

УДК 620.22

Керамический композит на основе SiC, армированного молибденовой проволокой

Шикунов Сергей Леонидович^{1,2}

shikunov @issp.ac.ru

Каледин Алексей Владимирович^{1,2}

kaledin@issp.ac.ru

Меликянц Давид Георгиевич²

mdg@bmstu.ru

Курлов Владимир Николаевич^{1,2}

kurlov59@gmail.com

¹ ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. В данной работе описан новый подход для получения композитов с керамической SiC матрицей, армированной молибденовой проволокой, который основан на силицировании пористой металлоуглеродной основы. В результате взаимодействия расплава кремния с пористой углеродной заготовкой образуется связанный каркас из карбида кремния с остаточным углеродом и кремнием, а при контакте расплавленного кремния с поверхностью молибденовой проволоки формируется слой, состоящий из MoSi_2 и Mo_5Si_3 . В процессе испытания образцов композитов на трехточечный изгиб было обнаружено квазипластическое разрушение. Молибденовая проволока выполняет роль барьера, предотвращающего распространение трещины в случае повреждения матрицы.

Ключевые слова: карбид кремния, молибден, силициды тугоплавких металлов, композиты, керамоматричный композиционный материал, жидкофазное силицирование

Ceramic Matrix Composite Based on SiC Reinforced with Molybdenum Wire

Shikunov Sergei Leonidovich^{1,2}

shikunov @issp.ac.ru

Kaledin Aleksei Vladimirovich^{1,2}

kaledin@issp.ac.ru

Melikiantz David Georgievich²

mdg@bmstu.ru

Kurlov Vladimir Nikolaevich^{1,2}

kurlov59@gmail.com

¹ Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia² BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. This paper describes a new approach for producing composites with SiC based ceramic matrix reinforced with molybdenum wire. The approach is based on Liquid Silicon Infiltration of porous metal-carbon matrix. The interaction of molten silicon with a porous preform results in the formation of a bonded framework of silicon carbide with residual carbon and silicon. Molten silicon reacts with molybdenum wire and forms MoSi_2 - Mo_5Si_3 layer on its surface. Three-point bending tests of manufactured composites demonstrated quasi-plastic fracture. The molybdenum wire acts as a barrier, preventing crack propagation in the damaged matrix.

Keywords: silicon carbide, molybdenum, refractory metal silicide, composites, ceramic matrix composite, liquid silicon infiltration

Введение. Карбид кремния (SiC) обладает одним из самых уникальных сочетаний физических и химических свойств среди всех существующих в мире материалов. Керамика на основе карбида кремния имеет чрезвычайно высокую прочность, низкий коэффициент теплового расширения, термическую стабильность и превосходную стойкость к разрушению под действием напряжений при высоких температурах. Плотность SiC керамики в зависимости от состава варьируется от 2,3 до 3,1 г/см³, что приблизительно на 30 % меньше плотности керамики на основе оксида алюминия. Также керамика на основе SiC обладает высокой радиационной стойкостью и химической инертностью, что позволяет ей работать в окислительных и коррозионных средах даже при высоких температурах [1–4]. Однако, высокая хрупкость керамики на основе SiC серьезно ограничивает ее применение в конструкциях, воспринимающих растягивающие, изгибные и ударные нагрузки, потому что, как правило, растрескивание является причиной выхода из строя деталей, изготовленных из SiC керамики. Для расширения областей применения керамических материалов на основе SiC, а также для повышения надежности работы изделий из этой керамики в условиях высокого нагружения требуется повышение ударной вязкости и трещиностойкости, которые характеризуются способностью материала поглощать энергию удара и противостоять росту трещин [5–7]. Это возможно за счет создания композиционных материалов на его основе с непрерывными армирующими элементами, в качестве которых обычно применяются углеродные или SiC волокна [8–10]. В качестве альтернативы, предлагается использование тугоплавких металлов в качестве армирующих элементов для применений, где нет ограничений по массе изделий.

Ранее авторами была опубликована работа [11], в которой продемонстрирована возможность получать металлокерамический композиционный материал путем жидкофазного силицирования пористых заготовок с закладными элементами из молибдена в виде проволоки. Для демонстрации концепции за основу была взята SiC–Si–C керамика с содержанием SiC около 49 об.% и пределом прочности на изгиб 105 МПа. При армировании керамики проволокой молибдена диаметром 2 мм наблюдалось увеличение ее механической прочности. В данной статье приведены результаты работы по повышению механической прочности за счет увеличения доли SiC в матрице выше 60 об.%, с одновременным снижением диаметра армирующих элементов до 1–1,5 мм.

Материалы и методы. Способ получения металлокерамического композита основан на ранее разработанном в ИФТТ РАН методе получения керамических материалов на основе SiC [12]. В качестве основы для получения пористых углеродных заготовок использовался порошок, который получали путем измельчения графита (производитель Технокарб, г. Челябинск, Россия). Графит смешивали в определенных соотношениях с полимерным тер-

морерактивным коксующимся связующим марки СФП-011Л при его доле не менее 20 масс. %. Затем смесь прессовали, внедряя металлические элементы в смесь во время прессования, и обжигали до температуры 900 °С. Далее проводился процесс жидкофазного силицирования с последующей финишной механической обработкой.

Для получения образцов композиционного материала на основе SiC с повышенной механической прочностью, армированного Мо проволокой, были использованы порошки графита малых фракций (50–100 μm и менее 50 μm), что обеспечивает долю SiC в керамической матрице более 60 об. %. Это происходит за счет того, что частицы графита малого размера почти полностью переходят в SiC, в то время как доля остаточного закапсулированного графита существенно снижается.

Анализ микроструктуры и элементного состава полученных композитов проводился на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (1,3 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочем расстоянии 2 мм) с полевой эмиссией Carl Zeiss Supra 50 VP (Carl Zeiss, Дрезден, Германия) с системой микроанализа INCA Energy+.

Для оценки прочности композитов с матрицей на основе SiC, армированной Мо проволокой, проводились испытания на трехточечный изгиб на универсальной испытательной машине И1147М (Точприбор, Иваново, Россия) с компьютерной системой управления и измерения максимальной нагрузкой рабочей зоны до 50 кН. Использовались образцы композитов размером 5х5х35 мм, расстояние между опорами составляло 25 мм.

Результаты. На рис. 1 изображена микроструктура композита с матрицей на основе карбида кремния, армированной молибденовой проволокой. Анализ показывает, что в результате химической реакции расплава кремния с поверхностью молибденовой проволоки образуется слой силицидов, средняя толщина которого составляет 100–150 μm . Несмотря на то, что молибденовая проволока частично переходила в силициды, внутри она оставалась металлической и пластичной. Важно отметить, что дисилицид молибдена, составляющий основную часть этого слоя, образует прочную связь с керамической матрицей, обеспечивающую оптимальную работу композита. Между остаточным молибденом в проволоке и слоем MoSi_2 образуется существенно более тонкий по сравнению с дисилицидом слой низшего силицида Mo_5Si_3 , что подтверждается данными элементного анализа.

На рис. 2 изображены фотография образца композита с матрицей на основе SiC армированной Мо проволокой в процессе испытания на трехточечный изгиб, а также типовая диаграмма нагружения. Результаты испытаний приведены в таблице.

Среднее значение прочности для неармированной керамики составляет 261,3 МПа, при значении размаха 22 МПа, для армированных керамик соответствующие значения составили 303,3 МПа, 33 МПа при диаметре проволоки 1 мм и 381 МПа, 61 МПа при диаметре проволоки 1,5 мм.

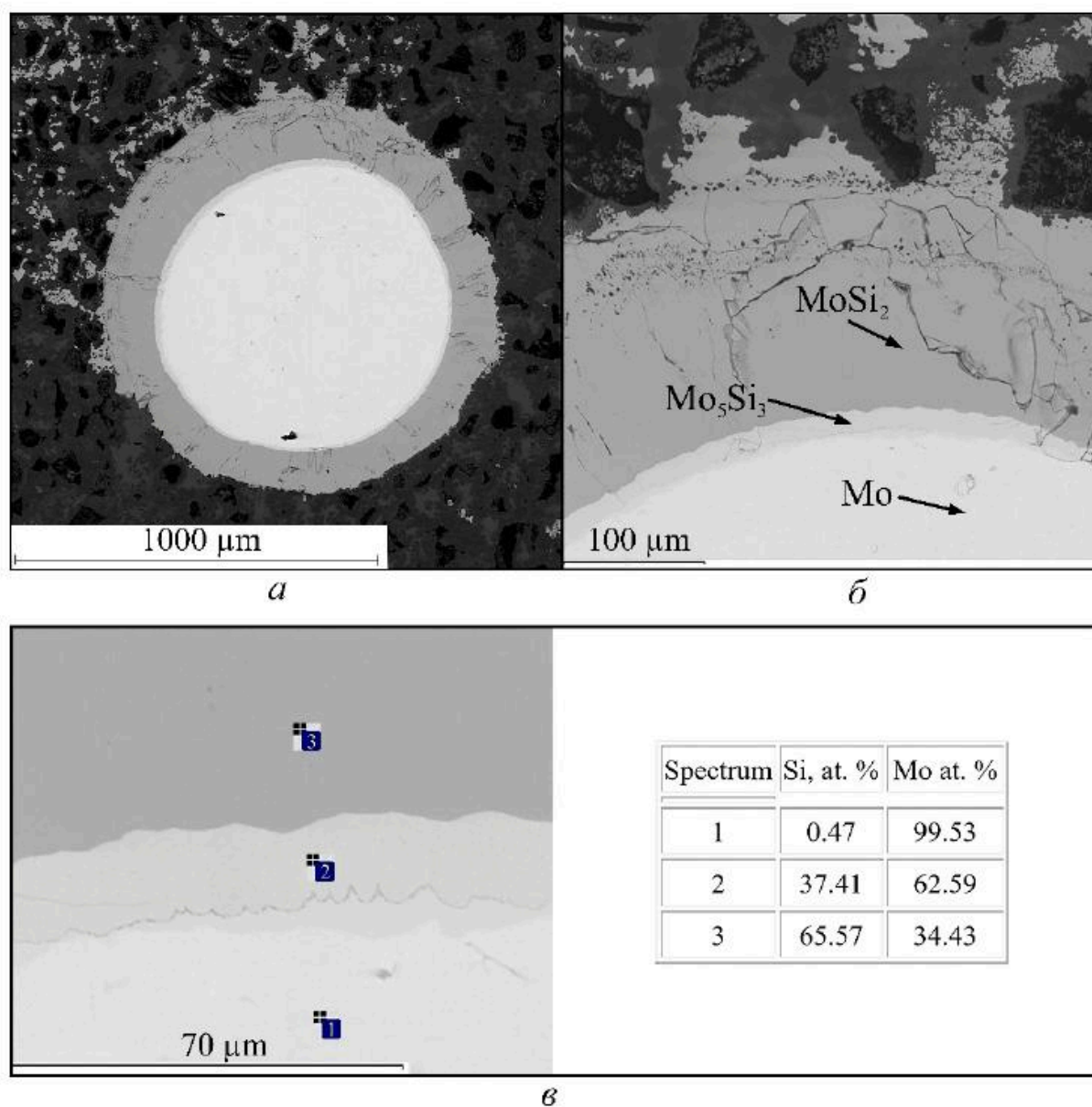


Рис. 1. Микроструктура фрагмента композита с керамической матрицей SiC–Si–C, армированной Mo проволокой (а, б); элементный анализ переходного участка металл-силицид-керамика (в)

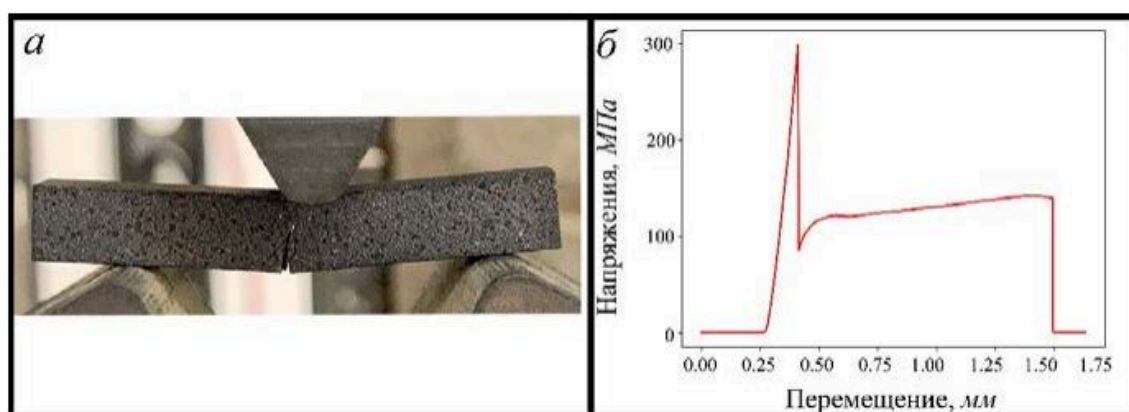


Рис. 2. Образец при проведении испытаний (а), диаграмма нагружения образца с проволокой диаметром 1,0 мм (б)

Результаты механических испытаний на трехточечный изгиб композитов SiC-Si-C без армирования и с армированием Mo проволокой

Диаметр Mo проволоки, mm	Среднее значение разрушающего напряжения, МПа	Характер разрушения
0	261	Хрупкий
1,0	371	Квазипластический
1,5	303	Квазипластический

Обсуждение. Учитывая, что ориентировочная толщина слоя силицидов составляет около 100–150 μm , использование диаметра армирующей проволоки $\leq 250 \mu\text{m}$ обеспечивает получение композита с керамической матрицей, армированной непрерывными волокнами силицида молибдена (или силицидов других жаропрочных металлов в случае использования для армирования, например, проволоки ниобия или вольфрама). Композиты подобного типа могут обеспечить пластическую деформацию композитов при температурах выше температуры вязкоупругого перехода [13] силицидов и, как следствие, обладать повышенной трещиностойкостью при температурах выше 1000–1200 $^{\circ}\text{C}$ [14].

На начальном этапе нагружения происходило частичное хрупкое разрушение керамической матрицы, типичное для таких материалов. В нижней части сечения образца возникает изгибающее напряжение, которое приводит к разрушению керамической составляющей и образованию трещины, которая быстро распространяется вверх. При отсутствии армирования в это время произошло бы полное разрушение образца. Однако армирующий элемент предотвращает дальнейшее распространение трещины, останавливая ее рост. Благодаря пластической деформации он также обеспечивает сохранение несущей способности образца. В результате матрица начинает разрушаться, и нагрузка перераспределяется на молибденовую проволоку с оболочкой силицидов $\text{MoSi}_2\text{--Mo}_5\text{Si}_3$. В образце происходило нарушение связи между матрицей и армирующим элементом, проскальзывание интерфейса и нагрузку полностью воспринимала проволока. Под действием внешней приложенной нагрузки межфазная оболочка обеспечивает эффективную передачу нагрузки и играет решающую роль в упрочнении Mo проволоки. По мере дальнейшего увеличения нагрузки проволока начинает вытягиваться на границе раздела оболочка/матрица и разрывается при максимальной нагрузке. На поверхности разрушения в зоне молибденовой проволоки наблюдалось хрупкое разрушение силицидного слоя, после которого проволока еще оставалась пластичной внутри.

Заключение. Разработан способ получения композитов с матрицей на основе SiC, армированной Mo проволокой. В результате взаимодействия расплава кремния с пористой углеродной заготовкой образовывался связанный каркас из карбида кремния с остаточным углеродом и кремнием, а в процессе контакта расплава кремния с поверхностью молибденовой проволоки между

керамической матрицей и молибденом формировался слой, состоящий из MoSi_2 и Mo_5Si_3 . При этом дисилицид молибдена, составляющий основную часть этого слоя, образует прочную связь с керамической матрицей. Уровень механической прочности армированной керамики по сравнению с базовой SiC-Si-C керамикой без армирования увеличился. В ходе испытаний образцов на трехточечный изгиб наблюдалось их квазипластическое разрушение. Армирующие элементы играют роль барьеров, предотвращающих распространение трещин в случае повреждения матрицы. Разработанная методика получения композиционного материала с карбидокремниевой матрицей, армированной молибденовой (или проволокой из другого жаростойкого сплава или металла, например, вольфрама или ниобия) позволяет не только повысить трещиностойкость композита, но и решить проблему формообразования, а, следовательно, снизить себестоимость изделий за счет минимизации финишной механической обработки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 25-29-00394, и программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы (НТИ) на базе образовательных учреждений высшего образования и научных организаций (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» на базе МГТУ им. Баумана).

Список источников

- [1] Bansal N.P. Ed. Handbook of Ceramic Composites. Springer, New York, USA, 2005.
- [2] Somiya S., Inomata Y. Eds. Silicon Carbide Ceramics. Springer, Dordrecht, Netherlands, 1991.
- [3] Herderick E.D., Cooper K., Ames N. New approach to join SiC for accident-tolerant nuclear fuel cladding. Adv. Mater. Proc., 2012, vol. 170 (1), art. no. 24. <https://doi.org/10.31399/asm.amp.2012-01.p024>
- [4] Heimann R.B. Classic and Advanced Ceramics: from Fundamentals to Applications. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [5] Launey M.E., Ritchie R.O. On the fracture toughness of advanced materials. Adv. Mater., 2009, vol. 21 (20), pp. 2103–2110. <https://doi.org/10.1002/adma.200803322>
- [6] Lenoe E.M., Katz R.N., Burke J.J. Eds. Ceramics for High-Performance Applications III. Springer, Boston, MA, USA, 1983.
- [7] Kuhn H., Medlin D. Eds. ASM Handbook, Mechanical Testing and Evaluation. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000.
- [8] Naslain R. Design, Preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors; an overview. Compos. Sci. Technol., 2004, vol. 64 (2), pp. 155–170. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00230-6)
- [9] Christin F. Design, Fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. Adv. Eng. Mater., 2002, vol. 4 (12), pp. 903–912. <https://doi.org/10.1002/adem.200290001>
- [10] Katoh Y.L., Snead L.L., Henager C.H., Nozawa T., Hinoki T., Ivekovic A., Novak S., Gonzalez de Vicente S.M. Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites. J. Nucl. Mater., 2014, vol. 455 (1–3), pp. 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.003>
- [11] Kaledin A., Shikunov S., Komarov K., Straumal B., Kurllov V. SiC-Based Composite Material Reinforced with Molybdenum Wire. Metals, 2023, vol. 13 (2), art. no. 313. <https://doi.org/10.3390/met13020313>

-
- [12] Shikunov S.L., Kurlov V.N. SiC-based composite materials obtained by siliconizing carbon matrices. *Tech. Phys.*, 2017, vol. 62 (12), pp. 1869–1876.
<https://doi.org/10.1134/S1063784217120222>
- [13] Aikin R.M. On the ductile-to brittle transition temperature in MoSi₂. *Scr. Metall. Mater.*, 1992, vol. 26 (7), pp. 1025–1030. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90224-3](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90224-3)
- [14] Petrovic J.J., Vasudevan A.K. Key developments in high temperature structural silicides. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, vol. 261 (1), pp.1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01043-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01043-0)