас. % волокон в матрице не удавалось (вследствие их большой объемной доли). Поэтому исследовали образцы, содержащие 1–7 мас. % SiC_f.

Сушку полученных смесей проводили на воздухе. В качестве временной технологической связки использовали 10%-ный водный раствор поливинилпирролидона, который добавляли в смесь в количестве 3 мас. %. Формование заготовок проводили холодным двухсторонним одноосным прессованием в стальной пресс-форме с приложением давления 100 МПа. Последующее спекание осуществляли методом горячего прессования на установке Thermal Technology Inc. HP20-3560-20 в графитовой пресс-форме при температуре 1850°C с максимальным удельным давлением 30 МПа в среде аргона.

Свойства полученных композитов определяли по стандартным методикам: плотность – по ГОСТ 7025-91; прочность при изгибе методом трехточечного нагружения – по ГОСТ Р 57749-2017 на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX; микротвердость – на микротвердомере ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76); коэффициент трещиностойкости – методом индентирования [26] при вдавливании в образец пирамиды Виккерса (исследования проводили на испытательной машине ТП-7р-1). Измерение термического расширения и определение температурных коэффициентов линейного расширения (**ТКЛР**) образцов композитов с различным содержанием волокон проводили на дилатометре DIL 402 C7G (NETZSCH Geraetebau GmbH, ФРГ). Характер распределения карбидокремниевых волокон в композите определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Qwanta 200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реализация процесса горячего прессования заготовок карбида кремния с оксидными добавками совместно с жидкофазным спеканием позволяет получить плотноспеченную керамику при

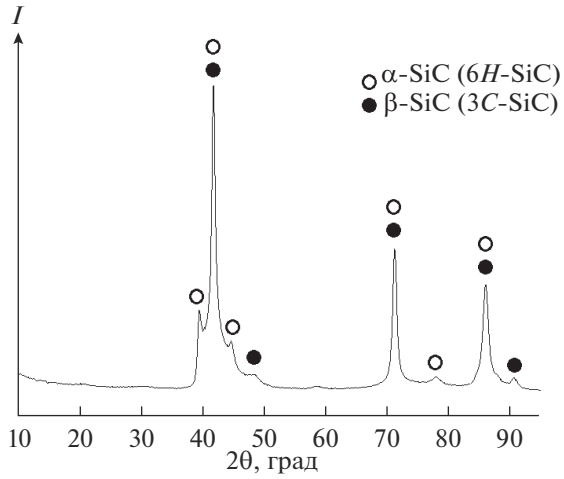

Рис. 1. Дифрактограмма волокон SiC_f, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO.

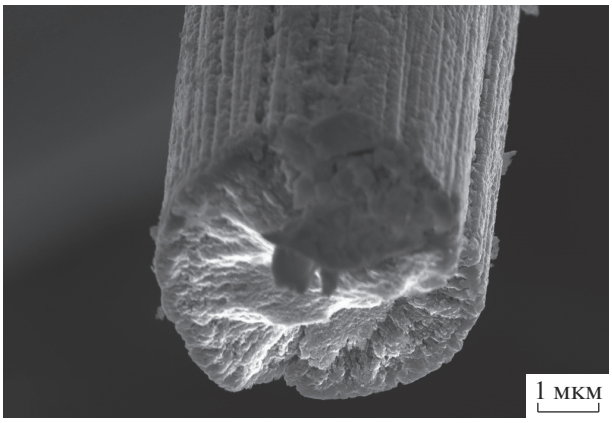

Рис. 2. Излом (РЭМ) единичного волокна SiC_f полученной карбидокремниевой ткани.

температуре обжига до 1850°C (при жидкофазном спекании – 1930°C [2]), а также ограничить рост зерен в процессе спекания – тем самым снижается вероятность возникновения пор в керамическом образце.

На рис. 1 представлена дифрактограмма полученной карбидокремниевой ткани, из которой следует, что волокна состоят из смеси двух модификаций SiC: β-SiC (3*C*-SiC) и α-SiC (6*H*-SiC) с характерным уширением дифракционных пиков, указывающим на образование в ходе силицирования наноразмерных частиц. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью данных базы COD [27]. На рис. 1 отмечены основные дифракционные максимумы (за исключением слабоинтенсивных), относящиеся к политипу 6*H*-SiC (COD, карточка 96-901-1662) и кубической 3*C*-SiC фазе (COD, карточка 96-101-0996), рефлексы которой совпадают (перекрываются) с отражениями α-SiC. Оценка по формуле Шеррера–Селякова размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в частицах карбида кремния, образующих волокно, составляет 10–20 нм.

На микрофотографии излома отдельного волокна (рис. 2) полученной карбидокремниевой ткани видны сросшиеся зерна (кристаллиты) SiC, размер которых (по визуальной оценке) изменяется в широком интервале: от нескольких десятков до сотен нанометров.

По данным анализа кислорода в волокнах карбида кремния, выполненного с использованием методики восстановительного плавления образца в графитовом тигле, его общее содержание в образцах полученной карбидокремниевой ткани не превышает 2.1 мас. %.

Механические свойства образцов полученного композита SiC, армированного карбидокремниевыми волокнами, приведены в табл. 1. Видно, что значения прочности и трещиностойкости композитов выше, чем в неармированной керамике SiC, и увеличиваются с ростом содержания волокон SiC_f. Это обусловлено более сложным механизмом разрушения керамоматричного композита [1, 26, 28]. Низкая скорость распространения трещин в таких материалах обеспечивает повыше-

Таблица 1. Влияние содержания волокон SiC_f на свойства композита SiC/SiC_f

SiC (Saint Gobain), мас. %	Волокна SiC_f, мас. %	ρ, г/см^3	$\delta_{изг}$, МПа	K_{1C}, МПа м$^{1/2}$
100	0	3.21	370 ± 24	4.8
97	3	3.20	435 ± 23	5.1
95	5	3.20	442 ± 23	5.4
93	7	3.20	450 ± 26	5.6

Примечание. Условия обжига: t = 1850°C, 1 ч, атмосфера Ar.

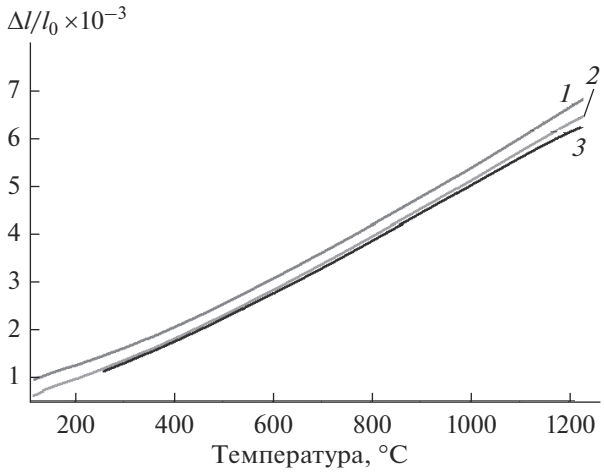

Рис. 3. Кривые относительного удлинения $\Delta l/l_0$ керамических образцов SiC/SiC_f с разным содержанием волокон: *1* – без волокон, *2* – 3 мас. % SiC_f, *3* – 7 мас. % SiC_f.

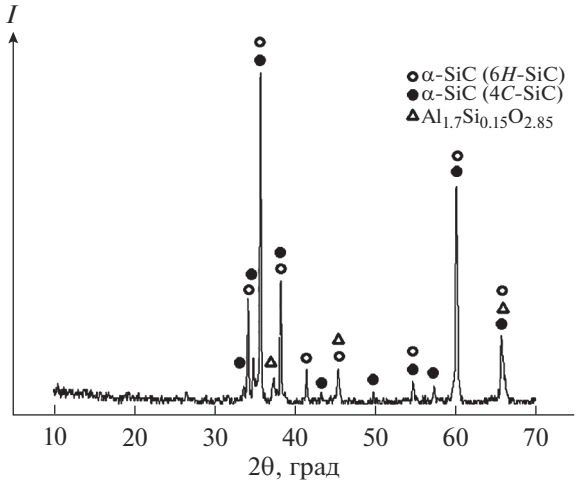

Рис. 4. Дифрактограмма композита на основе карбида кремния, армированного волокнами SiC_f.

ние сроков эксплуатации и надежности композитов. Плотность при изменении концентрации волокон от 1 до 7% изменяется незначительно: от 3.20 до 3.21 г/см^3 (для жидкофазноспеченных – от 3.20 до 3.22). Величина прочности при изгибе $\delta_{изг}$ увеличивается от 370 ± 24 до 435 ± 23–450 ± 26 МПа (для жидкофазноспеченных керамик – 430 МПа, для керамики, полученной реакционным спеканием, 390 МПа [11]). Наиболее заметное влияние армирование волокнами SiC_f оказывает на трещиностойкость композитов: значения K_{1C} возрастают от 4.8 МПа м$^{1/2}$ (образцы без волокон) до 5.1–5.4–5.6 МПа м$^{1/2}$ (3–5–7% волокон SiC_f). Для различных видов (реакционное спекание, жидкофазное спекание, горячее прессование) неармированной керамики SiC значения K_{1C} как правило составляют 3.1–4.8 МПа м$^{1/2}$ [1–4, 8, 11–13].

На рис. 3 приведены зависимости относительного удлинения керамических образцов SiC/SiC_f с разным содержанием волокон: *1* – без волокон, *2* – 3 мас. % SiC_f, *3* – 7 мас. % SiC_f. По величине удлинения Δl определены средние значения ТКЛР композитов в температурном интервале 120–1200°С [29]. Видно, что средние значения ТКЛР образцов композитов при разном содержании волокон изменяются незначительно и составляют (5.23 ± 0.05) × 10^{-6} К$^{-1}$ (образцы без волокон и с 3 мас. % SiC_f), (5.28 ± 0.05) × 10^{-6} К$^{-1}$ (образец с мас. % SiC_f). Очевидно, это связано с тем, что порошок SiC и армирующий компонент (волокна SiC_f) в композите имеют одинаковый состав, а содержание спекающей добавки оксидов алюминия и иттрия в образцах не изменяется.

На рис. 4 представлена дифрактограмма композита на основе карбида кремния, армированного 7 мас. % волокон SiC_f. Данные рентгенофазового анализа анализировали с привлечением базы данных PDF-2 2011. Из рис. 4 следует, что в образцах композита после обжига при 1850°С регистрируются три фазовые составляющие: смесь двух гексагональных политипов α- карбида кремния: 4*H*-SiC (карточка PDF 01-073-1664) и 6*H*-SiC (карточка PDF 01-073-1663), а также силикат алюминия $Al_{1.7}Si_{0.15}O_{2.85}$ (карточка PDF 01-029-0086). Кристаллические фазы, содержащие иттрий (присутствующий в спекающей добавке оксидов алюминия и иттрия) не выявлены. По-видимому, это обусловлено возможным образованием стекол при затвердевании эвтектического расплава в системе Y_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 [30].

Изучение микроструктуры образцов композитов подтверждает хаотичный характер расположения волокон SiC_f в объеме карбидокремниевой матрицы. На рис. 5 приведены микрофотографии шлифов образцов композита на основе карбида кремния, армированного 7 мас. % волокон SiC_f. Видно, что армирующие волокна распределены в объеме композита достаточно равномерно (скоплений частиц мононитей SiC_f не наблюдается); волокна SiC_f сохраняют свою целостность (рис. 5б), что свидетельствует о незначительном взаимодействии спекающей оксидной добавки (при заданных параметрах обжига), распределяющейся по межзеренным границам, с частицами SiC матрицы и армирующего компонента (волокон SiC_f).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования при 1850°С в атмосфере аргона получены керамические композиты на основе карбида кремния (с 10 мас. % спекающей добавки оксидов алюминия и иттрия), арми-

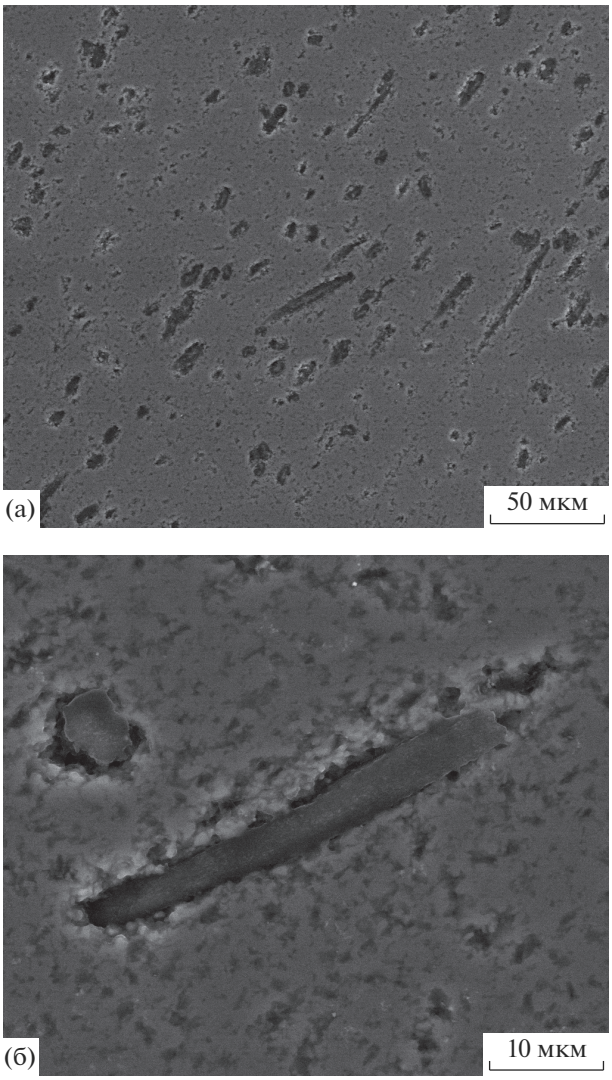

Рис. 5. Микрофотографии (РЭМ) шлифа композита на основе карбида кремния, армированного 7 мас. % волокнон SiC_f.

рованные волокнами SiC (от 1 до 7 мас. %) с плотностью 3.21–3.20 ± 0.01 г/см^3.

Изучено влияние содержания хаотично расположенных в матрице композитов SiC волокон на механические свойства керамических образцов. Показано, что с увеличением содержания волокон значения трещиностойкости и прочности при изгибе возрастают, и в карбидокремниевом композите, содержащем 7 мас. % волокон SiC_f, составляют $K_{1C} = 5.6 \pm 0.1$ МПа м$^{1/2}$, $\delta_{изг} = 450 \pm 26$ МПа.

Таким образом, сочетание горячего прессования при получении композита SiC/SiC_f с жидкофазным спеканием позволяет повысить уровень механических характеристик образцов по сравнению с неармированными.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы УМНИК № 14009ГУ/2019.

Методическая часть работы (РФА, плотность, прочность на изгиб, трещиностойкость, ТКЛР) выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00746-19-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С.* Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности // Новые огнеупоры. 2016. № 4. С. 53–67.
2. *Перевислов С.Н., Томкович М.В., Лысенков А.С.* Жидкофазное спекание карбида кремния с разными активирующими добавками // Новые огнеупоры. 2018. № 10. С. 24–30.
3. *Матренин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика: Уч. пособие. Томск. Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
4. *Гнесин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
5. *Семченко Г.Д.* Карборундовая конструкционная керамика с повышенной трещиностойкостью // Стекло и керамика. 1990. № 6. С. 16–17.
6. *Сидоренко Ю.Н.* Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы: Уч. пособие. Томск: ТГУ, 2006. 107 с.
7. *Войценя В.С., Шепелев А.Г., Пономаренко Т.А.* Перспективы использования SiC/SiC-композитов в термоядерных реакторах (по анализу международных баз данных INIS, MSCI, INSPEC) // Вопросы атомной науки и техники. 2007. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. С. 160–163.
8. *Келина И.Ю., Ленский В.В., Голубева Н.А., Чикина А.А., Параносенков В.П., Посыпкина Л.А.* Ударопрочная керамика на основе карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 1–2. С. 17–24.
9. *Шикунов С.Л., Курлов В.Н.* Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц // Журн. техн. физики. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 1871–1878. https://doi.org/10.21883/JTF.2017.12.45212.2291
10. *Самойлов В.М., Породзинский И.А.* Получение и исследование карбидкремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния // Перспективные материалы. 2014. № 3. С. 67–71.
11. *Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д.* Жидкофазно-спеченный карбид кремния: спекание, структура, механические свойства // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 4/5. С. 3–13.
12. *Soe K.M., Popova N.A., Lukin E.S.* Silicon Carbide Composite Ceramics. Novye ogneupory (New refractories). 2019. № 4. С. 34–39. (In Russ.) https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-4-34-39
13. *Перевислов С.Н., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Томкович М.В.* Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC–YAG // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 206–211.

14. *Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S.* Analysis of the Status and Prospects for the Commercial Use of Fiber-Reinforced Silicon-Carbide Ceramics // Refract. Ind. Ceram. 2012. V. 53. № 1. P. 62–70. https://doi.org/10.1007/s11148-012-9463-9
15. *Фролова М.Г.* Свойства керамики на основе карбида кремния, армированная волоконами SiC // XIV Рос. ежегодная конф. молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" Сб. тр. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. Москва (17–20 октября) 2017. С. 396–397.
16. *Katoh Y., Snead L.L., Henager Jr., Hasegawa C.H.* Current Status and Recent Research Achievements in SiC/SiC Composites // J. Nucl. Mater. 2014. V. 455. № 1–3. P. 387–397.
17. *Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E., Presniakov M.Y., Lysenkov A.S., Frolova M.G.* Siliciding of Carbon Fabrics with Gaseous SiO // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012059. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012059
18. *Luo Y., Zheng S.L., Ma S.H., Liu C.L., Wang X.H.* Mullite-Bonded SiC-Whisker-Reinforced SiC Matrix Composites: Preparation, Characterization, and Toughening Mechanisms // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 16. P. 5282–5293.
19. *Zhun G.-D., Xie R.-J., Mitomo M., Kim Y.-W.* Effect of α-or β-Phase Transformation on Microstructure Development and Mechanical Properties of Fine-Grain Silicon Carbide Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 5. P. 945–950.
20. *Будницкий Г.А.* Полимерные волокна третьего поколения: разработки, свойства, применение // Технический текстиль. 2004. № 10. С. 10–12.
21. *Jones R.H.* Promise and Challenges of SiC_f/SiC Composites for Fusion Energy Applications // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. Part 2. P. 1057–1072.
22. *Snead L.L., Nozawa T., Ferraris M., Katoh Y.* Silicon Carbide Composites as Fusion Power Reactor Structural Materials // J. Nucl. Mater. 2011. V. 417. № 1–3. P. 330–339.
23. *Katoh Y., Snead L.L., Nozawa T., Morley N.B.* Advanced Radiation-Resistant Ceramic Composites // Advances in Science and Technology. Trans Tech Publications, 2006. V. 45. P. 1915–1924. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.1915
24. *Перевислов С.Н., Томкович М.В., Лысенков А.С., Фролова М.Г.* Методы получения и свойства армированных конструкционных материалов // Новые огнеупоры. 2018. № 10. С. 37–48.
25. *Kim Y.-W., Mitomo M., Emoto H., Lee J.-G.* Microstructure of Silicon Carbide with Yttrium, Aluminum Garnet // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 12. P. 3136–3140. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02748.x
26. *Башта А.В., Гогоци Г.А.* Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса // Проблемы прочности. 1990. № 9. С. 49–54.
27. *Gražulis S., Chateigner D., Downs R., Yokochi A.F.T., Quirós M., Lutterotti L., Manakova E., Butkus J., Moeck P.* Crystallography Open Database – an Open-Access Collection of Crystal Structures // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. Part 4. P. 726–729. https://doi.org/10.1107/S0021889809016690
28. *Апухтина Т.Л., Щербакова Г.И., Сидоров Д.В.* Армирующие волокна карбида кремния с защитными стеклокерамическими покрытиями // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 877–882.
29. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
30. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л.: Наука, 1977. Т. 3. Ч. 1. Трехкомпонентные силикатные системы. 586 с.