

УДК 666.3-127.7; 54.057

DOI: 10.17223/00213411/64/2-2/83

Е.П. СЕДАНОВА, Е.Б. КАШКАРОВ, М.С. СЫРТАНОВ, А.М. ЛИДЕР

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ *

Искровым плазменным спеканием прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC получены образцы композитов SiC и керамических композиционных материалов SiC_f/SiC, армированных карбидокремниевым волокном. Исследовано влияние параметров спекания: температуры, давления, времени – на состав, структуру и механические свойства полученных материалов. Установлено, что увеличение давления, прикладываемого к исходному сырью при спекании, от 20 до 60 МПа снижает пористость полученных композитов SiC с 21.2 до 17.3% соответственно. При спекании прекерамической бумаги, послойно армированной SiC-волокнами, при 2100 °С, 60 МПа в течение 3 мин получен образец высокопрочного композита, величина прочности на изгиб и модуль Юнга которого составили 430 МПа и 297 ГПа соответственно.

Ключевые слова: карбид кремния, искровое плазменное спекание, прекерамическая бумага, непрерывные волокна, прочность на изгиб.

Введение

Физико-химические свойства карбидокремниевой керамики, такие, как жаростойкость, прочность, химическая инертность, делают этот материал перспективным для использования в атомной отрасли [1]. Композиты на основе карбида кремния (SiC) обладают меньшим сечением захвата тепловых нейтронов, а также существенно большей стойкостью к окислению при высоких температурах по сравнению с традиционно применяемыми циркониевыми сплавами [1–3].

В работах [2, 3], направленных на исследование перспективы использования керамических композитов на основе SiC, в качестве материалов оболочечных труб ТВЭЛов водо-водяных энергетических реакторов, как правило, рассматриваются трубчатые образцы, полученные по технологии химической инфильтрации из паровой фазы карбида кремния на каркас из сплетенного карбидокремниевое волокна (SiC_f) на графитовом стержне. Результаты испытаний на окисление в потоке водяного пара композитов SiC_f/SiC показали, что выделение водорода в процессе высокотемпературного окисления таких материалов примерно в 40 раз ниже, чем при окислении традиционно применяемых в отрасли цирконий-ниобиевых сплавов. Однако отмечается сложность и длительность проведения процедуры химической инфильтрации, высокая стоимость и токсичность расходных материалов.

В данной работе рассматривается возможность получения высокопрочных композитов на основе карбида кремния при высокотемпературном спекании прекерамических бумаг. Прекерамические бумаги – материалы, представляющие собой матрицу из органических волокон целлюлозы и неорганического порошкового наполнителя [4]. Основным преимуществом прекерамической бумаги является возможность получения заготовок сложной формы перед термической обработкой, так как бумага легко может быть подвержена механической или лазерной резке. Более того, предполагаются различные варианты послойного армирования для повышения механических свойств изделий из бумаги и создания градиентных структур при чередовании слоев бумаги с разным составом и/или других материалов. Одним из наиболее эффективных методов изготовления керамики на основе карбида кремния является метод искрового плазменного спекания (ИПС), который позволяет получать плотные керамические материалы за короткий по времени цикл спекания без предварительной обработки исходного сырья [5].

Цель настоящей работы – исследование влияния параметров искрового плазменного спекания на состав, структуру и механические свойства материалов на основе SiC, полученных из прекерамических бумаг, в том числе послойно армированных непрерывными волокнами.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-19-00192) и в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Материалы и методы

В качестве наполнителя для получения прекерамических бумаг были использованы порошки SiC фракцией до 10 мкм. Подробное описание технологии производства прекерамических бумаг представлено в работе [4]. Долю наполнителя в бумаге при ее получении возможно варьировать от 60 до 90 мас. %. Влияние содержания порошкового наполнителя на свойства получаемой керамики описано в работе [6]. В данном исследовании были использованы прекерамические бумаги с содержанием порошкового наполнителя 90 мас. %.

Образцы для спекания были выполнены в виде 12 дисков прекерамической бумаги диаметром 20 мм, уложенных послойно в стопку. Диски были получены путем механической обработки полотна бумаги. Для композитов SiC_f/SiC в качестве армирующего материала использовались непрерывные волокна из карбида кремния. Керамические волокна укладывались параллельно поверхности дисков из прекерамической бумаги. Армирование материала непрерывным волокном обеспечивает более высокую прочность вдоль направления укладки волокна, в то время как механические свойства поперек укладки снижаются [7]. Для компенсации этого эффекта угол между соседними, через два слоя бумаги, слоями армирующего волокна отличался на 90°.

Спекание материалов осуществлялось с использованием установки SPS 10–4 («Advanced Technology», США). Диаметр прессформы составлял 20 мм. Спекание композитов проводилось при следующих параметрах: скорость нагрева – 180 °С/мин, температура синтеза – 1800–2100 °С, время синтеза – 3–10 мин. Давление при синтезе композитов варьировалось от 20 до 60 МПа. Схема процесса подготовки и спекания образцов для исследования, армированных волокном, представлена на рис. 1.

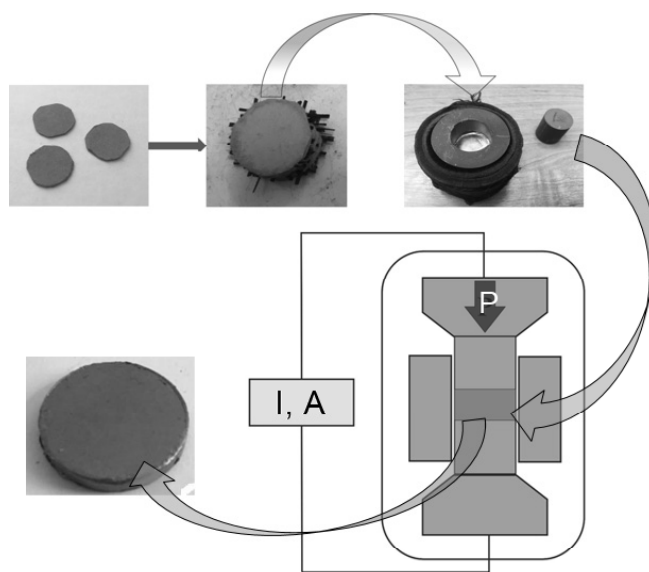


Рис. 1. Схема синтеза образцов SiC_f/SiC из прекерамических бумаг методом ИПС

Полученные образцы после обработки поверхности были исследованы методом гидростатического взвешивания с целью определения плотности и пористости материала образцов. Взвешивание проводилось с использованием аналитических весов Sartorius ME 235 S. В качестве жидкости использовался керосин (плотность 0.784 г/см³ при 20 °С).

Анализ фазового состава осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α-излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight («Shimadzu», Япония). Анализ микроструктуры образцов проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega 3.

Испытания на изгиб исследуемых образцов проводились на испытательной машине Gotech al7000m. Принимая во внимание, что размер изготовленных образцов меньше минимального размера для трехточечных и четырехточечных испытаний на изгиб, было изготовлено специальное устройство для испытаний образцов малого размера согласно [8, 9]. Для испытаний методом электроэрозионной резки были подготовлены серии образцов диаметром 7.9 мм и толщиной 1 мм. Мо-

дуль Юнга синтезированных материалов определялся по методу акустического резонанса на основе данных, полученных при ультразвуковом контроле образцов толщиномером 45MG Olympus.

Результаты и их обсуждение

Полученные образцы представляют собой плотные диски без видимых трещин и расслоений. На поверхности наблюдается графитовая пленка толщиной 100–150 мкм, которая была удалена механическим шлифованием с последующей полировкой.

Результаты гидростатического взвешивания образцов, синтезированных методом ИПС при различных параметрах, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты гидростатического взвешивания

Образец	Давление синтеза, МПа	Длительность спекания, мин	Волокно	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %
SiC _f /SiC–20–3	20	3	Есть	2.49	21.2
SiC _f /SiC–20–10	20	10	Есть	2.49	21.2
SiC _f /SiC–40–3	40	3	Есть	2.50	20.9
SiC _f /SiC–40–10	40	10	Есть	2.51	20.7
SiC–20–10	20	10	Нет	2.53	20.0
SiC _f /SiC–60–3	60	3	Есть	2.54	19.6
SiC _f /SiC–60–10	60	10	Есть	2.61	17.3
SiC–40–10	40	10	Нет	2.64	16.6

Как видно из результатов, добавление карбидокремниевых волокон приводит к снижению плотности материала. Для всех серий образцов плотность композитов SiC_f/SiC, выдержанных при температуре 2100 °С в течение 10 мин, выше, чем у спеченных за 3 мин. Необходимо также отметить, что плотность композитов увеличивается с ростом давления спекания. Наибольшее значение плотности композита SiC_f/SiC, полученного при 60 МПа и 10 мин, составляло 2.61 г/см³. Для образцов SiC, полученных при 40 МПа, – 2.64 г/см³.

Анализ изменения микроструктуры образцов SiC (рис. 2) показал, что с увеличением температуры спекания от 1800 до 2100 °С и давления от 20 до 60 МПа микроструктура материала становится более плотной. Следует отметить, что температура 1800 °С недостаточна для синтеза керамики SiC, поскольку частицы порошка слабо связаны между собой. На СЭМ-изображениях также наблюдаются вытянутые поры, образовавшиеся при разложении целлюлозных волокон. Поры сохраняются в структуре образцов, синтезированных при относительно низких значениях давления.

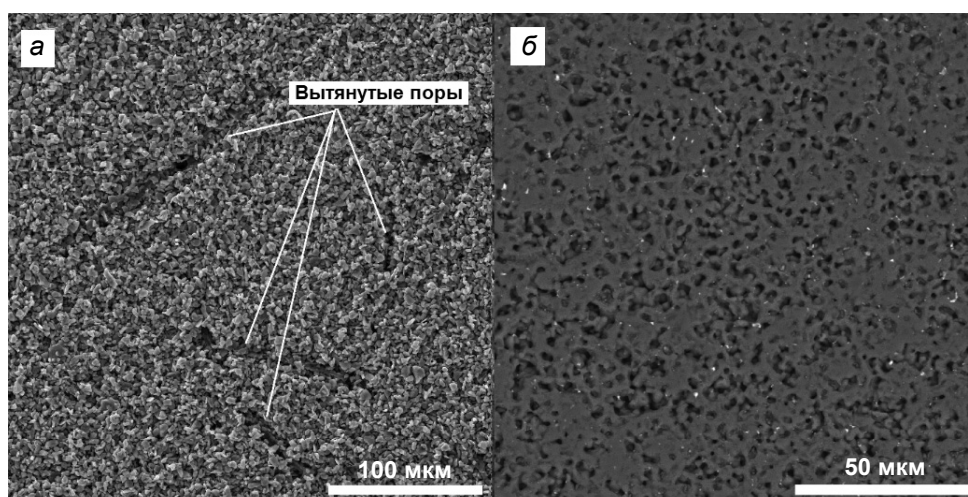


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов SiC, синтезированных при 20 МПа, 1800 °С (а) и 60 МПа, 2100 °С (б) в течение 10 мин

СЭМ-изображения областей образцов композитов SiC_f/SiC, армированных волокном, представлены на рис. 3. Пунктирной линией обозначена граница раздела между областью, содержащей волокно, и матрицей SiC композита без волокна. В композите, синтезированном при 60 МПа в те-

чение 10 мин, наблюдается частичное спекание волокон между собой (рис. 3, а). В то время как волокна композита, спеченного в течение 3 мин (рис. 3, б), имеют четко различимые границы, что может положительно влиять на механические свойства за счет частичного проскальзывания и вытягивания между собой.

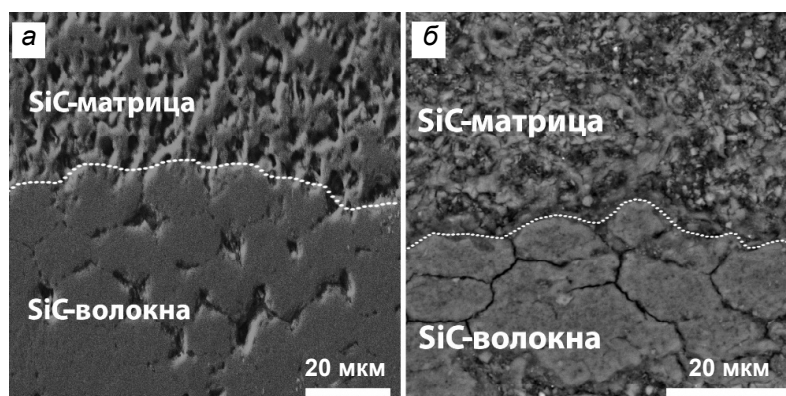


Рис. 3. СЭМ-изображения SiC_f/SiC композитов, синтезированных при 60 МПа в течение 10 (а) и 3 мин (б)

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходной прекерамической бумаги и синтезированных композитов. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что прекерамическая бумага представляет собой многофазную систему, состоящую из двух кристаллических полиморфных фаз SiC (4Н и 6Н) с гексагональной плотноупакованной решеткой и аморфной фазы органических составляющих (целлюлоза). Объемное содержание фаз в бумаге 4Н и 6Н составляет 15 и 85% соответственно. Аморфная фаза не присутствует на дифрактограммах после искрового плазменного спекания (рис. 4, б и в). Это связано с разложением целлюлозы при 315–400 °С.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что все органические компоненты в прекерамической бумаге разлагаются в процессе искрового плазменного спекания. Соотношение между фазами 4Н и 6Н незначительно изменяется после спекания.

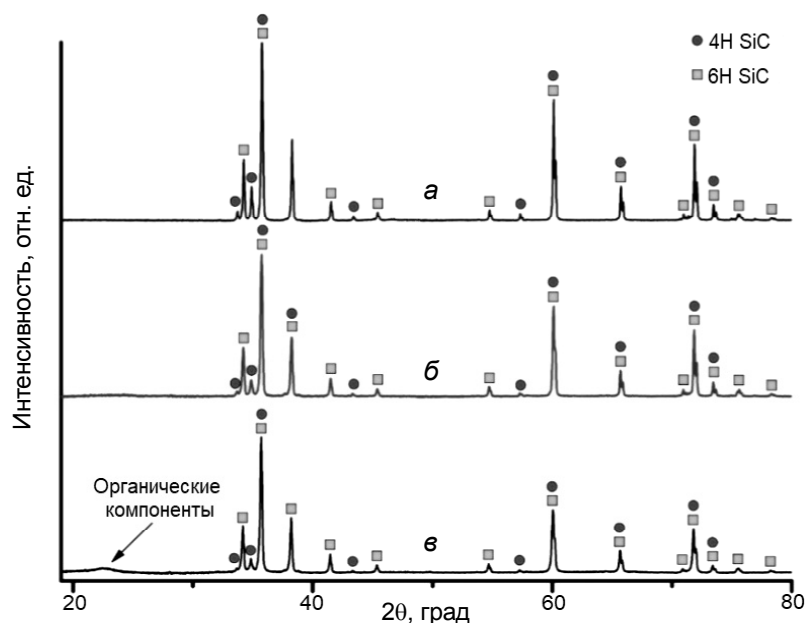


Рис. 4. Дифрактограммы прекерамической бумаги (а), материала без волокна (б) и композита с волокном (в)

Содержание фазы 4Н увеличивается до 22 об. %, а содержание фазы 6Н увеличивается до 78 об. %. Такое перераспределение между фазами связано с разложением органического составляющего при спекании. Очевидно, что процесс спекания несущественно влияет на фазовый состав

исследуемых материалов. Добавление волокон SiC также не влияет на фазовый состав матрицы композитов.

Для оценки механических свойств образцов SiC- и SiC_f/SiC-композитов были проведены измерения прочности на изгиб. Данные результаты представлены в табл. 2. Для анализа влияния упрочняющих волокон на прочностные характеристики сравнивались армированные композиты и композиты без волокна, синтезированные при одинаковом давлении (40 МПа) в течение 10 мин. Было показано, что армирование волокнами карбида кремния приводит к улучшению механических свойств материалов. Армированный композит SiC_f/SiC имеет значение прочности на изгиб, равное 360 МПа, что на 20% превышает значение для материала SiC без волокна (300 МПа).

Результаты измерения модуля Юнга синтезированных образцов также представлены в табл. 2. Сравнение значений модуля Юнга для образцов с волокнами и без указывает на то, что при армировании матрицы SiC-волокнами величина модуля Юнга изменяется незначительно.

Таблица 2

Результаты испытаний на изгиб и измерения модуля Юнга

Образец	Давление синтеза, МПа	Длительность спекания, мин	Волокно	Прочность на изгиб, МПа	Модуль Юнга, ГПа
SiC-40-10	40	10	Нет	300	274
SiC _f /SiC-40-10	40	10	Есть	360	263
SiC _f /SiC-60-10	60	10	Есть	380	301
SiC _f /SiC-60-3	60	3	Есть	430	297

На рис. 5 представлены кривые нагружения-разгрузки армированного композита и композита без волокна. Анализ кривых позволяет сделать вывод о хрупком механизме разрушения материалов. Однако в случае армированного композита разрушение происходит ступенчато, что указывает на присутствие вязкостных механизмов упрочнения. Такие механизмы обусловлены разветвлением и отклонением распространения трещин, а также наличием слоистой структуры и частичным вытягиванием волокна [10].

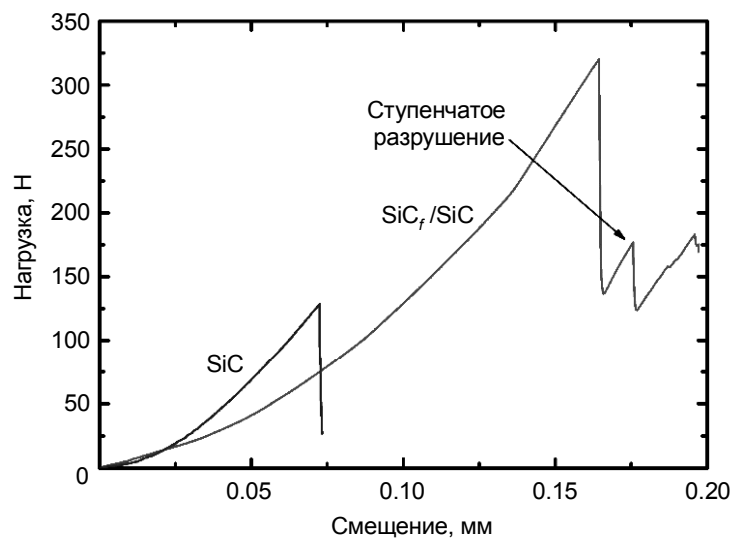


Рис. 5. Кривые нагружения-разгрузки армированного композита и композита без волокна, синтезированные при 40 МПа и длительности спекания 10 мин

Частичное вытягивание волокна было обнаружено на поверхности разрушения композита, полученного при давлении 60 МПа и длительности спекания 3 мин (рис. 6). Вытягивание волокон является одним из механизмов разрушения армированных волокном композитов [11]. При распространении трещины через материал также может происходить ее отклонение или разветвление вследствие наличия слоистой структуры композита и отрыва волокон друг от друга. В таком случае на распространение трещины в композите затрачивается значительное количество энергии. Этот механизм важен с точки зрения вязкости разрушения, которая существенно повышается при добавлении волокон в сравнении с неармированным SiC.

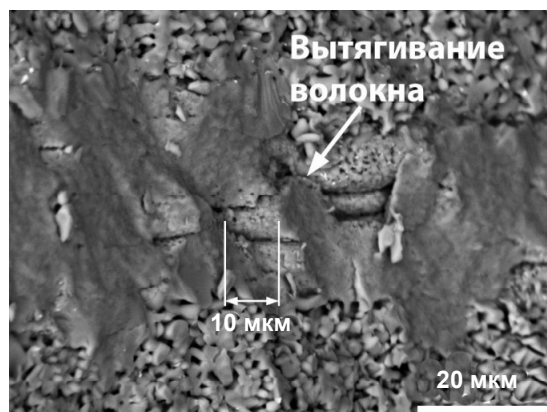


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности разрушения SiC_f/SiC -композита, синтезированного при 60 МПа и длительности спекания 3 мин: скол под углом 45°

Заключение

На основании результатов проделанной работы можно сделать вывод, что прекерамические бумаги с SiC -наполнителем, межслойно армированные непрерывными волокнами SiC , могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения высокопрочных композиционных керамических материалов на основе SiC_f/SiC .

Установлено, что фазовый состав синтезированных композитов SiC_f/SiC соответствует составу исходных прекерамических бумаг с карбидокремниевым наполнителем. Кристаллическая структура композита представлена α -фазами 6H-SiC (78%) и 4H-SiC (22%). Органические компоненты прекерамической бумаги удаляются в процессе спекания.

В синтезированных композитах волокна SiC компактно уложены друг к другу, обеспечивая образование плотных армированных слоев между слоями SiC -матрицы. Последнее способствует повышению прочности на изгиб примерно на 20% (в сравнении с керамикой SiC , полученной из прекерамической бумаги). Плотность армированных волокнами композитов варьируется от 2.49 до 2.61 г/см³.

Прочность композитов SiC_f/SiC на изгиб и модуль Юнга увеличиваются с увеличением давления спекания за счет формирования более плотной микроструктуры. Максимальное значение предела прочности 430 МПа было достигнуто при синтезе композита SiC_f/SiC при давлении 60 МПа в течение 3 мин. Из-за частичного спекания волокон SiC более короткое время спекания (3 мин) предпочтительно для получения высокопрочных композитов SiC_f/SiC .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров Ф. // Наноиндустрия. – 2017. – № 3. – С. 60–67.
2. Avincola V. A. et al. // Nucl. Eng. Design. – 2015. – V. 295. – P. 468–478.
3. Lee Y., McKrell T. J., and Kazimi M. S. // Nucl. Eng. Technol. – 2013. – V. 45. – No. 6. – P. 811–820.
4. Travitzky N. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – No. 11. – P. 3477–3492.
5. Noviyanto A., Han Y. H., and Yoon D. H. // Adv. Appl. Ceram. – 2011. – V. 110. – No. 7. – P. 375–381.
6. Sedanova E. P. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – V. 1611. – No. 1. – P. 012007.
7. Demir A. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – V. 32. – P. 1405–1411.
8. Manahan M., Argon A. S., and Harling O. K. // J. Nucl. Mater. – 1981. – V. 103–104. – P. 1545–1550.
9. Rasche S., Strobl S., Kuna M., et al. // Proc. Mater. Sci. – 2014. – V. 3. – P. 961–966.
10. Nakazato N., Kishimoto H., and Park J. // Ceram. Int. – 2018. – V. 44. – P. 19307–19313.
11. Cantwell W. J. and Morton J. // Composites. – 1991. – V. 22. – P. 347–362.

Поступила в редакцию 20.10.2020.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Седанова Елизавета Павловна, инженер ИЯТШ НИ ТПУ, e-mail: eps4@tpu.ru
Кашкаров Егор Борисович, к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ НИ ТПУ, e-mail: ebk@tpu.ru;
Сыртанов Максим Сергеевич, к.т.н., доцент ИЯТШ НИ ТПУ, e-mail: mss12@tpu.ru;
Лидер Андрей Маркович, д.т.н., профессор ИЯТШ НИ ТПУ, e-mail: lider@tpu.ru.

E.P. SEDANOVA, E.B. KASHKAROV, M.S. SYRTANOV, A.M. LIDER

SYNTHESIS OF SiC-BASED COMPOSITES BY SPARK PLASMA SYNTERING OF PRECERAMIC PAPERS

The samples of SiC and SiC_f/SiC ceramic matrix composite were obtained by spark plasma sintering of preceramic paper with silicon carbide powder filler. The influence of sintering parameters - temperature, pressure, holding time - on the obtained materials phase composition, structure, and mechanical properties was studied. It was found that an increase in the pressure applied during sintering from 20 to 60 MPa reduces the porosity of the composites from 21.2 to 17.3%, respectively. A high-strength SiC_f/SiC composite with the flexural strength of 430 MPa and Young's modulus of 297 GPa was obtained by sintering of preceramic paper layer-by-layer reinforced with SiC fibers at 2100 °C, 60 MPa for 3 min.

Keywords: *silicon carbide, spark plasma sintering, preceramic paper, continuous fibers, flexural strength.*

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Sedanova Elizaveta Pavlovna, Engineer School of Nuclear Science and Engineering NR TPU, e-mail: eps4@tpu.ru;

Kashkarov Egor Borisovich, Ph.D., Associate Professor School of Nuclear Science and Engineering NR TPU, e-mail: ebk@tpu.ru;

Syrtanov Maxim Sergeevich, Ph.D., Associate Professor School of Nuclear Science and Engineering NR TPU, e-mail: mss12@tpu.ru;

Lider Andrey Markovich, Doc. of Tech. Sc., Professor School of Nuclear Science and Engineering NR TPU, e-mail: liders@tpu.ru.