

На правах рукописи

ПЛЯСУНКОВА ЛАРИСА АЛЕКСАНДРОВНА

**МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА АРМИРОВАННЫХ
КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С МАТРИЦАМИ Si_3N_4 И SiC**

Специальность 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие
«Технология» в лаборатории 13

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
Келина Ирина Юрьевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
Солинов Владимир Фёдорович
ОАО «НИТС»
генеральный директор

кандидат технических наук
Захаров Александр Иванович
РХТУ им Д.И. Менделеева
доцент кафедры химической
технологии керамики и
огнеупоров

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный Институт Авиационного моторостроения
им. Баранова А.И.»

Защита состоится _____ в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г.
Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им Д.И.Менделеева

Автореферат диссертации разослан _____ 2012г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 212. 204.12

Макаров Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Керамика на основе нитрида и карбida кремния обладает 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. Однако особенности ионно-ковалентного типа межатомных связей определяют главный недостаток керамики – хрупкость.

Одно из решений проблемы хрупкости – создание армированных керамоматричных композитов (КМК). В отличие от монолитной керамики эти материалы проявляют нелинейную деформацию до достижения максимальной нагрузки и сохраняют несущую способность при дальнейшем нагружении. Это определяет возможность их применения в различных областях авиационной и космической техники, двигателестроении, приборостроении, обрабатывающей и военной промышленности и др.

Мировой опыт показывает, что, несмотря на значительные успехи в улучшении характеристик КМК, до конца не решена проблема достижения высоких значений вязкости разрушения при сохранении высоких значений прочности. Она напрямую связана с процессами формирования микроструктуры КМК, а именно: достижением равномерности распределения армирующих элементов в матрице; обеспечением в ряде случаев направленности армирования и, следовательно, анизотропии свойств; созданием необходимой границы раздела компонентов – интерфазы; достижением высокой плотности композиционного материала, компоненты которого существенно различаются по термическому расширению и усадке с сохранением целостности армирующих наполнителей. Остается не решенным вопрос о повышении стойкости керамоматричных композитов к высокотемпературному окислению.

Вышесказанное определяет актуальность диссертационной работы, целью которой является: установление взаимосвязи микроструктуры со свойствами КМК с матрицами Si_3N_4 и SiC , армированными нитевидными кристаллами SiC_w , дискретными и непрерывными волокнами C_f и SiC_f .

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- установить особенности формирования микроструктуры КМК в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_f$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$, SiC-C_f в зависимости от объемного содержания, схемы укладки, геометрических параметров армирующих наполнителей;
- выявить особенности формирования интерфазы в переходной зоне армирующий наполнитель – матрица в КМК;
- установить зависимости механических свойств и характера разрушения КМК от параметров микроструктуры и свойств армирующих наполнителей;
- разработать способы защиты от окисления КМК в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$ и SiC-C_f при температурах до $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$.

Методы исследования

Исследования микроструктуры и состава КМК проводили методами оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов. В качестве критериев оценки работоспособности КМК использовали такие свойства, как вязкость разрушения (K_{IC}) и предел прочности при статическом изгибе (σ_{Ist}). Эти свойства, а также микротвердость и плотность КМК определяли по дей-

На защиту выносятся:

- 1) особенности формирования микроструктуры КМК в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_f$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$, SiC-C , путем варьирования таких параметров, как схема укладки, объемное содержание, размер армирующих наполнителей, состояния границы раздела наполнитель – матрица и других для достижения высоких значений механических свойств в материалах при температурах до 1500°C ;
- 2) особенности реализации псевдопластичного механизма разрушения КМК, обусловленного выдергиванием волокон из матрицы и переориентацией трещины при её взаимодействии с границей раздела, за счет формирования интерфазы в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$;
- 3) оптимальные параметры микроструктуры, обеспечивающие достижение максимальных механических свойств КМК с матрицами Si_3N_4 и SiC при температурах до 1500°C ;
- 4) способы защиты от окисления КМК с волокнами C_f , повышающие работоспособность материала при температурах до 1300°C путем формирования на поверхности композитов с матрицей Si_3N_4 защитного слоя на основе SiO_2 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при кратковременной термообработке при 1500°C и поверхностного защитного слоя состава $\text{SiC}+\text{B}$ в композитах с матрицей SiC , образующегося в процессе вторичного силицирования при 1500°C в течение 2 ч после нанесения на поверхность образцов формальдегидного связующего (бакелитовый лак) с добавкой аморфного бора.

Личный вклад соискателя заключается в выборе экспериментальных подходов и методов исследования, обработке и интерпретации полученных результатов. Большую часть экспериментальных работ соискатель провел самостоятельно, а отдельные эксперименты проводились с участием других специалистов.

Апробация работы

Основные результаты диссертации доложены на: 5-ом Международном научно-техническом симпозиуме «Авиационные технологии XXI века» (ЦАГИ, г. Жуковский, 1999 г.); 7-ом Международном симпозиуме «Механика разрушения керамики» (Москва, 1999 г.); 7-ом Международном симпозиуме «Керамические материалы и элементы для двигателей» (Германия, 2000 г.); Всероссийской конференции молодых ученых «Проблемы исследований и разработок по созданию силовых и энергетических установок XXI века» (ЦИАМ, г. Москва, 2000 г.); конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов, сырьё, синтез, свойства» (г. Сыктывкар, 2001 г.); Международном симпозиуме «Авиационные технологии XXI века» ASTEC'01 (ЦАГИ, г. Жуковский, 2001 г.); Международной конференции «Передовая керамика третьему тысячелетию» (г. Киев, Украина, 2001 г.); XVI и XVII конференциях «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск, 2001, 2004 г.); 10-ом Международном керамическом конгрессе и 3-ем форуме новых материалов (г. Флоренция, Италия, 2002 г.); XXIII Российской школе по проблемам науки и технологий (г. Миасс, 2003 г.); 3-ей международной конференции «Теория и практика технологии и производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» (г. Москва, 2003 г.); 12 и 13-ой Международных конференциях «Механика композиционных материалов» (г. Рига, Латвия, 2002, 2004 г.).

Работа выполнена в рамках ФЦП: «Развитие гражданской авиационной техники России на 2002-2010 годы и на период до 2015 года», «Реформирование и развитие оборонно-промышленного комплекса (2002-2006 годы)», «Национальная технологи-

Для исследования были выбраны КМК на основе матриц Si_3N_4 и SiC как наиболее устойчивых к высокотемпературному окислению. Образцы изготавливали тремя способами: горячим прессованием механической смеси исходных компонентов (НР), горячим прессованием препрого, полученных пропиткой волокон суспензией порошка матрицы в водном растворе полимера (SHP) и комбинированным способом, сочетающим процессы пропитки полимером волокнистого каркаса и пиролиза (PIP) с последующим спеканием заготовки в процессе силицирования (LSI). В качестве армирующих наполнителей были выбраны наиболее используемые в мировой практике нитевидные кристаллы (НК) SiC_w , волокна SiC_f и C_f , так как они являются жаропрочными и жаростойкими.

Основные характеристики исследованных КМК приведены в табл. 1.

С целью защиты КМК $\text{SiC}-\text{C}_f$ от окисления на поверхности композитов формировали слой из SiO_2 путем нанесения кремнийорганической жидкости и слои SiC-B , SiC-BN путем нанесения смеси фенолформальдегидного связующего с добавкой аморфного бора или нитрида бора в количестве 6 - 7 и 13 %.

Процесс окисления КМК $\text{SiC}-\text{C}_f$ проводили при температуре 1300°C на воздухе в течение 25 ч.

Исследование микроструктуры КМК проводили с использованием оптических микроскопов Neophot-30 (Германия), Nikon SMZ-1 (Япония) и электронных сканирующих микроскопов (СЭМ) JSM-35CF (Япония) и EVO 40 XVP с энергодисперсионным спектрометром (Германия). Фазовый состав КМК определяли с помощью дифрактометра общего назначения ДРОН 6.0 (Россия). Определение прочности при статическом изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) и вязкости разрушения (K_{1c}) КМК проводили на установке 9024ДП 100/1500 (Россия). Микротвердость (HV) определяли на микротвердомере ПМТ-3 по методу Викерса (HV). Определение истинной плотности (ρ) осуществляли пикнометрическим методом в соответствии с ГОСТ 2211 - 65.

Третья глава посвящена исследованиям микроструктуры, механических свойств и стойкости к высокотемпературному окислению КМК с матрицей Si_3N_4 .

В процессе исследований были установлены следующие особенности формирования микроструктуры в КМК в системах $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiC}_w$, $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{C}_f$, $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiC}_f$ при горячем прессовании:

- наличие хаотичной ориентации зерен матрицы, НК и дискретных волокон в плоскости, перпендикулярной направлению приложения усилия при горячем прессовании, независимо от объемного содержания и геометрических параметров;
- равномерное распределение в матрице мелких и крупных НК – в количестве до 20 и 40 %, соответственно, и дискретных волокон C_f – в количестве до 40 %;
- формирование плотной матрицы с удлиненными зернами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ размером 0,5 x (1-2) мкм, являющееся оптимальным для достижения высоких значений вязкости разрушения и прочности, при объемном содержании НК в количестве до 20 % и C_f – до 10 %;
- изолированность непрерывных волокон SiC_f и C_f друг от друга слоем матрицы, при этом сохранена их заданная ориентация, форма и геометрические размеры;
- изменение структуры и состава SiC_f и C_f вследствие окисления и взаимодействия их с матрицей;

- окисление матрицы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ в зоне контакта с SiC_t и проявление начальной стадии окисления матрицы в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_t$, при объемном содержании C_t в количестве 30 - 40 %;
- растрескивание матрицы в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_t$ при объемном содержании C_t в количестве 40 % вследствие увеличения уровня растягивающих напряжений из-за разницы ТКЛР волокон и матрицы.

Исследование границы раздела наполнитель – матрица в композитах, показало, что в процессе горячего прессования в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_t$ между наполнителями и матрицей формируется слой интерфазы толщиной соответственно 0,1 и 1-1,5 мкм по механизму смачивания наполнителей межзеренной фазой (рис. 1 а, б). Методами рентгеноспектрального микроанализа впервые удалось идентифицировать состав интерфазы в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_t$, который включает в себя одно или несколько соединений из ряда: $\text{Y}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, SiO_xC_y , SiC_xN_y , SiC в зависимости от марки углеродного волокна.

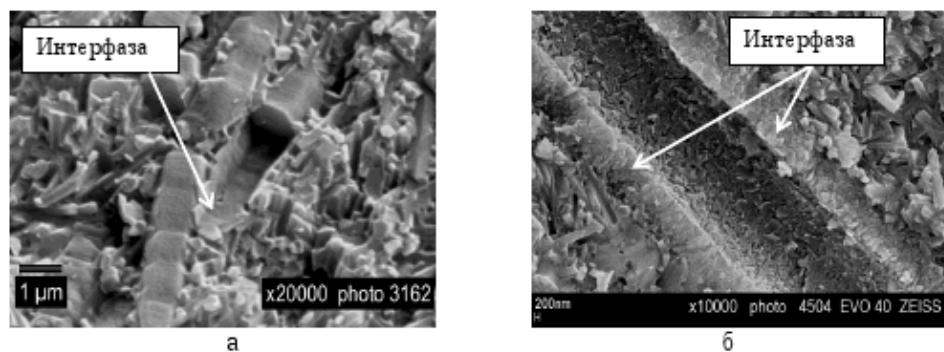


Рисунок 1 – Морфология интерфазы в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ (а) и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_t$ (б)

В КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_t$ волокна и матрица контактируют друг с другом на уровне химического взаимодействия, однако формирования интерфазы не происходит.

Фрактографические исследования показали, что разрушение КМК в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_t$ характеризуется преимущественным выдергиванием НК и волокон из матрицы, разрушением по интерфазе, по границе раздела армирующий наполнитель – интерфаза и транскристаллитным разрушением НК и С_t (рис. 2 а - г).

При анализе механических свойств КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ установлено, что армирование SiC_w в количестве 20% обеспечивает максимальное повышение вязкости разрушения до 11 МПа·м^{1/2}, прочности при изгибе – до 1000 МПа и микротвердости – до 26000 МПа (табл. 2). Эти композиты не уступают по комплексу свойств лучшим зарубежным аналогам и в отличие от них, сохраняют высокую прочность до 900 МПа и обеспечивают возрастание вязкости разрушения до 14 МПа·м^{1/2} при температуре 1300°C.

Учитывая то, что в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_t$ в процессе формирования микроструктуры происходит плотный контакт волокон с матрицей на уровне химического взаимодействия, а также изменение структуры волокон и окисление матрицы значения вязкости разрушения и прочности остаются на уровне монолитной керамики (табл. 3). Повышение этих

10000 0010 010 4 2515

0000 пою 316

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

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

Таблица 4 – Физико-механические свойства КМК $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}_f$

Состав КМК	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{пр}}, \text{МПа}$	$K_{1c}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$	3,45	750	7
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 5\% \text{C}_f$ (T-300)	3,25	820	8,4
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 5\% \text{C}_f$ (M60J)	3,2	500	5,6
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 5\% \text{C}_f$ (УКН-П5000)	3,2	540	7,3
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 10\% \text{C}_f$ (УКН-П5000)*	3,0	610	9,8
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 20\% \text{C}_f$ (УКН-П5000)	2,98	370	3,3
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 30\% \text{C}_f$ (УКН-П5000)	2,92	350	3,2
$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - 40\% \text{C}_f$ (УКН-П5000)	2,56	100	2,1

* многослойная схема укладки волокон

В КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$ максимальный эффект от армирования дискретными углеродными волокнами проявляется при использовании высокопрочных волокон Т300. Прочность достигает 820 МПа, а вязкость разрушения $8,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (табл.4). В многослойных структурах получено максимальное значение вязкости разрушения, равное $9,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Прочность при этом остается на высоком уровне и составляет 610 МПа.

Исследования высокотемпературного поведения КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$ на воздухе показали, что при температуре 1100°C в течение 1 часа происходит выгорание волокон на глубину до 30 мкм, которое предотвращается формированием слоя на основе SiO_2 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ толщиной до 20 мкм. Потери массы в зависимости от исходных волокон изменяются на порядок, от 0,02 % для образцов с волокнами Т300 до 0,23 % с волокнами УКН-П5000. В многослойных композитах потери массы больше, 1,42 %, что обусловлено значительным окислением слоя с непрерывными волокнами.

При увеличении температуры до 1500°C в КМК $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}_f$ происходит незначительное приращение массы (0,05-0,06 %), при этом углеродные волокна сохраняют свою целостность. Это объясняется тем, что при кратковременном окислении при этой температуре на поверхности КМК с большой скоростью формируется плотный слой толщиной 10-15 мкм на основе SiO_2 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, препятствующий диффузии кислорода вглубь композита. При этом потери массы в КМК с непрерывными волокнами уменьшаются в 2 раза по сравнению с композитами, окисленными при более низкой температуре.

ШШ 1 1