

УДК 666.762.92+666.762.852

ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ZrB_2 –SiC, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

© 2023 г. Р. А. Орбант^{1, 2}, А. В. Уткин^{1, 2, *}, Д. А. Банных¹, М. А. Голосов¹, Н. И. Бакланова¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: utkin@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 01.09.2023 г.

Принята к публикации 01.09.2023 г.

Предложен способ, позволяющий снизить температуру проведения жидкофазного силицирования при формировании керамических композитов с матрицей на основе карбида кремния и диборида циркония с помощью формирования легкоплавкой эвтектики кремния и иттрия. С помощью термодинамических расчетов проведено обоснование и показана целесообразность введения иттрия в силицирующий агент. Впервые проведено жидкофазное силицирование композитов при температуре ниже температуры плавления кремния, что привело к снижению степени деградации углеродного волокна и при этом позволило сохранить высокую плотность и однородность получаемой матрицы.

Ключевые слова: диборид циркония, карбид кремния, иттрий, углеродное волокно, силицирование

DOI: 10.31857/S0002337X2311009X, **EDN:** IQHXBD

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты с карбидокремниевой матрицей, армированные углеродными волокнами (C/SiC-композиты), представляют интерес благодаря особому сочетанию физико-химических и механических свойств: низкой плотности, квазипластичного характера разрушения, устойчивости к окислению и тепловым ударам, а также структурной стабильности при длительных термических нагрузках [1]. Они демонстрируют высокую окислительную устойчивость на воздухе вплоть до температур 1600–1700°C [2]. Однако в наиболее теплонагруженных применениях рабочие температуры материалов значительно превышают 1800°C, что требует введения в керамическую матрицу дополнительных компонентов, повышающих ее окислительную стойкость. В связи с этим в последние годы растет интерес к разработке и применению керамики на основе диборида циркония и его сочетаний с карбидом кремния. Благодаря высокой температуре плавления (3246°C), теплопроводности (более 60 Вт/(м К)), химической стабильности и относительно невысокому удельному весу (6.1 г/см³) керамика на основе ZrB_2 интенсивно исследуется для разработки изделий, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Монолитная керамика ZrB_2 –SiC, несмотря на свои преимущества, обладает достаточно высо-

кой хрупкостью. Повысить трещиностойкость такой керамики и изменить характер ее разрушения на квазипластичный можно путем введения армирующих компонентов, например таких, как вискеры, дискретные или непрерывные волокна [3]. В настоящее время существует несколько основных методов получения армированных керамических композитов с матрицей на основе карбида кремния. Они включают в себя такие дорогостоящие и длительные процессы, как химическое осаждение из газовой фазы (CVI) и пиролиз кремнийорганических полимеров (PIP) [4]. Более дешевым и распространенным является метод инфильтрации паров или расплава кремния в предварительно сформированную углеродсодержащую преформу, также называемый парофазным или жидкофазным силицированием.

Ранее нами был предложен новый метод формирования композитов с карбидокремниевой матрицей, армированных непрерывным волокном, включающий этап получения промежуточных предкерамических лент-препрегов [5]. Одной из ключевых стадий данного метода также является жидкофазное силицирование углеродсодержащих заготовок, проводимое при температурах не менее 1500°C (температура плавления кремния составляет 1414°C). При использовании в качестве армирующего наполнителя углеродного волокна в процессе жидкофазного силицирования

Таблица 1. Равновесный состав газовой и твердых фаз в системе C–Si–Zr–B

Температура, °C	Количество вещества, моли			
	β -SiC	C (графит)	ZrB ₂	Si* (газ)
1250	0.988	7.501	2.69	0.011
1300	0.956	7.533	2.69	0.043
1350	0.833	7.654	2.69	0.163
1400	0.175	8.293	2.69	0.800
1450	0	8.460	2.69	0.976
1500	0	8.453	2.69	0.977

* Парциальное давление других газообразных компонентов менее 10^{-6} мм рт. ст.

во взаимодействие с кремнием вступает не только углерод, содержащийся в матрице, но и само углеродное волокно, что приводит к постепенной деградации физико-механических свойств как волокна, так и композита в целом [6].

Существуют два принципиальных подхода к минимизации воздействия расплава кремния на углеродное волокно при силицировании: защита волокна от контакта с расплавом кремния путем предварительного нанесения на него барьерных покрытий [7] или снижение температуры силицирования с помощью введения дополнительных компонентов в силицирующий агент (кремний), снижающих его температуру плавления. Одним из перспективных компонентов, снижающих температуру формирования расплава кремния, можно считать иттрий. Так, в соответствии с фазовой диаграммой системы Si–Y, при содержании иттрия 18 ат. % образуется смесь эвтектического состава, которая имеет температуру плавления 1242°C [8].

Целью настоящей работы являлась разработка нового подхода к снижению температуры проведения жидкофазного силицирования при формировании композитов C/ZrB₂–SiC методом предкерамических лент-препрегов посредством введения иттрия в силицирующий агент.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для предсказания процессов, протекающих при введении иттрия в силицирующий агент, и определения фазового состава получаемой матрицы был проведен термодинамический расчет фазовых равновесий в системах C–Si–Zr–B и C–Si–Zr–B–Y при условиях, близких к экспериментальным. Термодинамическое моделирование систем осуществлялось с использованием прикладной программы расчета равновесий термодинамического раздела Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [9]. Расчет равновесного состава был основан на принципе минимума значения функции свободной энергии Гиббса. Соотношение исходных элементов было

рассчитано исходя из литературных данных, в соответствии с которыми наилучшие прочностные характеристики C/SiC-композитов достигаются при содержании углеродного волокна 40 об. % [10], а наилучшая окислительная стойкость матрицы достигается при объемном соотношении ZrB₂ : SiC = 4 : 1 [11]. В расчетах не рассматривали образование тройных соединений, при этом принимали, что все соединения имеют стехиометрический состав. Расчеты были проведены в температурном интервале 1250–1500°C с шагом в 50°C и при общем давлении в системе 10^{-5} мм рт. ст., что близко к экспериментальным условиям.

Результаты проведенных расчетов в системе C–Si–Zr–B (табл. 1) показывают, что термодинамически устойчивыми при заданных условиях являются три фазы: β -карбид кремния, графит и дикарбид циркония, а в газовой фазе преобладает кремний с содержанием более 98%.

Исходя из проведенных термодинамических расчетов можно сделать вывод, что при общем давлении в системе 10^{-5} мм рт. ст. карбид кремния становится неустойчивым уже при 1405°C и разлагается на газообразный кремний и твердый графит. Таким образом, в условиях глубокого вакуума карбид кремния не должен образовываться, углеродсодержащая преформа будет пропитываться расплавом кремния, а взаимодействие углерода с расплавом кремния с образованием SiC будет происходить на стадии охлаждения реакционной смеси.

Как показали расчеты (табл. 2), введение иттрия в систему приводит к образованию нового продукта, дикарида иттрия YC₂, который является стабильным тугоплавким соединением. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что иттрий не оказывает влияния на количество основного продукта силицирования — карбида кремния. Таким образом, результаты термодинамических расчетов подтверждают целесообразность использования иттрия в качестве компонента, снижающего температуру силицирования при формировании композитов с матрицей ZrB₂–SiC.

Таблица 2. Равновесный состав газовой и твердых фаз в системе C–Si–Zr–B–Y

Температура, °C	Количество вещества, моли				
	β -SiC	C (графит)	ZrB_2	YC_2	Si* (газ)
1250	0.988	7.062	2.69	0.220	0.011
1300	0.956	7.094	2.69	0.220	0.043
1350	0.833	7.215	2.69	0.220	0.163
1400	0.175	7.854	2.69	0.220	0.800
1450	0	8.021	2.69	0.220	0.976
1500	0	8.014	2.69	0.220	0.977

* Парциальное давление других газообразных компонентов менее 10^{-6} мм рт. ст.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения предкерамических суспензий в качестве исходных веществ были использованы порошок ZrB_2 ($D_{90} < 0.9$ мкм, Hunan Huawei Jingcheng Material Technology Co., Китай), смола фенолформальдегидная СФ-010 (ГОСТ 18694-80, Уралхимпласт, Россия), ацетон технический (ГОСТ 2768-84), уротропин технический (ГОСТ 1381-73). В качестве армирующего наполнителя использовали непрерывное высокомодульное графитизированное углеродное волокно UMT430 (ЮМАТЕКС, Россия). Для проведения жидкофазного силицирования использовали кремний технический Кр00 (ТУ 1711-5072130-01-2005, СУАЛ-Кремний-Урал, Россия) и порошок металлического иттрия ИтМ1 (ТУ 48-4-208-726, ИПК “Юмекс”, Россия).

Навески твердой фенолформальдегидной смолы, сшивающего агента (уротропин) и необходимое количество растворителя помещались в герметичный контейнер, после чего на протяжении суток проводилось интенсивное перемешивание смеси с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства ПЭ-8300. Предкерамические суспензии готовили смешением порошка диборида циркония с раствором фенолформальдегидной смолы в барабане планетарной шаровой мельницы РМ 100 (Retsch, Германия) в течение 3 ч. Полученные суспензии не проявляли видимой седиментации по меньшей мере в течение суток.

Пропитка углеродного волокна и выкладка керамических лент-препрегов проводились в соответствии с методом, описанным в работе [5]. Процесс отверждения органического связующего осуществляли в лабораторном автоклаве АВВ-1 (Призма, Россия) при температуре 250°C, карбонизацию органического связующего – в лабораторном кварцевом реакторе при температуре 1000°C, жидкофазное силицирование – в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (Призма, Россия), при этом образец композита помещали в засыпку кремния или смеси кремния с металлическим иттрием.

Для проведения микроскопических и рентгенофазовых исследований были подготовлены ме-

таллографические шлифы образцов. Для этого композиты разрезались с помощью алмазных отрезных дисков на станке SYJ-150 (МТИ, Китай), помещались в эпоксидную смолу и полировались на шлифовально-полировальном станке П-12М (Полилаб, Россия) с использованием алмазных шлифовальных дисков и поликристаллических алмазных суспензий (Kemet, Великобритания) с финишной зернистостью 1 мкм.

Морфологию, микроструктуру и элементный состав образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром Swifted-TM (Oxford Instruments, Великобритания).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристическим излучением K_α медного анода. Качественный и количественный РФА проводили при помощи программного комплекса DIFFRAC^{plus} TOPAS (Bruker, США) с использованием баз данных ICDD PDF [12] и ICSD [13].

Плотность и открытую пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в 95%-ном этаноле с помощью лабораторных весов HR-200 (AND, Корея) с точностью 0.1 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния иттрия на процесс жидкофазного силицирования и на свойства изучаемых материалов были получены композиты сравнения, для которых в качестве силицирующего агента использовался поликристаллический кремний, а жидкофазное силицирование проводилось при температуре 1500°C в течение 1 ч. Использование в качестве керамического наполнителя субмикронного порошка ZrB_2 ($D_{90} < 1$ мкм), по сравнению с композитами, полученными ранее [5], позволило добиться лучшей пропитывающей способности суспензии и, в результате, получить композиты с кажущейся плотностью 3.2 г/см³, от-

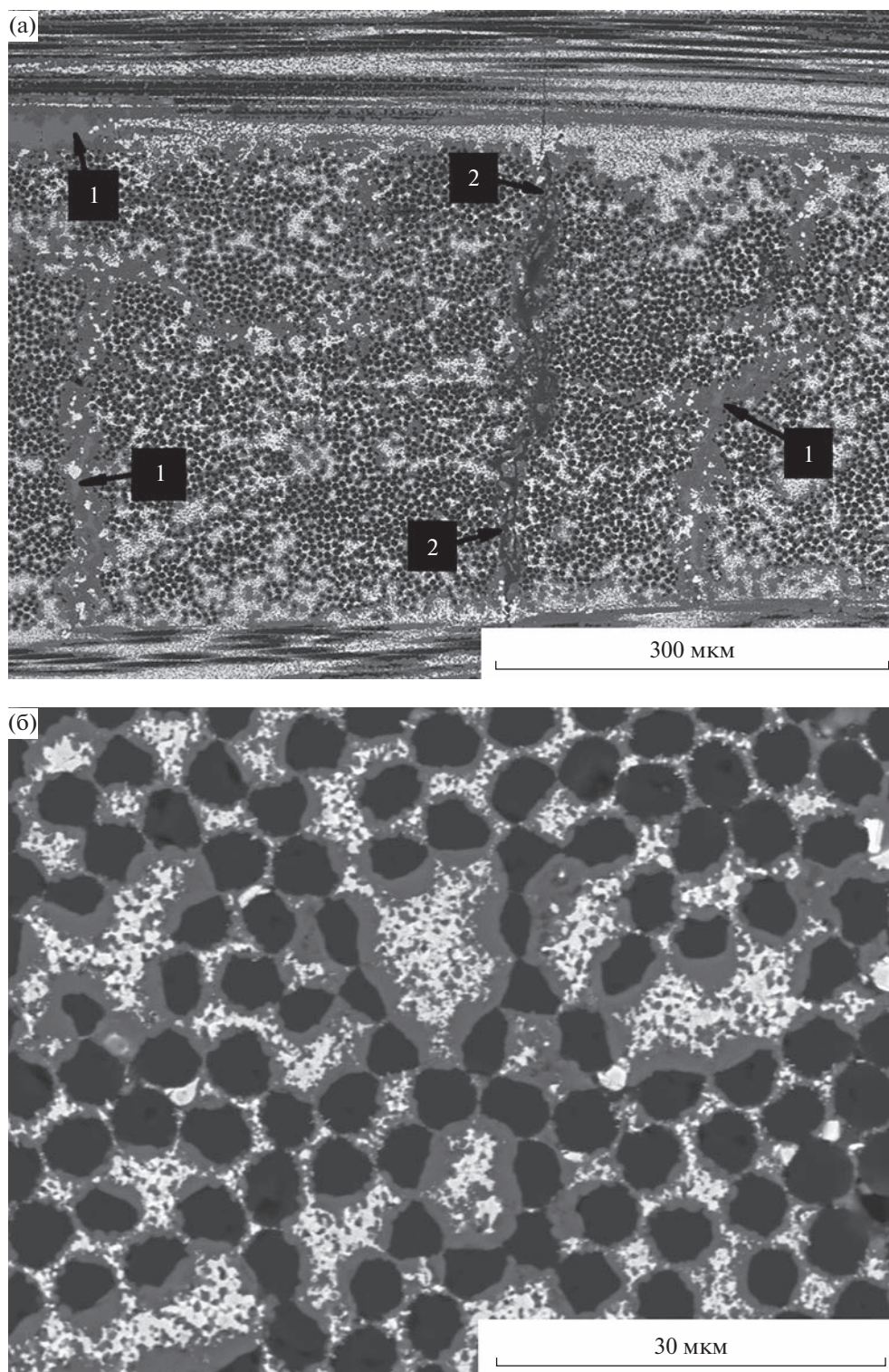


Рис. 1. СЭМ-снимки шлифов композитов, полученных силицированием при 1500°C (1 – трещины, заполненные кремнием; 2 – усадочные трещины).

крытой пористостью ~3% и долей армирующего наполнителя более 30% (рис. 1а).

По данным СЭМ и элементного анализа, диборид циркония и карбид кремния равномерно рас-

пределены между филаментами углеродного волокна (рис. 1б). Присутствует незначительное количество микротрещин, которые можно разделить на две категории: трещины, заполненные кремнием

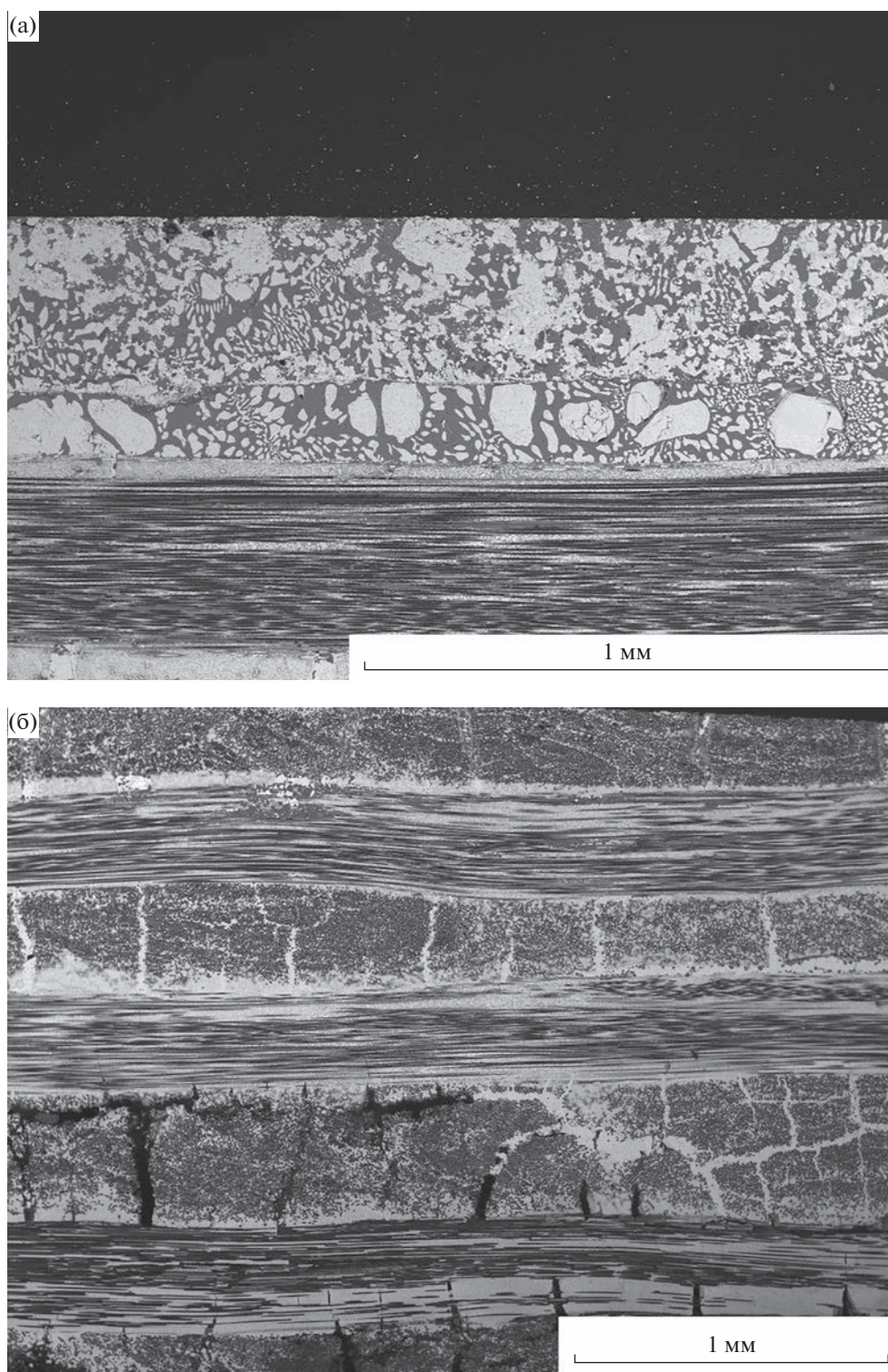


Рис. 2. СЭМ-снимки приповерхностного слоя (а) и объема (б) композитов, полученных силицированием эвтектическим расплавом Si--Y при 1300°C .

и образовавшиеся в процессе карбонизации органического связующего, и трещины, которые образовались при охлаждении образца после силицирования из-за разницы КТР компонентов (рис. 1а).

Отметим, что усадочные трещины являются основным источником открытой пористости.

При более детальном рассмотрении снимков поперечных шлифов композитов можно обнаружить,

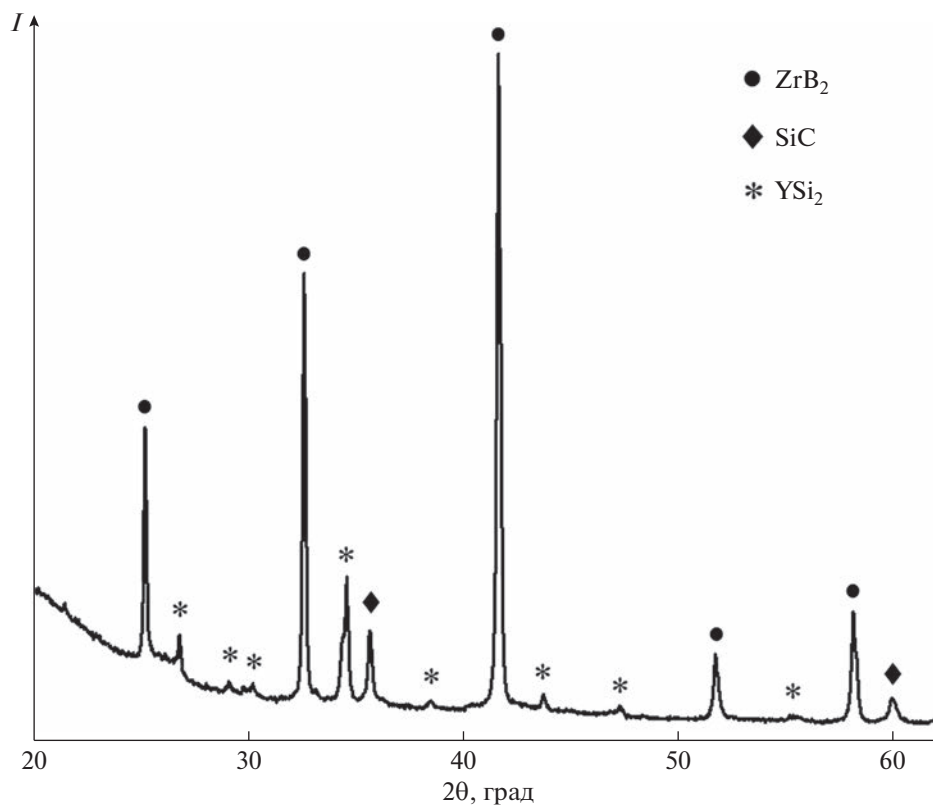


Рис. 3. Рентгенограмма поперечного сечения композита, полученного силицированием эвтектическим расплавом Si–Y при 1300°C.

что большая часть углеродных филаментов окружена слоем фазы, состав которой, по данным рентгеноспектрального микроанализа, отвечает карбиду кремния (рис. 1б). Толщина этого карбидного слоя составляет около 1 мкм. Можно предположить, что карбид кремния образуется в результате взаимодействия расплава кремния с углеродным волокном, что приводит к уменьшению объемной доли волокна в композите. С помощью программного анализа большого числа полученных СЭМ-снимков (более 600 отдельных волокон) был оценен средний диаметр углеродного волокна до и после силицирования, который составил 4.86 и 3.96 мкм соответственно, что соответствует уменьшению среднего диаметра углеродного волокна на 18.5%.

Для проведения жидкофазного силицирования при более низкой температуре в качестве силицирующего агента была использована смесь порошков кремния и иттрия эвтектического состава (18 ат. % Y). Жидкофазное силицирование смесью Si + Y проводилось в течение 3 ч при температуре 1300°C, что ниже температуры плавления кремния более чем на 100°C.

Силицирующий агент, взятый в двукратном избытке, сформировал на поверхности композита плотный слой. Согласно данным количественного РФА, состав этого слоя представлен кремнием

и дисилицидом иттрия YSi_2 . СЭМ-снимки поперечного шлифа этого слоя демонстрируют типичную эвтектическую микроструктуру (рис. 2а). Таким образом, совокупность данных РФА и СЭМ свидетельствует об успешном формировании эвтектического расплава при 1300°C.

В соответствии с данными электронно-микроскопических исследований композитов, полученных при 1300°C с использованием эвтектического расплава, толщина силицированного слоя составила примерно по 2 мм сверху и снизу при общей толщине образца 5 мм. В средней части образца присутствует непротиснувшаяся область. Можно предположить, что при температуре 1300°C расплав Si–Y имеет высокую вязкость, что затрудняет его инфильтрацию внутрь композита (рис. 2б). Кроме того, нельзя исключать того, что скорость взаимодействия кремния и иттрия с углеродом может различаться. Это в свою очередь может привести к изменению состава расплава и, как следствие, к увеличению его вязкости.

По данным РФА поперечного сечения композита, помимо основной фазы диборида циркония, в образцах обнаруживаются продукты силицирования: карбид кремния SiC и смесь полиморфных модификаций дисилицида иттрия YSi_2 (рис. 3). По данным СЭМ (рис. 4) и элементного

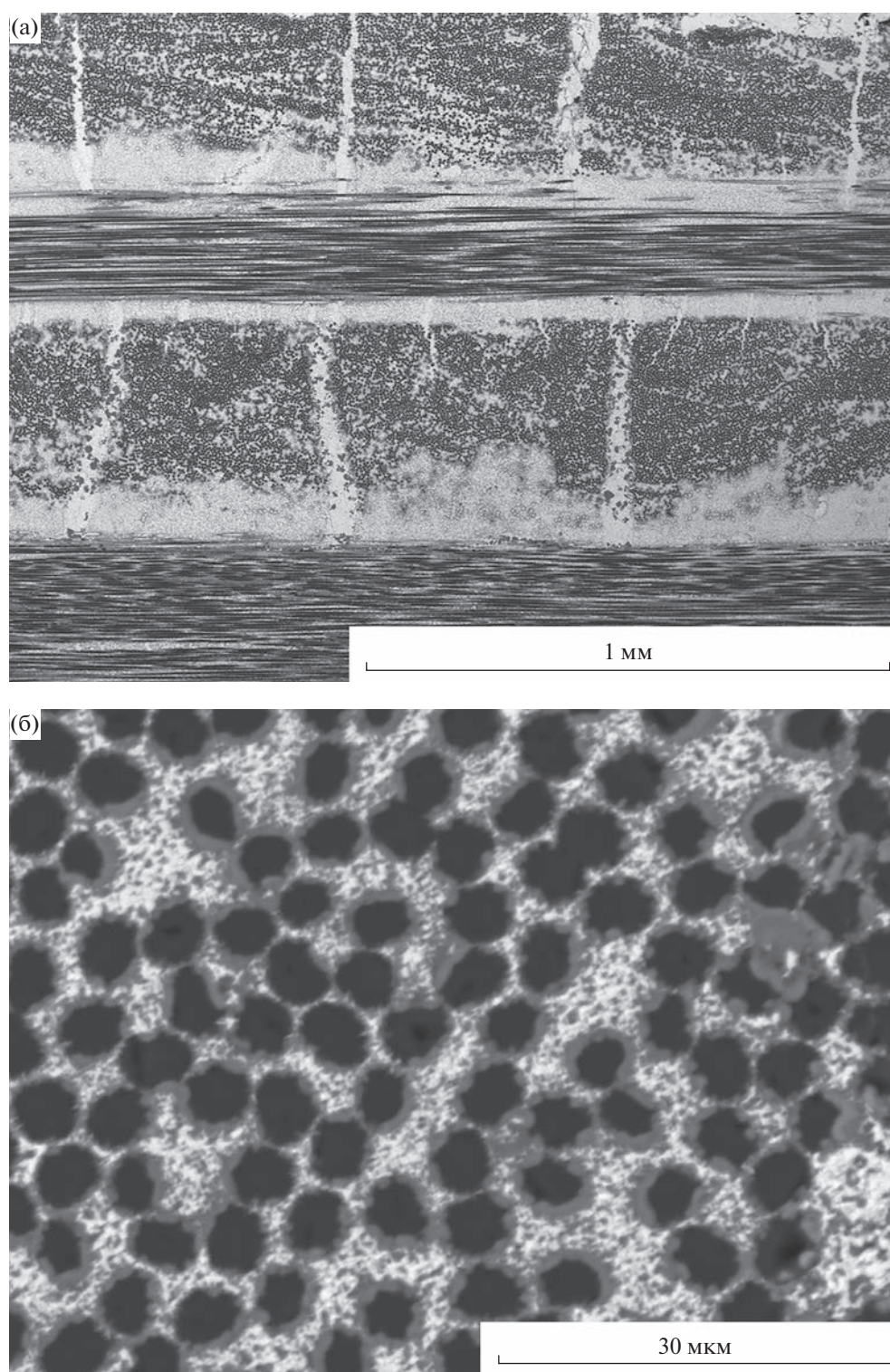


Рис. 4. СЭМ-снимки шлифов композитов, демонстрирующие распределение фаз между слоями (а) и внутри отдельного слоя (б).

анализа, наблюдается равномерное распределение частиц ZrB_2 между отдельными углеродными волокнами. Микротрещины, образовавшиеся после

карбонизации, также локализуются внутри слоев и заполнены силицидом иттрия, а микротрещины, образовавшиеся при охлаждении после силициро-

вания, по-прежнему локализуются в межслоевом пространстве.

Следует отметить, что термодинамические расчеты системы $\text{Si}-\text{C}-\text{Zr}-\text{B}-\text{Y}$ предсказывали образование дикарида иттрия YSi_2 . Однако экспериментальные результаты указывают на то, что как на поверхности, так и в объеме композита иттрий обнаруживается в виде дисилицида YSi_2 . Это может быть обусловлено несколькими факторами: например, ограниченным доступом иттрия к углероду, разной скоростью взаимодействия иттрия и кремния с углеродом, а также недостаточным временем для установления полного равновесия в системе.

По данным программного анализа большого числа полученных СЭМ-снимков (более 800 отдельных волокон), в условиях силицирования эвтектическим расплавом толщина слоя SiC , образовавшегося на поверхности углеродного волокна из-за его взаимодействия с кремнием, значительно уменьшилась. Так, средний диаметр углеродного волокна составил 4.19 мкм, а степень деградации углеродного волокна в данном случае снизилась до 13.8%. Таким образом, снижение температуры силицирования на 200°C, несмотря на трехкратное увеличение времени термообработки, позволило уменьшить деградацию углеродного волокна на треть по сравнению с образцами, силицированными при 1500°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к снижению температуры проведения жидкофазного силицирования при формировании керамических композитов с матрицей на основе карбида кремния посредством введения иттрия в силицирующий агент и формирования легкоплавкой эвтектики. Проведено термодинамическое моделирование равновесного фазового состава в системах $\text{Si}-\text{C}-\text{Zr}-\text{B}$ и $\text{Si}-\text{C}-\text{Zr}-\text{B}-\text{Y}$ и показано, что введение в силицирующий агент иттрия приводит к образованию в результате силицирования тугоплавкой и термически стабильной фазы YSi_2 .

В результате проделанной работы был адаптирован метод керамических лент-препрегов для получения композитов со сверхвысокотемпературной матрицей на основе диборида циркония и карбида кремния, армированных непрерывным углеродным волокном. В отличие от результатов термодинамического моделирования в реальном процессе силицирования иттрий преимущественно образует дисилицид YSi_2 , что может быть обусловлено разной скоростью взаимодействия иттрия и кремния с углеродом, ограниченностью доступа иттрия к углероду и неполнотой протекания процесса.

С помощью введения иттрия в силицирующий агент впервые проведено жидкофазное силицирование композитов при температуре ниже температуры плавления кремния. Снижение температуры силицирования позволило снизить степень деградации углеродного волокна более чем на треть и при этом сохранить высокую плотность и однородность получаемой матрицы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников ИХТТМ СО РАН: В.В. Лозанова, А.В. Ухину, Т.А. Борисенко, И.Б. Орехова, О.Б. Винокурову.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Cai R., Ma Z., Zhang K., Liang H., Qiu H., Liu S., Xie W. Preparation and Properties of C/SiC Composites Reinforced by High Thermal Conductivity Graphite Films // *Diamond Relat. Mater.* 2021. V. 116. P. 108376. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108376>
2. Cheng L., Xu Y., Zhang L., Luan X. Oxidation and Defect Control of CVD SiC Coating on Three-Dimensional C/SiC Composites // *Carbon*. 2002. V. 40. № 12. P. 2229–2234. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00103-3)
3. Asl M.S., Nayeji B., Ahmadi Z., Zamharir M.J., Shokouhimehr M. Effect of Carbon Additives on the Properties of ZrB_2 -based Composites: A Review // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 7334–7348. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.214>
4. Bansal N.P., Lamon J., Narottam P. Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology. Hoboken: Wiley, 2014. 725 p.
5. Уткин А.В., Прокип В.Э., Банных Д.А., Голосов М.А., Бакланова Н.И. Микроструктура и механические свойства композитов $\text{C}/(\text{ZrB}_2-\text{SiC})$, полученных из керамических лент // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. № 2. С. 192–199. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020142>
6. Xiao Y., Che J., Ji F. Study on Oxidation Resistance of Tyranno/C Composite Fiber // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 83. № 1. P. 104–106. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.007>
7. Yang D., Dong S., Hong C., Zhang X. Preparation, Modification, and Coating for Carbon-Bonded Carbon Fiber Composites: A Review // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 11. P. 14935–14958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.055>
8. Shukla A., Kang Y.-B., Pelton A.D. Thermodynamic Assessment of the $\text{Ce}-\text{Si}$, $\text{Y}-\text{Si}$, $\text{Mg}-\text{Ce}-\text{Si}$ and $\text{Mg}-\text{Y}-\text{Si}$

- Systems // Int. J. Mater. Res. 2009. V. 100. № 2. P. 208–217.
<https://doi.org/10.3139/146.110003>
9. Кузнецов Ф.А. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. 176 с.
10. Matthews F.L., Rawlings R.D. Composite Materials: Engineering and Science. Cambridge: Woodhead, 1999. 486 p.
11. Williams P.A., Sakidja R., Perepezko J.H., Ritt P. Oxidation of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ Ultra-High Temperature Composites Over a Wide Range of SiC Content // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 14. P. 3875–3883.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.021>
12. Blanton T., Gates-Rector S. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352–360.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
13. Levin I. NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). National Institute of Standards and Technology. 2018.
<https://doi.org/10.18434/M32147>