

К. Т. Н. Л. А. Плясункова, К. Т. Н. И. Ю. Келина, Л. А. Чевыкалова

ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.93.018.9-486

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$

Рассмотрены проблемы создания керамоматричных композитов (КМК) в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$ в условиях горячего прессования. Приведены результаты экспертной оценки физико-механических свойств и исследования микроструктуры композитов методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Комплексный анализ микроструктуры позволил выявить особенности ее формирования в КМК и поведения волокон SiC_f различных типов в условиях разработанной технологии. Дальнейшее повышение уровня свойств КМК в данной системе следует искать в создании межфазного слоя оптимального состава, контролирующего сцепление волокна и матрицы.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), горячее прессование, композиция $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$, механическая смесь $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+MgO}$.

ВВЕДЕНИЕ

Техническая керамика — это обширный класс прогрессивных монокристаллических материалов, которые обладают термодинамической стабильностью, инертностью по отношению к воздействиям многих химически агрессивных сред, высокими показателями механических свойств (упругость, твердость, прочность), а также широким диапазоном изменения теплофизических характеристик в зависимости от состава. Однако особенности межатомных связей ионно-ковалентного типа определяют главный недостаток керамики, ограничивающий ее применение, — хрупкость.

Одним из направлений решения этой проблемы в настоящее время признано создание армированных керамоматричных композитов (КМК). Наряду с активно разрабатываемыми в мире КМК с матрицей на основе SiC интерес представляют и композиты с матрицей Si_3N_4 , армированной волокнами карбида кремния (SiC_f). Использование в качестве матрицы нитрида кремния керамики позволяет получать наивысшие значения прочности и вязкости разрушения, а волокна из карбида кремния обладают высокой стойкостью к окислению и хорошей совместимостью с большинством матричных материалов.

В настоящей работе исследовали микроструктуру и свойства КМК в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$, полученных горячим прессованием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве матрицы использовали ультрадисперсную порошковую композицию $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$, полученную плазмохимическим синтезом (ПХС), а

также механическую смесь $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, в которой Si_3N_4 был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Микроструктура монокристаллического материала $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$ представляет собой высокоплотную матрицу, образованную зернами игольчатой, призматической и неопределенной морфологии размерами 0,5–1,0 мкм с эффектом самоармирования удлиненными зернами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (1–6 мкм); с тугоплавкой межзеренной фазой, представленной фазами $10\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2\cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot \text{Y}_2\text{O}_3$; с высокой степенью кристалличности (до 96 %) (рис. 1, а). Микроструктура монокристаллического материала на основе $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ также состоит из игольчатых зерен размерами 1–5 мкм и крупных зерен вытянутой формы длиной 7–20 мкм (в поперечнике 2–5 мкм). Мелкие зерна группируются вокруг крупных зерен, что также создает эффект самоармирования материала (рис. 1, б). Свойства монокристаллических материалов на основе Si_3N_4 представлены в табл. 1.

В качестве армирующих элементов при создании КМК использовали волокна SiC_f отечественного и зарубежного производства [1, 2]. Как видно из табл. 2, отечественные волокна характеризуются примерно таким же уровнем свойств, что и волокна марки Nicalon. Волокна марки Hi(s) содержат значительно меньшее количество кислорода, что существенно повышает их термическую стабильность. Большей термостойкостью обладают волокна марки Tuganpo, в состав которых входит модифицирующая добавка титана. Для волокон SiC_f характерно плотное строение. По данным [3], они состоят из кристаллитов поликристаллического $\beta\text{-SiC}$ размерами 0,7–10 нм. Кристаллиты

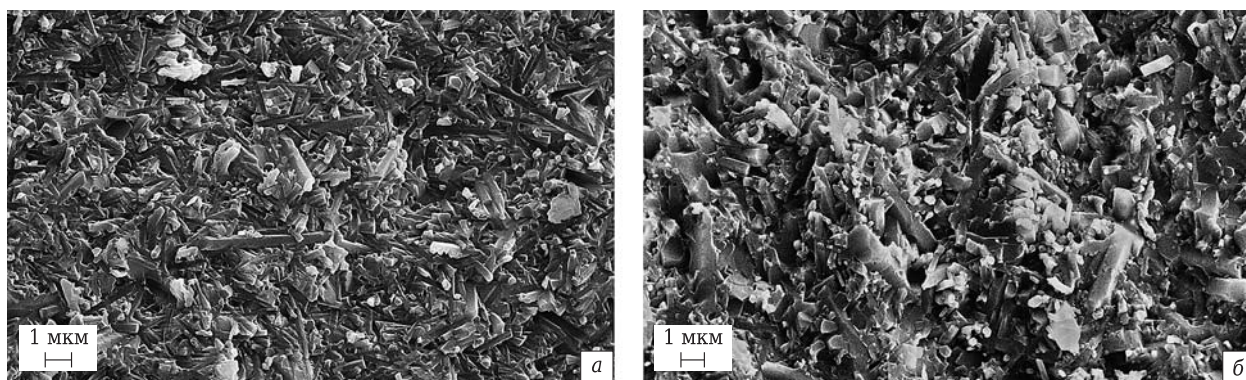


Рис. 1. Микроструктура монолитного материала на основе $[\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3]$ (а) и $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ (б)

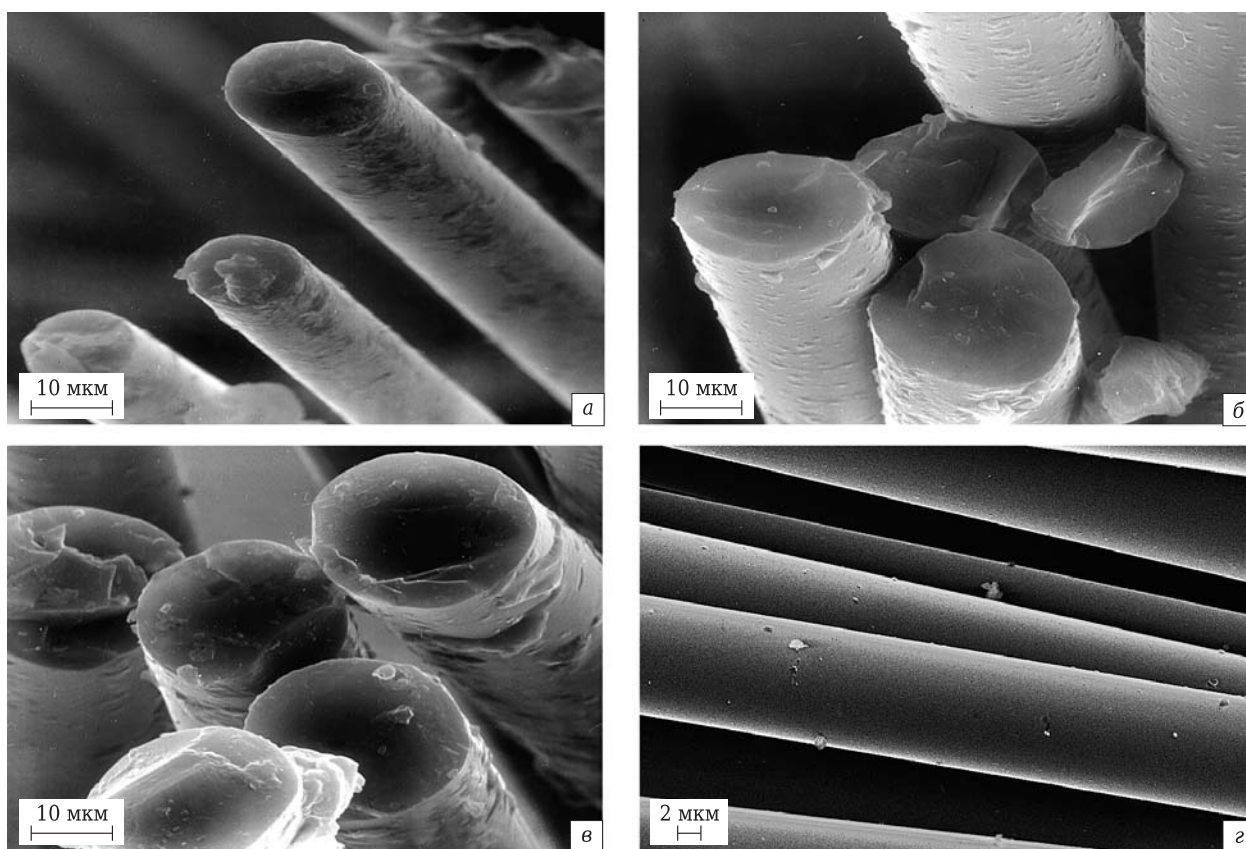


Рис. 2. Морфология непрерывных волокон SiC_f : а — Tyranno TM-S1HO8PX; б — Nicalon Hi(s); в — Nicalon NLM-200; г — производства ВНИИПВ

не имеют преимущественной ориентации в каком-либо направлении. На поверхности зарубежных волокон наблюдаются дефекты в виде образований неопределенной морфологии (рис. 2, а–в). Поверхность экспериментальных волокон отече-

ственного производства гладкая и не содержит явно выраженных дефектов (рис. 2, г).

Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiC}_f$ изготавливали способом горячего прессования препрегов, полученных пропиткой волокон SiC_f суспензией порошка

Таблица 1. Характеристики монолитных матричных материалов

Состав и способ получения исходных порошков	Плотность, г/см^3	Предел прочности при изгибе, МПа	Вязкость разрушения, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	Микротвердость, МПа
$[\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3]$, ПХС	3,45	750	7	17000–20000
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, СВС	3,10	600	5	14000–15000

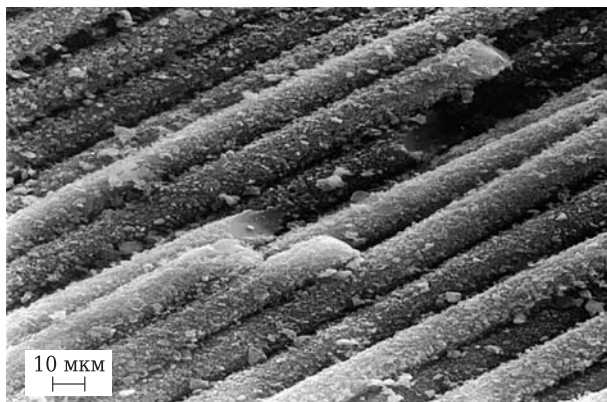


Рис. 3. Структура препрега в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$

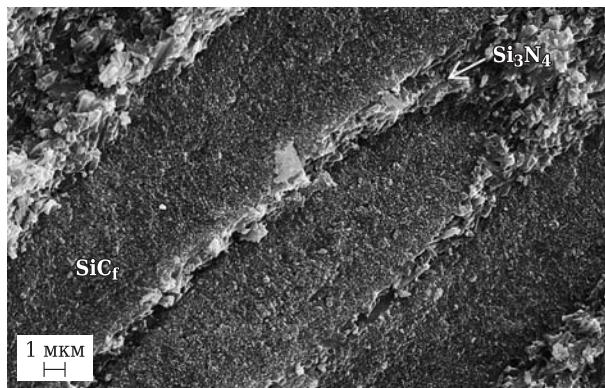


Рис. 4. Распределение матрицы Si_3N_4 между SiC_f в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$

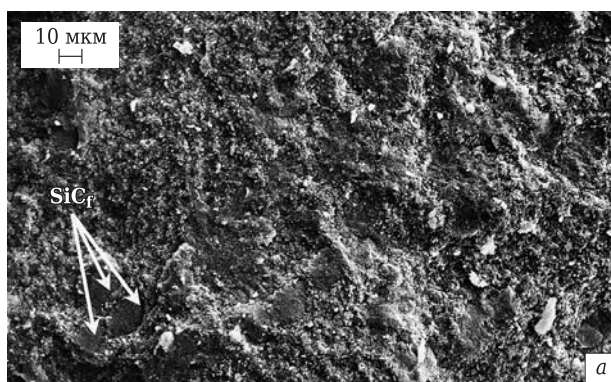


Рис. 5. Ориентация SiC_f в матрице параллельно (а) и перпендикулярно (б) усилию горячего прессования

матрицы в водном растворе полимера на малогабаритной установке ОТГ 35 в графитовых пресс-формах при 1700–1850 °С, давлении 20–25 МПа в среде азота с выдержкой в течение 1 ч. При использовании в качестве исходного сырья механической смеси нитрида кремния с оксидом магния температура и давление составляли 1600–1700 °С и 10–15 МПа соответственно.

На полученных образцах КМК проведена экспертная оценка физико-механических свойств и исследована микроструктура методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе EVO 40 XVP с энергодисперсионным спектрометром «Roentec-Quantax QS1», Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования микроструктуры препрегов показали, что во всех композитах достигается полное смачивание волокон матричным порошком (рис. 3), что обеспечивает изолированность между собой волокон слоем матрицы толщиной 1–10 мкм в процессе синтеза (рис. 4). Также в процессе горячего прессования сохраняются заданная ориентация, форма и геометрические размеры SiC_f (рис. 5). Очень важным с точки зрения

улучшения прочностных характеристик КМК является состояние волокон SiC_f , которые подвергаются воздействию высоких температур в процессе горячего прессования. Исследования с помощью электронной микроскопии показали, что в процессе синтеза композитов в волокнах происходят увеличение размера пор и рост кристаллитов $\beta\text{-SiC}$ от 20 до 100 нм (рис. 6). Увеличение пористости связано с процессами окисления, которые происходят выше 1200 °С в результате взаимодействия кислорода, входящего в состав волокон, с карбидом кремния по реакции $\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO} + \text{CO}$ с образованием нестабильного монооксида кремния. Это приводит к потере углерода, а вследствие этого к понижению прочности волокон [4].

В волокнах Nicalon Hi(s) и Tyranno TM-S1H08PX кристаллиты равномерно распределены в объеме волокна, имеют сферическую форму и образуют агломераты размерами примерно до 200 нм (рис. 6, а, б). В волокнах Nicalon NLM-200 кристаллиты не имеют четко выраженной морфологии, а размер агломератов составляет более 1 мкм (рис. 6, в). Микроструктура волокон SiC_f производства ВНИИПВ различается в зависимости от использованной матрицы. В композитах с

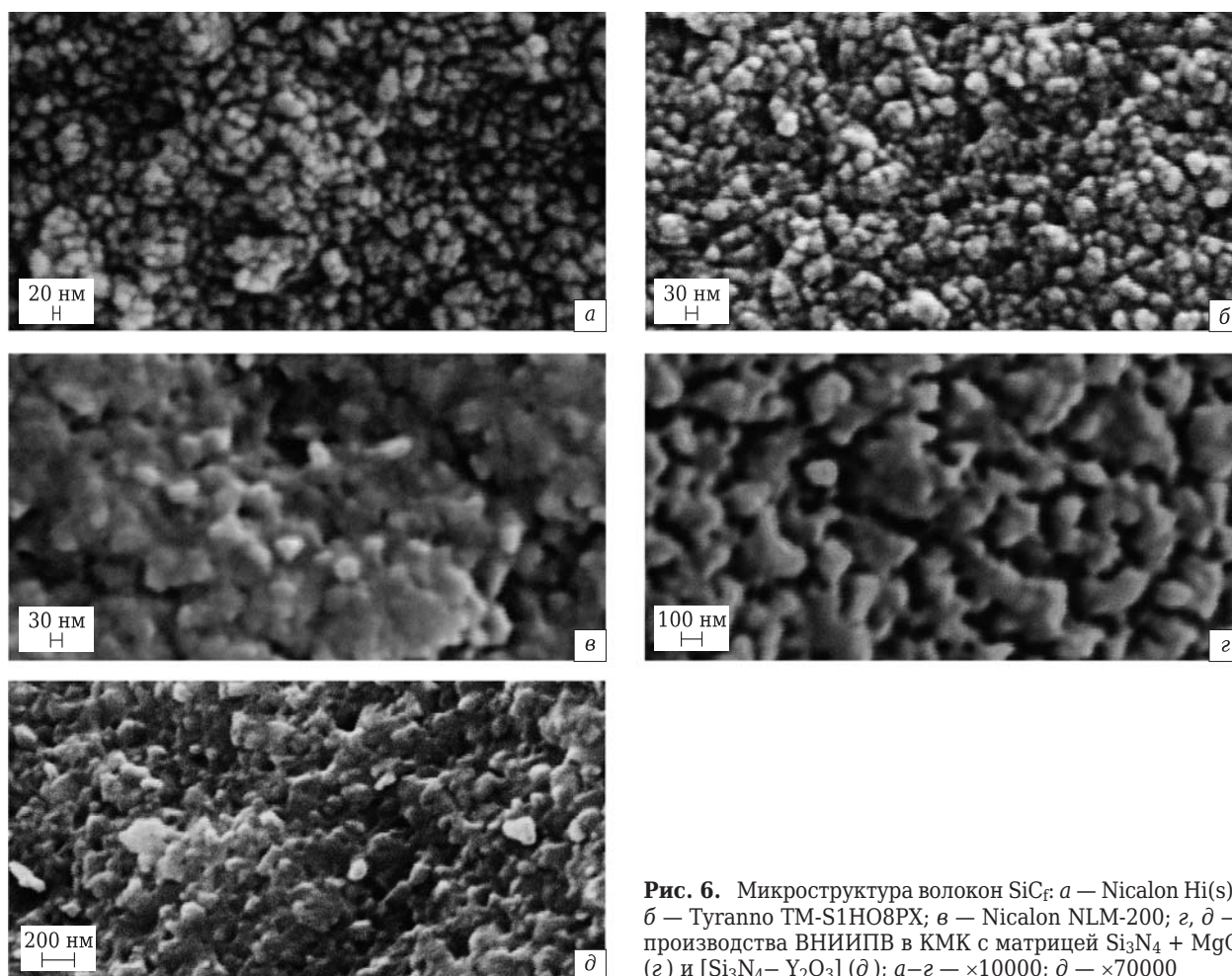


Рис. 6. Микроструктура волокон SiC_f : а — Nicalon Hi(s); б — Tyranно TM-S1HO8PX; в — Nicalon NLM-200; з, д — производства ВНИИПВ в КМК с матрицей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ (з) и $[\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3]$ (д); а-з — $\times 10000$; д — $\times 70000$

матрицей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ кристаллиты в волокнах образуют агломераты неопределенной морфологии размерами от 200 до 400 нм (рис. 6, з), а в композитах с матрицей $[\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3]$ размер агломератов менее 200 нм (рис. 6, д). Во всех волокнах присутствуют поры, которые распределяются по границам агломератов. В КМК с матрицей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ волокна SiC_f имеют наибольший раз-

мер пор, в композитах с матрицей $[\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3]$ — наименьший.

Исследования показали, что все используемые волокна в различной степени претерпевают структурные изменения в процессе синтеза композитов, что является понижающим фактором для достижения высоких значений механических характеристик. Следует отметить, что в меньшей

Таблица 2. Характеристики волокон карбида кремния

Показатели	«UBE Industries», Ltd, Япония	«Nippon Carbon», Япония	«Nippon Carbon», Япония	ГП ВНИИПВ, Россия
Марка	Tyranно	Nicalon	Nicalon	—
Сорт	TM-S1HO8PX	NLM-200	Hi(s)	—
Состав	Si-Ti-C-O	Si-C-O	Si-C-O	Si-C-O
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,7–2,8	2,5–3,0	2,5–3,0	2,0–3,5
Модуль упругости, ГПа	170–180	180–200	300–350	250
Содержание кислорода, %	12	12	0,5	18
Плотность, г/см ³	2,3–2,4	2,5	2,5	—
Примеси, %	Ti (1,5–3,0)	—	—	—
Диаметр, мкм	8–10	12–15	10–15	17–22

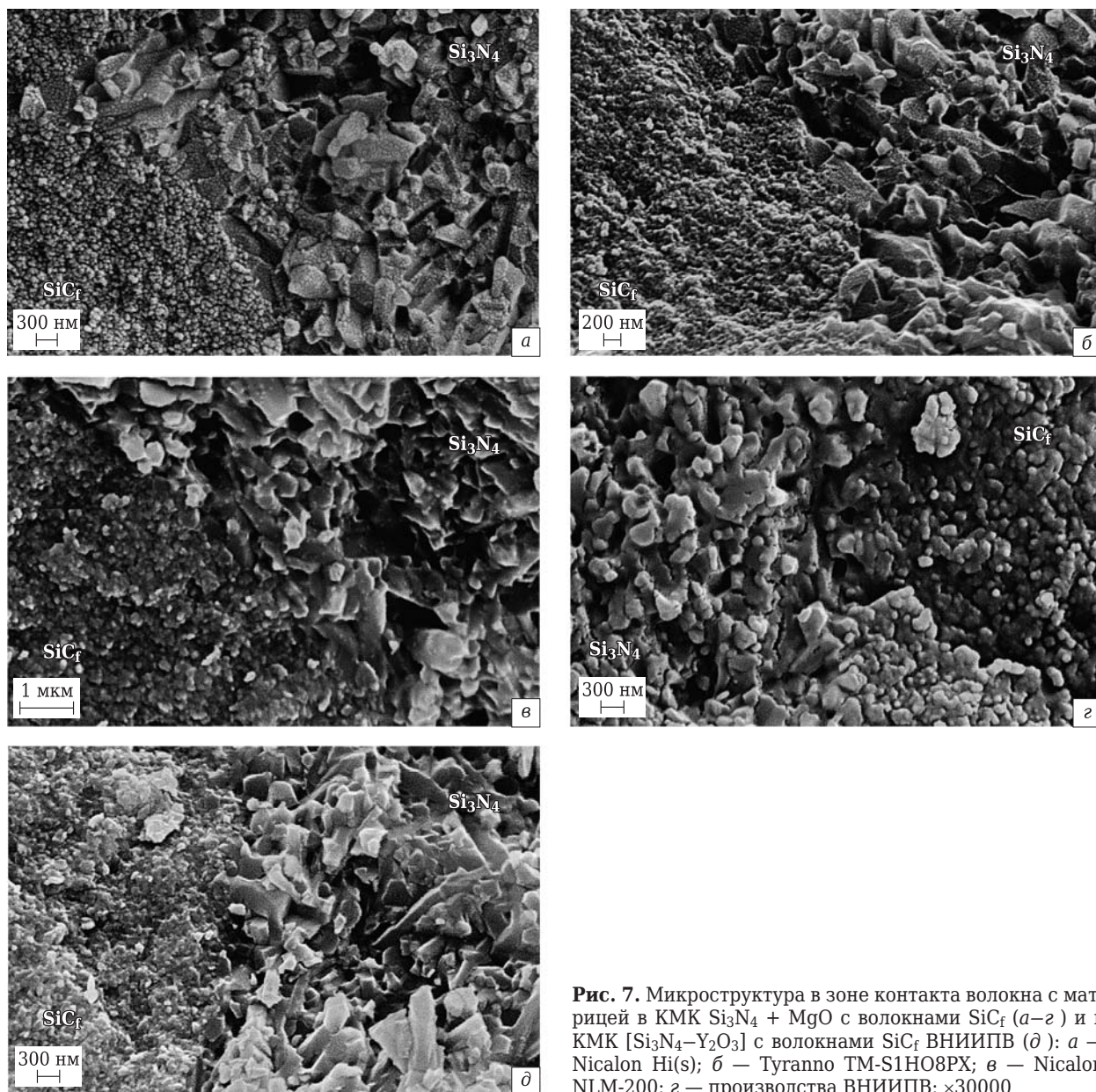


Рис. 7. Микроструктура в зоне контакта волокна с матрицей в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ с волокнами SiC_f (а-г) и в КМК $[\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3]$ с волокнами SiC_f ВНИИПВ (д): а — Nicalon Hi(s); б — Tuganpo TM-S1HO8PX; в — Nicalon NLM-200; г — производства ВНИИПВ; $\times 30000$

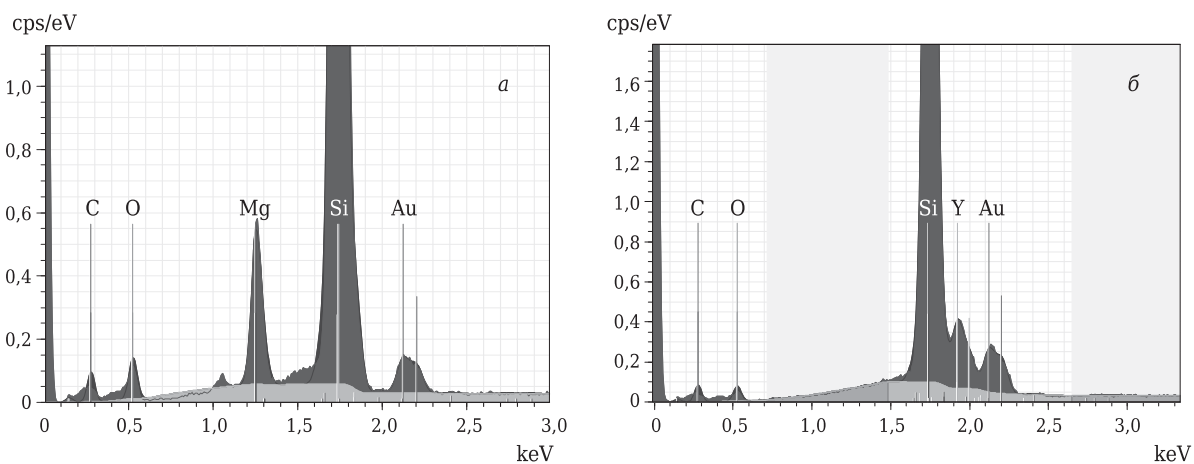


Рис. 8. Типичные рентгеновские спектры волокон SiC_f в КМК с матрицами $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ (а) и $[\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3]$ (б)

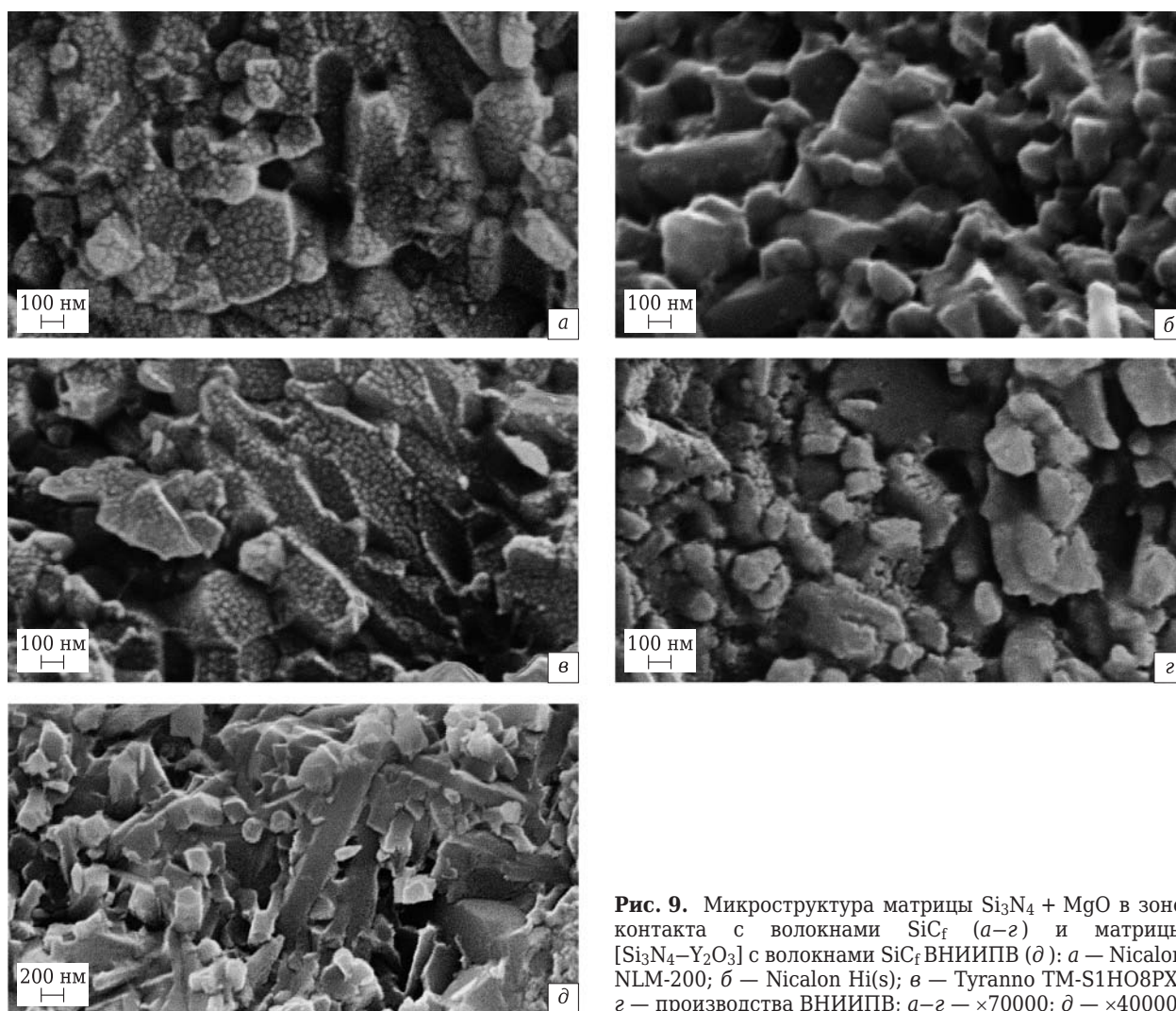


Рис. 9. Микроструктура матрицы $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ в зоне контакта с волокнами SiC_f (а–г) и матрицы $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$ с волокнами SiC_f ВНИИПВ (д): а — Nicalon NLM-200; б — Nicalon Hi(s); в — Tyranno TM-S1HO8PX; г — производства ВНИИПВ; а–г — $\times 70000$; д — $\times 40000$

степени этот процесс проявляется в образцах с матрицей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, армированной волокнами Tyranno TM-S1HO8PX с добавкой титана, который повышает температуру разупрочнения, и волокнами Nicalon Hi(s), которые содержат минимальное количество кислорода. Наименьшему деформированию подвержены отечественные волокна SiC_f в композитах с матрицей $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$.

Исследования с помощью СЭМ границы раздела между волокном и матрицей показали, что между ними во всех композитах наблюдается плотный контакт на уровне химического взаимодействия, однако формирование интерфазы при этом не установлено (рис. 7). По данным РСМА в процессе синтеза композитов происходит диффузия иттрия или магния, входящих в состав исходных матриц, из межзеренной фазы в объем волокон SiC (рис. 8).

Матрица $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$ в зоне контакта с волокнами претерпевает морфологические изменения (рис. 9, а–г). На поверхности зерен наблюдаются выделения неопределенной морфологии размера-

ми около 50 нм. Вероятнее всего, это связано с процессами окисления, которые происходят из-за присутствия кислорода в составе волокон. Наиболее активно окисление матрицы проходит в КМК с волокнами SiC_f Nicalon NLM-200, Tyranno TM-S1HO8PX и ВНИИПВ с максимальным количеством кислорода. В меньшей степени этому процессу подвержены волокна Nicalon Hi(s), так как содержание кислорода в них составляет всего 0,5 %. Матрица $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$ в зоне контакта с волокнами SiC_f ВНИИПВ не претерпевает морфологических изменений в процессе синтеза КМК (рис. 9, д).

Анализ механических свойств образцов показал, что максимальное значение вязкости разрушения получено в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--SiC}_f$ (ВНИИПВ), оно составляет $8,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и обеспечивается прежде всего свойствами матрицы и частично волокнистых слоев (табл. 3). Несмотря на неудовлетворительное состояние структуры волокон и плотный контакт волокон с матрицей, волокнистые слои в силу своих высоких исходных

Таблица 3. Механические свойства КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$

Состав КМК	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$	600	5,0
$[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$	750	7,0
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--SiC}_f$ (ВНИИПВ)	520	8,2
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--SiC}_f$ (Tyranno)	530	5,0
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--SiC}_f$ (Nicalon NLM-200)	540	4,0
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--SiC}_f$ (Nicalon Hi(S))	530	5,0
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--SiC}_f$ (ВНИИПВ)	380	4,2

прочностных характеристик все же выступают в качестве элементов, механически препятствующих распространению трещины, затупляя ее вершину и снижая тем самым концентрацию напряжений при разрушении. При этом предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ в этих композитах меньше, чем у монолитной керамики, и составляет 520 МПа.

Переход от матрицы $[\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3]$ к матрице $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, температура спекания которой ниже на 100–150 °С, существенно сказался на снижении дефектности волокнистого слоя — исчезли полости, пустоты, сгустки стеклофазы, которые проявлялись при более высоких температурах спекания. Однако с точки зрения повышения прочности и вязкости разрушения желаемый результат не был достигнут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что технология горячего прессования обеспечивает достижение заданной структуры в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}_f$: изолированность между собой волокон в монослое слоев матрицы; сохранение формы, геометрических размеров и заданной ориентации волокон, что позволяет конструировать материалы и изделия. Однако улучшение механических характеристик возможно только при использовании химически чистых волокон с применением на них интерфейсных покрытий.

Библиографический список

1. **Матвеев, В. С.** К инвестированию уникальных волокон / В. С. Матвеев, В. П. Бондарь // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 4–9.
2. **Цирлин, А. М.** Волокна на основе керамики-образующих полимеров / А. М. Цирлин, Г. А. Будницкий, З. Ф. Егорушкина // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 4–9.
3. **Конкин, А. А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. — М.: Химия, 1974. — 375 с.
4. **Варшавский, В. Я.** Керамические волокна / В. Я. Варшавский // Химические волокна. — 1993. — № 1. — С. 1–6. ■

Получено 09.01.13

© Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина, Л. А. Чевыкалова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



13-я Международная конференция Европейского керамического общества

23–27 июня 2013 г. г. Лимож, Франция

- От теории к практике: поверхность, частицы, границы зерен, микроструктура и свойства
- Инновационные процессы обработки и синтеза
- Керамические покрытия с заданными свойствами, полученные на основе новых методов осаждения
- Биокерамика и здоровье
- Керамические системы для энергетики и окружающей среды (производство, переработка, хранение)
- Проектирование и разработка керамических композитов
- Электромагнитная и оптическая керамика
- Керамика и огнеупоры для тяжелых условий службы
- Силикатная и традиционная керамика — инновации в производстве строительных материалов
- Архео-материалы

www.esers2013.fr