Композитная керамика на основе SiC, легированная углеродными нанотрубками

Ф. А. Акопов[1], С. Ю. Ананьев[1], Л. Б. Боровкова[1], Т. И. Бородина[1], Г. В. Гаркушин[2], А. Ю. Долгобородов[1], Е. С. Лукин[3], Н. А. Попова[3] и А. С. Савиных[2]

[1] Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

[2] Институт проблем химической физики РАН, Проспект Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия

[3] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская площадь, д. 9, Москва 125047, Россия

E-mail: serg.ananev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

Аннотация. Изучена структура и механические свойства керамических композитов на основе SiC, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками, при статическом и ударно-волновом нагружении. Показано, что введение нанотрубок увеличивает прочность керамики при квазистатическом нагружении более чем в два раза. Полученные результаты позволяют предполагать увеличение прочности керамических материалов при импульсном динамическом воздействии за счет предотвращения развития трещин в волнах разгрузки. Однако установить повышение прочности в опытах с ударно-волновым нагружением не удалось из-за достаточно высокого значения пористости изготовленных образцов (3%). https://doi.org/10.33849/2018112

ВВЕДЕНИЕ

Цель исследования — разработка, изготовление и изучение структуры и механических свойств (статических и при ударно-волновом нагружении) плотного композиционного материала из карбида кремния, армированного многослойными углеродными нанотрубками.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке материалов, обеспечивающих реализацию «экстремальных» технологий, когда речь идет о высоких механических нагрузках, температурах, коррозионной, эрозионной, радиационной стойкости. При этом наибольшие перспективы имеют бескислородные тугоплавкие соединения — бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, а также SiC, B_4C, Si_3N_4, AlN, которые становятся основой для создания в XXI веке авангардных материалов, определяющих прогресс в технике. Все эти группы тугоплавких веществ позволяют эффективно корректировать и создавать многообразие материалов различного практического применения, опираясь на принципы и возможности порошковой (керамической) технологии. Обычно их используют в виде композиционных материалов для увеличения прочностных характеристик.

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных бескислородных тугоплавких соединений для получения конструкционных материалов. Это объясняется наличием уникальных свойств, присущих карбиду кремния: высокая температура плавления, твердость, термостойкость, коррозионно-эрозионная стойкость в сочетании с небольшой плотностью (3.2 г/см^3), по сравнению с металлическими сплавами [1].

Карбид кремния относится к соединениям, обладающим сильными ковалентными связями, что затрудняет массоперенос при спекании без применения активирующих добавок и приложения внешнего давления. Для получения плотной керамики SiC обычно используют метод жидкофазного спекания с применением оксидных добавок. При этом используют микронные порошки SiC со спекающими добавками из смеси алюмомагнезиальной шпинели и алюмоиттриевого граната (SiC–A) или с добавками аморфного бора (SiC–B) [2].

Для армирования в материал добавляли 8% об. многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). С момента своего открытия [3] углеродные нанотрубки (УНТ) рассматриваются как перспективный упрочняющий материал для создания композитов, благодаря особенностям их строения (отношение длины к диаметру может достигать величины нескольких сотен), химической инертности и выдающимся механическим характеристикам, что дает возможность значительно улучшать существующие характеристики традиционных керамических конструкционных материалов.

Модуль упругости УНТ достигает 1.4 ГПа (для сравнения — 0.2 ГПа для высокопрочной стали), предел прочности на разрыв составляет около 50 ГПа. Причем значения данных величин не меняются при переходе от однослойных УНТ к многослойным, поскольку определяются прочностью C-C связей в отдельных слоях. Давление, которое могут выдерживать УНТ, приближается к 100 ГПа [4–7].

Проведены работы по изготовлению образцов композита SiC+МУНТ (при этом изучали дисперсность, фазовый состав и кристаллическую структуру исходных порошков) и по исследованию его механических свойств (микротвердость, прочность на изгиб и др.). На основе результатов статических испытаний был проведен отбор наиболее перспективных образцов, для которых выполнены взрывные эксперименты по определению динамического предела упругости и откольной прочности.

1. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

1.1. Исследуемые материалы и процесс получения композитов SiC+МУНТ

В качестве исходного порошка карбида кремния использовали высокотемпературный зеленый карбид

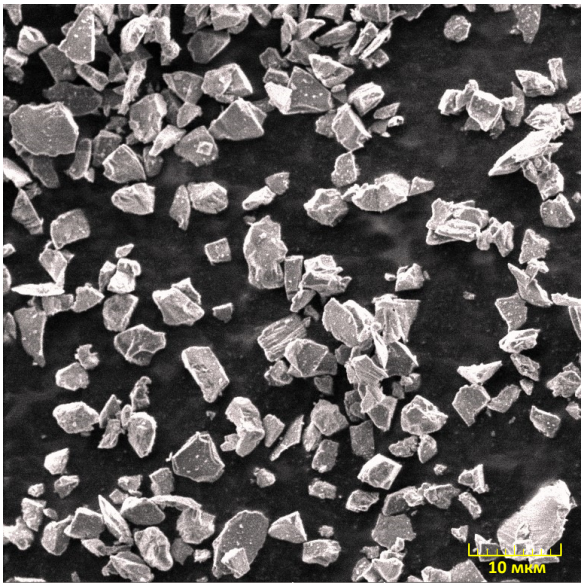


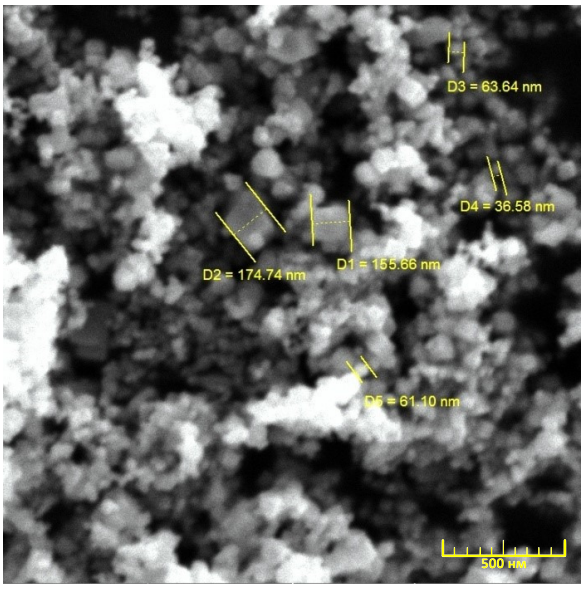
Рисунок 1. Изображение с СЭМ исходного порошка карбида кремния.

кремния (α–SiC) микронного размера. Исходным нанопорошком эвтектического состава $MgAl_2O_4$–$Y_4Al_2O_9$ служил низкотемпературный порошок, синтезированный термическим методом из смеси гидроксила алюминия, гидроксилкарбоната магния и карбоната иттрия. В качестве исходного нанопорошка бора использовали продукт, синтезированный из спека борной кислоты и углекислого аммония в токе сухого аргона. В качестве армирующего наполнителя использовали МУНТ, синтезированные путем каталитического пиролиза метановодородной смеси на железисто-кобальтовом катализаторе.

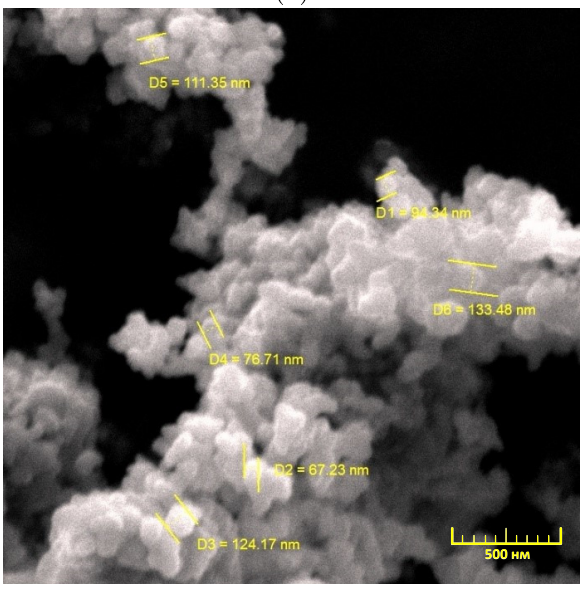
Исследовали дисперсность, фазовый состав и кристаллическую структуру исходных порошков α–SiC, добавки эвтектического состава в системе $MgAl_2O_4$–$Y_4Al_2O_9$, аморфного бора и армирующего наполнителя. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлена дисперсность исходных порошков (рисунки 1 и 2). Кристаллиты эвтектической добавки $MgAl_2O_4$–$Y_4Al_2O_9$, бора и МУНТ образуют агрегаты до 40 мкм, что обуславливает необходимость их помола для дезагрегации.

Исходный порошок α–SiC измельчали мокрым способом на валковой мельнице корундовыми шарами при соотношении 1/2/2 (материал/мелющие тела/вода). Время измельчения — 24 часа. После измельчения порошок отделяли от шаров и сушили при температуре 80–100 °C. Характерный размер частиц α–SiC составляет 4–6 мкм. Кристаллы карбида кремния имеют осколочную угловатую форму.

Температура прокаливания добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели составила 1000 °C, согласно режиму, построенному на основе данных ДТА. Скорость нагрева составляла 100 °C/час, выдержка при максимальной температуре составляла 2 ч. После синтеза порошок измельчали в мельнице корундовыми шарами в среде ацетона, а затем высушивали при 50–75 °C. Полученный материал протирали через сито.



(a)

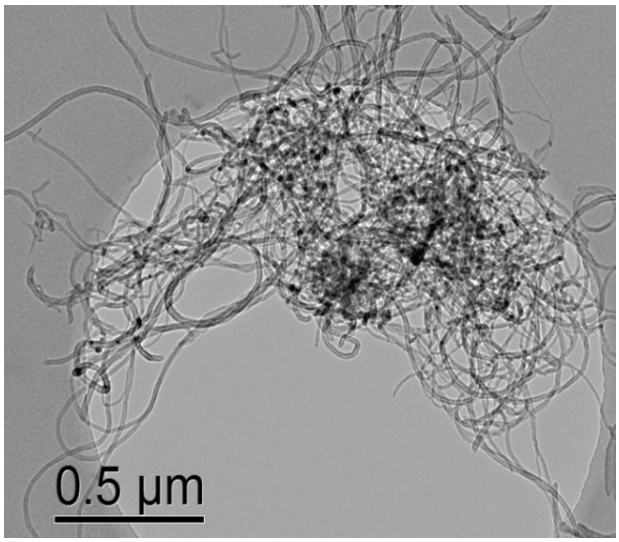


(b)

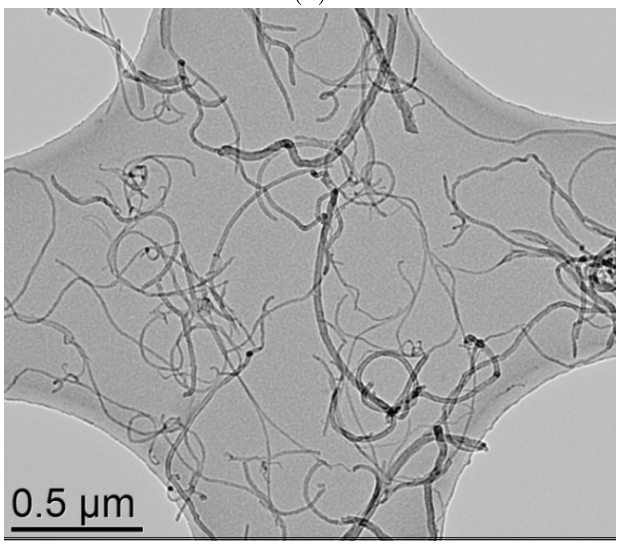
Рисунок 2. Изображение с СЭМ порошков после дезагрегации (a) — бор; ($б$) — $MgAl_2O_4$–$Y_4Al_2O_9$.

Многослойные углеродные нанотрубки изготавливали на кафедре химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева методом каталитического пиролиза метановодородной смеси на железисто-кобальтовом катализаторе. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показала, что в исходном образце МУНТ наблюдаются как отдельные нанотрубки, так и спутанные неупорядоченные образования в виде «клубков» (рисунок 3). Для дезагрегации и образования монодисперсной системы МУНТ диспергировались в течение часа на зондовой ультразвуковой установке УЗДН–21. В качестве среды диспергирования использовался 0.1% раствор поливинилового спирта.

Порошок α–SiC с оксидной добавкой (или бором) и МУНТ перемешивали в планетарной мельнице для гомогенизации, так как гомогенизация исходной смеси является важным фактором, влияющим на свойства конечного композита. Гомогенную суспензию сушили при



(*a*)



(*b*)

Рисунок 3. Изображение с ПЭМ многослойных углеродных нанотрубок: (*a*) — исходные; (*б*) — после ультразвукового диспергирования.

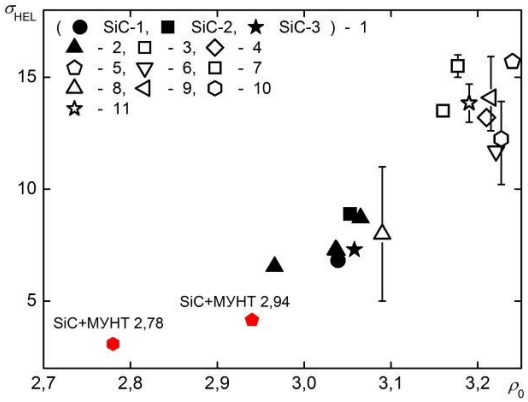


Рисунок 4. Зависимость динамического предела упругости от плотности композитов SiC+МУНТ и керамики на основе чистого SiC по данным различных работ: 1 — реакционноспеченный [8]; 2 — реакционноспеченный [9]; 3 — синтезированный, размер зерна 4.5 мкм [10]; 4 – реакционноспеченный, размер зерна 1.2 мкм [10]; 5 — горячепрессованный, размер зерна 2.9 мкм [10]; 6 — горячепрессованный, Cercom SiC–B, размер зерна 2 мкм, 99.3% SiC [11]; 7 — Eagle-Picher α–SiC, размер зерна 7 мкм [12]; 8 — Carborundum Co тип KT, 99.2% SiC [13]; 9 — горячепрессованный, SiC–B, размер зерна 4 мкм [14]; 10 — горячепрессованный, SiC–N, размер зерна 4 мкм [14]; 11 — горячепрессованный [15].

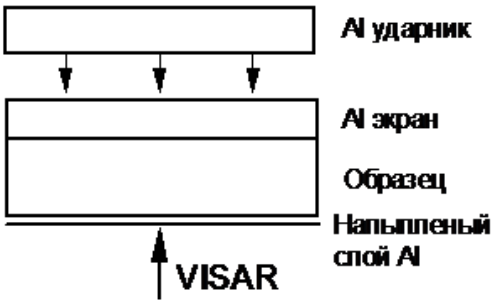


Рисунок 5. Схема нагружения образцов керамических композитов. Толщины ударника и экрана 2 мм.

температуре 80–90 °C до влажности 5% с последующей протиркой-грануляцией порошка через сито.

Из шихты методом горячего прессования формовали и спекали образцы в атмосфере чистого аргона при температуре 1450–1900 °C с изотермической выдержкой 20 мин.

Для изготовленных образцов определяли плотность, статические пределы прочности при изгибе и модуль упругости. Теоретическая плотность композитов составила 3.13 г/см^3 для SiC+МУНТ–A и 3.03 г/см^3 для SiC+МУНТ–B. Для статических испытаний были изготовлены образцы с плотностью менее 3%. Для ударно-волновых экспериментов изготавливали образцы диаметром 25 мм и толщиной 3–6 мм. Для такого типа образцов не удалось на данном этапе получить максимальную плотность, пористость образцов составляла более 3%.

1.2. Механические свойства композитов SiC+МУНТ

Прочностные свойства полученной керамики приведены в таблицах 1 и 2. Образцы с добавками аморфного бора, пористостью менее 3%, полученные методом горячего прессования, продемонстрировали пределы упругости и прочности на изгиб при статических воздействиях в два раза выше, чем керамика на основе чистого карбида кремния.

1.3. Ударно-волновое нагружение композитов SiC+МУНТ

Схема экспериментов ударно-волнового нагружения показана на рисунке 5. Образцы нагружались через алюминиевый экран ударом алюминиевой пластины, разогнанной до 0.6 или 1.8 км/с. Экран был предназначен для отсечения воздушной волны, образующейся перед летящим ударником. Метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств.

Таблица 1. Сравнение упругих характеристик армированных композитов с керамическими образцами реакционноспеченного SiC [8]

Состав образцов	Плотность ρ, (г/см^3)	Пористость, (%)	$\sigma_{изг}$, (МПа)	Модуль упругости, (ГПа)
SiC+МУНТ–A	2.95	5.7	210	600
SiC+МУНТ–A	3.13	0	450	750
SiC+МУНТ–B	2.95	2.6	500	770
SiC	3.039	—	330	390

Таблица 2. Прочность при статическом изгибе образцов армированных композитов по испытаниям по ГОСТ 25.604-82

Образец	l, (мм)	P, (кгс)	b, (мм)	h, (мм)	$\sigma_{изг}$, (МПа)
SiC+МУНТ–A	15	83	4.4	4.5	210±5.0
SiC+МУНТ–B	21	78	4.6	3.3	490±5.0

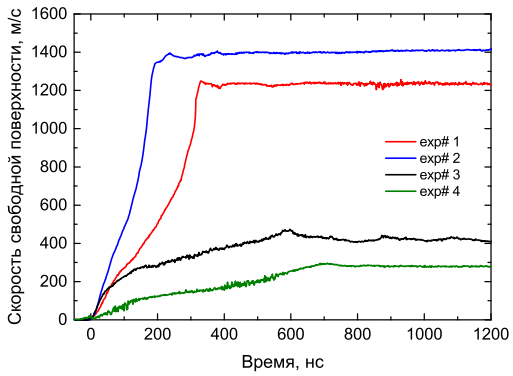


Рисунок 6. Профили скорости свободной поверхности композитов SiC+МУНТ: 1 — SiC+МУНТ–B ρ_0 = 2.78 г/см^3; 2 — SiC+МУНТ–B ρ_0 = 2.94 г/см^3; 3 — SiC+МУНТ–B ρ_0 = 2.44 г/см^3; 4 — SiC+МУНТ–A ρ_0 = 2.56 г/см^3.

В экспериментах регистрировали профили $u_{\rm fs}$(t) скорости свободной поверхности образца как функции времени с последующим расчетом динамического предела упругости (HEL) и динамической прочности на разрыв (откольной прочности). При измерениях использовался тот факт, что структура ударной волны и динамика волновых взаимодействий в исследуемом материале определяются, помимо термодинамического уравнения состояния вещества, процессами упругопластического деформирования и разрушения в материале. Измерения проводились с использованием лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR [16, 17], имеющего временное разрешение 0.8 нс. Для отражения лазерного излучения на поверхность образца предварительно вакуумным напылением наносилось покрытие из алюминия.

На рисунке 6 представлены профили скорости свободной поверхности для образцов ряда образцов композитов SiC+МУНТ толщиной 4–6 мм при скорости нагружения 1.8 км/с и 0.6 км/с. Образцы имели достаточно высокую пористость, что привело к существенному нарастанию скорости на ударном фронте, это свидетельствует о неоднородности процесса деформирования. В силу низкого уровня критических разрушающих напряжений для подобных материалов во всех экспериментах откольный импульс после разрушения очень слабо выражен, практически сразу затухает и откольная пластина продолжает двигаться с примерно постоянной скоростью. В процессе нагружения в экспериментах при скорости удара 1.8 км/с не зафиксирован выход на поверхность образца упругой волны в виде скачка скорости поверхности, регистрируется плавное нарастание скорости до момента упругопластического перехода, затем рост скорости поверхности до максимального значения и разгрузочная часть импульса нагружения до момента откольного разрушения. Во всех экспериментах максимальное давление превышает динамический предел упругости.

Величина динамического предела упругости $\sigma_{\rm HEL}$ определялась по измеренному профилю скорости свободной поверхности как $\sigma_{\rm HEL}$=$\rho_0 {\rm U}_e {\rm u}_{\rm HEL}/2$, где $\rm u_{HEL}$ — значение скорости свободной поверхности за фронтом упругого предвестника, $\rm U_e$ — скорость упругой ударной волны, которую принимали равной продольной скорости звука c_l. Если выше предела упругости происходит не пластическая деформация, а разрушение, то следует использовать другие соотношения. Откольная прочность рассчитывалась по измеренной величине $\Delta u_{\rm fs}$ как $\sigma_{\rm fs}$=$\rho_0 c_l \Delta u_{\rm fs}/2$, где $\Delta u_{\rm fs}$ — регистрируемый начальный участок волны разрежения перед фронтом откольного импульса.

Полученные значения динамического предела упругости и откольной прочности представлены в таблице 3.

Измеренные значения $\sigma_{\rm HEL}$ композитов SiC+МУНТ существенно ниже, чем $\sigma_{\rm HEL}$ высокоплотной керамики SiC, полученные в различных экспериментах (рисунок 4). Наиболее вероятной причиной отсутствия повышения откольной прочности легированной керамики является высокая остаточная пористость полученных образцов SiC+МУНТ. Для повышения параметров прочности при динамическом воздействии требуется доработка технологии горячего прессования для получения более плотных образцов.

2. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенной работы разработан способ получения новых композиционных материалов на основе карбида кремния, армированно-

Таблица 3. Значения динамического предела упругости и откольной прочности

Образец	Плотность ρ_0, (г/см^3)	σ_{HEL}, (ГПа)	σ_{sp}, (ГПа)
#1 SiC+МУНТ–В	2.78	3.1	0.48
#2 SiC+МУНТ–В	2.94	4.16	—
#3 SiC+МУНТ–В	2.44	1.52	0.64
#4 SiC+МУНТ–А	2.56	0.81	0.11

го углеродными нанотрубками. Пределы упругости и прочности на изгиб при статических воздействиях полученных образцов (пористостью менее 3%) более чем вдвое превышают параметры керамики на основе чистого SiC. Наиболее высокие параметры получены на плотных образцах, изготовленных при горячем прессовании с добавками аморфного бора.

Для ударно-волновых испытаний были изготовлены образцы с пористостью 3–6%, что привело к снижению динамического предела упругости по сравнению с высокоплотными образцами на основе чистого карбида кремния. В дальнейшем планируется усовершенствовать методику горячего прессования для получения образцов с пористостью ниже 1%, что позволит повысить прочностные свойства при динамических воздействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнесин ГГ 1987 *Бескислородные Керамические Материалы* (Киев: Техника)
2. Орданьян СС и Арцутанов НЮ 2000 *Огнеупоры и техническая керамика* 8–11
3. Iijima S 1991 *Nature* **354** 56–58
4. Lourie O, Cox D and Wagner H 1998 *Nature* **81** 1638–1641
5. Falvo M, Clary G, Taylor R, Chi V, Brooks F, Washburn S and Superfine R 1997 *Nature* **389** 582–584
6. Lü Z, Jiang D, Zhang J and Lin Q 2009 *Science in China Series E: Technological Sciences* **52** 132–136
7. Zhan G and Mukherjee A 2005 *Reviews on Advanced Materials Science* **10**
8. Гаркушин ГВ, Разоренов СВ, Румянцев ВИ и Савиных АС 2014 *Изв. РАН* 19–26
9. Савиных АС, Канель ГИ, Разоренов СВ и Румянцев ВИ 2013 *Ж. техн. физики* **83** 43–37
10. Bourne N, Millett J and Pickup I 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6019–6023
11. Feng R, Gupta Y and Yuan G 1998 Dynamic strength and inelastic deformation of ceramic under shock wave loading *Shock Compression of Condensed Matter - 1997* vol 429 ed Schmidt S (AIP Conference Proceedings) pp 483–488
12. Kipp M and Grady D 1990 Shock compression and release in high-strength ceramics *Shock Compression of Condensed Matter - 1989* ed Schmidt S (Amsterdam: North-Holland) pp 377–380
13. Gust W, Holt A and Royce E 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 550–560
14. Vogler T, Reinhart W, Chhabildas L and Dandekar D 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 023512
15. Winkler W and Stilp A 1992 Spallation behavior of tib_2, sic and b_4c under planar impact tensile stresses *Shock Compression of Condensed Matter - 1991* ed Schmidt S (Amsterdam: North-Holland) p 475–478
16. Barker L and Hollenbach R 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 4669–4675
17. Asay J and Barker L 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 2540–2546