

УДК 666.762.14

В.Г. Бабашов¹, В.Г. Максимов¹, Н.М. Варрик¹, О.Н. Самородова¹

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63

С применением методов рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа, а также растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав и структура керамических композиционных материалов на основе муллита, модифицированного оксидом циркония (в том числе содержащих алюмооксидное волокно), полученных методами прессования, пропитки и термообработки. Исследованы физико-механические свойства образцов. Анализ поверхности излома образцов позволил выявить дефекты, снижающие механическую прочность материалов. Материалы данного класса перспективны для применения в качестве теплозащитных материалов, а также в качестве термостойких конструкционных материалов для различных узлов оборудования, работающего при повышенных температурах.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, муллит, оксид циркония, волокно, матрица, термостойкий керамический композит, алюмосиликатные волокна.

V.G. Babashov¹, V.G. Maksimov¹, N.M. Varrik¹, O.N. Samorodova¹

STUDYING OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF SAMPLES OF CERAMIC COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF MULLITE

In this abstract the phase composition and structure of mullite-based ceramic composite materials modified with zirconium oxide (including those containing alumina fiber) obtained by pressing, impregnation and heat treatment methods have been examined using x-ray and local x-ray spectral analysis methods, as well as scanning electron microscopy. Physical and mechanical properties of the samples were examined. Analysis of the fracture surface of the samples revealed defects that had reduced the mechanical strength of the material. Materials of this class are promising for use as heat-protective materials, as well as heat resistant structural materials for various equipment units operating at high temperatures.

Keywords: ceramic composite material, mullite, zirconia, fiber, matrix, heat-resistant ceramic composite, alumina-silica fibers.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время крупные компании, научно-исследовательские институты и университеты ведущих стран мира (таких как Россия, США, Япония, Германия, Франция, Великобритания и др.) проводят работы в области создания новых материалов, предназначенных для передовых изделий современной техники в таких отраслях промышленности, как авиационная, транспортная, энергетическая, машиностроительная [1–5]. Большое внимание при этом уделяется разработке высокотемпературных керамических композиционных материалов, которые характеризуются низкой плотностью, высокими значениями прочности, термостойкости и износостойкости, стойкостью в окислительных и

химически активных средах, в том числе при температурах >1000 °С, благодаря чему находят применение в качестве огнеупорных футеровок камер сгорания, подложек печатных плат полупроводниковых приборов, а также в узлах трения различных механизмов. Единственный фактор, препятствующий их широкому применению – высокая стоимость. С целью повышения механических свойств керамических композиционных материалов с сохранением работоспособности при высоких температурах исследователями также проводятся работы по армированию композитов дискретными или непрерывными волокнами.

Технологии получения керамических композиционных материалов данного класса включают порошковые методы изготовления

изделий, а также пропитку керамическим шликером волокнистых преформ, изготовленных из дискретных или непрерывных волокон, с последующей термообработкой [6–15].

В данной работе синтезированы два вида керамических композиционных материалов: композит на основе муллита, модифицированного оксидом циркония, а также композит, содержащий матрицу на основе муллита, модифицированного оксидом циркония, армированную алюмооксидным волокном. Проведены испытания образцов на трехточечный изгиб, изучены фазовый состав и структура керамических композитов на поверхности излома.

Материалы и методы

Получены образцы керамических композиционных материалов следующих составов:

– состав 1: 90% муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и 10% оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия;

– состав 2: матрица – муллит и оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, армирующий наполнитель – дискретное алюмосиликатное волокно ($80\%\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\%\text{SiO}_2$).

В качестве исходного порошка для получения материалов использовали композиционный порошок на основе муллита с мелкодисперсными включениями ZrO_2 размером от 50 до 100 нм. Синтез композиционного порошка включает растворение солей и алкоксидов, смешение их растворов, осаждение смеси гидроксидов из полученного раствора, предварительную термообработку (сушку) полученного осадка, его промывку, прокаливание и помол [12]. Соосаждение гидроксидов проводили аммиаком из смешанного водно-ацетилового раствора, содержащего растворимые соли оксидообразующих металлов и частично гидролизованной тетраэтоксисилан (ТЭОС) в качестве источника оксида кремния. При этом оксид циркония осаждали совместно с основными компонентами из однородного раствора.

Образцы композита состава 1 получали прессованием смеси из полученного композиционного порошка ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)+ ZrO_2 и поливинилового спирта, с последующей сушкой прессованной заготовки и ее обжигом [13]. Образцы композита состава 2 получали пропиткой волокнистой преформы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ керамическим шликером на основе порошка «муллит–оксид циркония» с последующей ее сушкой и термообработкой [14].

Для полученных образцов (размером $4 \times 4 \times 50$ мм) исследованы физико-механические свойства: проведены испытания по определению прочности при трехточечном изгибе на испытательной машине Instron,

определены плотность и открытая пористость методом гидростатического взвешивания.

С целью определения механизма разрушения материалов изучена микроструктура в месте излома образцов. Для исследования структуры и фазового состава образцов использовали методы растровой электронной микроскопии (РЭМ), локального рентгено-спектрального анализа (ЛРСА) и рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгенофазового дифрактометра. Суть метода рентгенофазового анализа состоит в облучении поверхности образца пучком рентгеновского излучения и регистрации дифракционной картины. Съемку дифрактограмм проводили в $\text{Co } K_\alpha$ -излучении с шагом по углу $0,05$ градуса и продолжительностью накопления 4 с. Результаты исследований представлены в графическом виде, где по оси ординат откладывается интенсивность дифракционной линии, а по оси абсцисс – угол дифракции 2θ .

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлена рентгенограмма керамического композиционного материала состава 1, на которой наиболее интенсивные пики соответствуют муллиту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кремнистой кислоте ($\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{H}_2\text{O}$), оксиду циркония тетрагональной и кубической модификации.

На рис. 1, б представлена рентгенограмма образцов состава 2, на которой основные пики соответствуют $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, оксид циркония присутствует как в моноклинной, так и в тетрагональной модификации.

Композиционный порошок ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)+ ZrO_2 и волокна $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ изучены методами РЭМ и ЛРСА. На рис. 2, а представлено изображение частиц порошка состава «муллит–оксид циркония» в обратно рассеянных электронах, то же изображение представлено в характеристическом излучении алюминия (рис. 2, б), кремния (рис. 2, в) и циркония (рис. 2, г). Результаты анализа показали, что алюминий, кремний и цирконий распределены по частицам образца композиционного порошка равномерно.

Элементное распределение алюминия и кремния на волокнах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представлено в обратно рассеянных электронах (рис. 3, а) и в характеристическом излучении алюминия (рис. 3, б) и кремния (рис. 3, в). Результаты исследований показали равномерное распределение элементов на волокнах.

При изучении физико-механических свойств керамических композиционных материалов установлено, что средние значения плотности у партий образцов составов 1 и 2

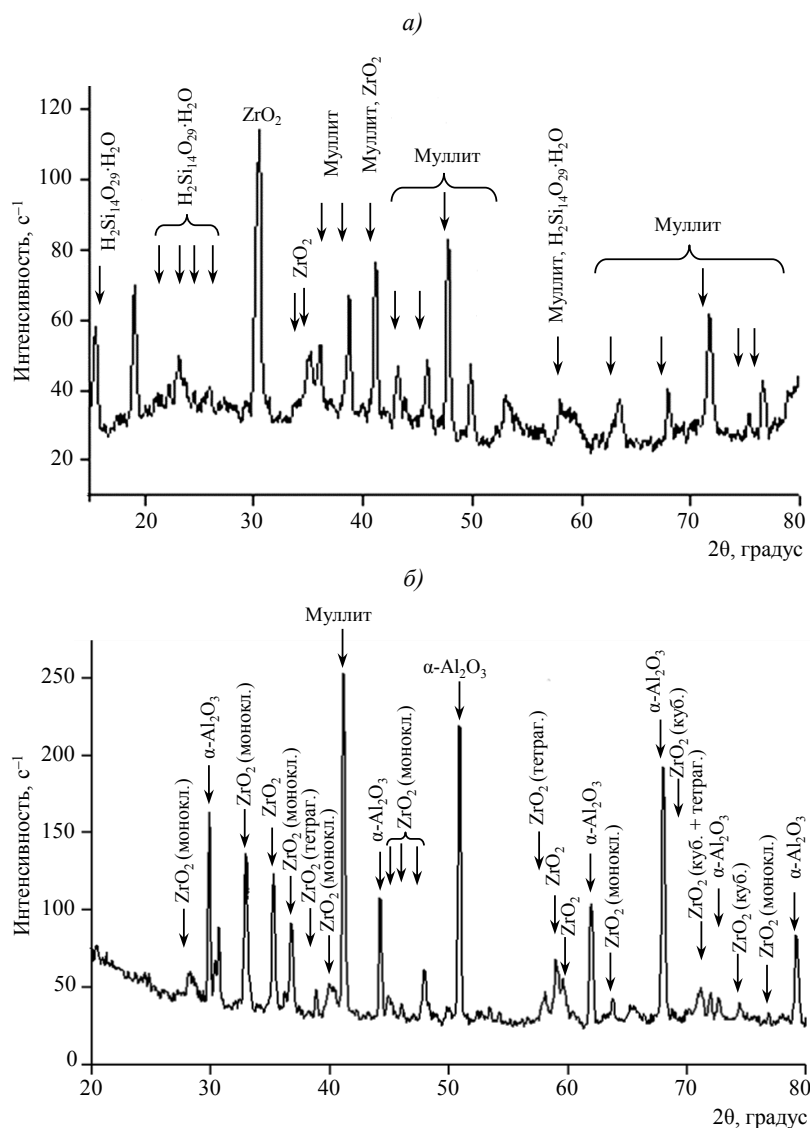


Рис. 1. Рентгенограммы композитов составов 1 (а) и 2 (б)

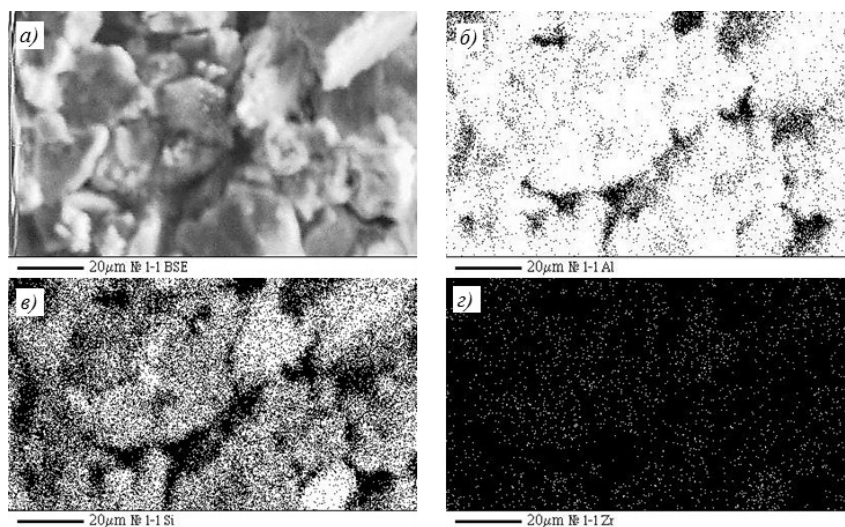


Рис. 2. Распределение элементов Al, Si и Zr по частицам композиционного порошка при изображении частиц в обратно рассеянных электронах (а) и в характеристическом излучении Al (б), Si (в) и Zr (г)

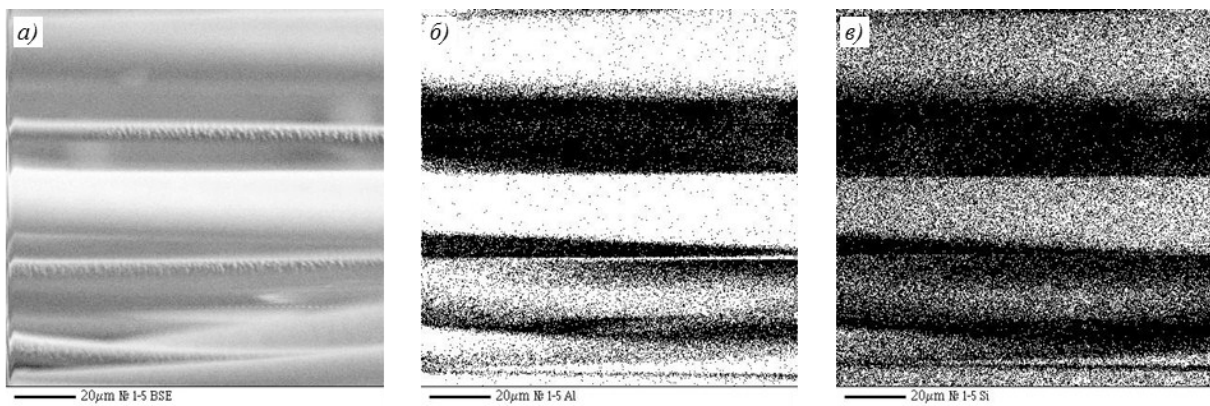


Рис. 3. Элементное распределение Al и Si на волокнах при изображении в обратно рассеянных электронах (а) и в характеристическом излучении Al (б) и Si (в)

составили 4,4 и 3,2 г/см³, пористости 6 и 8% соответственно. Выявлено также, что армирование керамической матрицы оксидными волокнами не привело к повышению прочности композиционного материала, а, напротив, произошло незначительное снижение средней прочности образцов, значения которой составили 180 и 200 МПа для составов 1 и 2 соответственно.

С целью изучения характера разрушения исследуемых керамических композиционных материалов проведены исследования строения поверхности излома образцов каждого состава. Макроскопические особенности поверхности изломов образцов после их испытания на изгиб исследованы при помощи оптического микроскопа. Микрофрактографические исследования проводили методом РЭМ после напыления на поверхность излома тонкого слоя меди.

На рис. 4 приведено макроизображение поверхности излома образца композита состава 1.

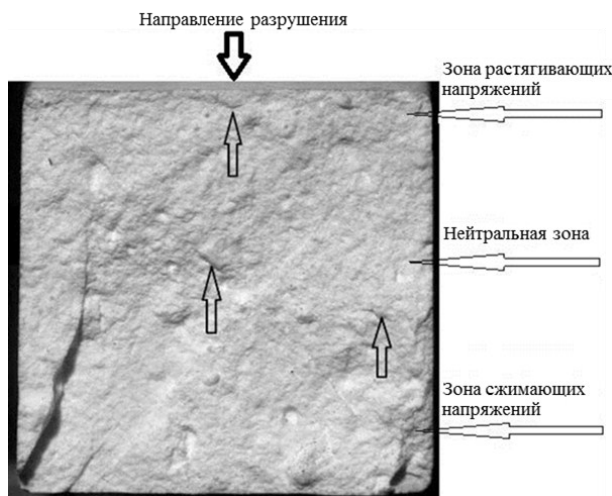


Рис. 4. Макроизображение ($\times 20$) поверхности излома образца композита состава 1

Морфология поверхности излома образца состава 1 грубошероховатая. Излом имеет неравномерный макрорельеф, характерный для многоочагового разрушения. Поверхность излома практически перпендикулярна к оси образца, что свидетельствует о разрушении образца от растягивающих касательных напряжений при изгибе по хрупкому механизму. На поверхности излома можно наблюдать мелкие трещины (отмечены стрелками на рис. 4). В зоне сжимающих напряжений наблюдаются ступени по углам образца. В левой части излома имеется выступ, начинающийся от нейтральной зоны, высота которого увеличивается в зоне сжимающих напряжений. Макропризнаки пластической деформации в изломе образца состава 1 отсутствуют. Это свидетельствует о том, что разрушение начинается от множественных очагов в зоне растягивающих напряжений, а неровности рельефа являются результатом изменения траектории распространения трещины на несовершенствах структуры, а также объединения нескольких трещин, распространяющихся в одном направлении в разных плоскостях.

Микроструктура излома композита состава 1 в нейтральной зоне показана на рис. 5, а, в зоне сжимающих напряжений – на рис. 5, б.

При микрофрактографических исследованиях поверхностей излома для композита состава 1 в нейтральной зоне и в зоне сжимающих напряжений выявляется блочная структура материала, где блоки представляют собой плотно спеченные агломераты частиц исходного порошка, имеющие неправильную форму. Между ними имеются микронесплошности в виде лабиринта щелевидных пор, которые образуются в процессе формирования материала и обусловлены неполным спеканием отдельных агломератов. Стрелками показаны поверхности скола отдельных агломератов, через которые прошла трещина и затем была оставлена сеть щелевидных пор.

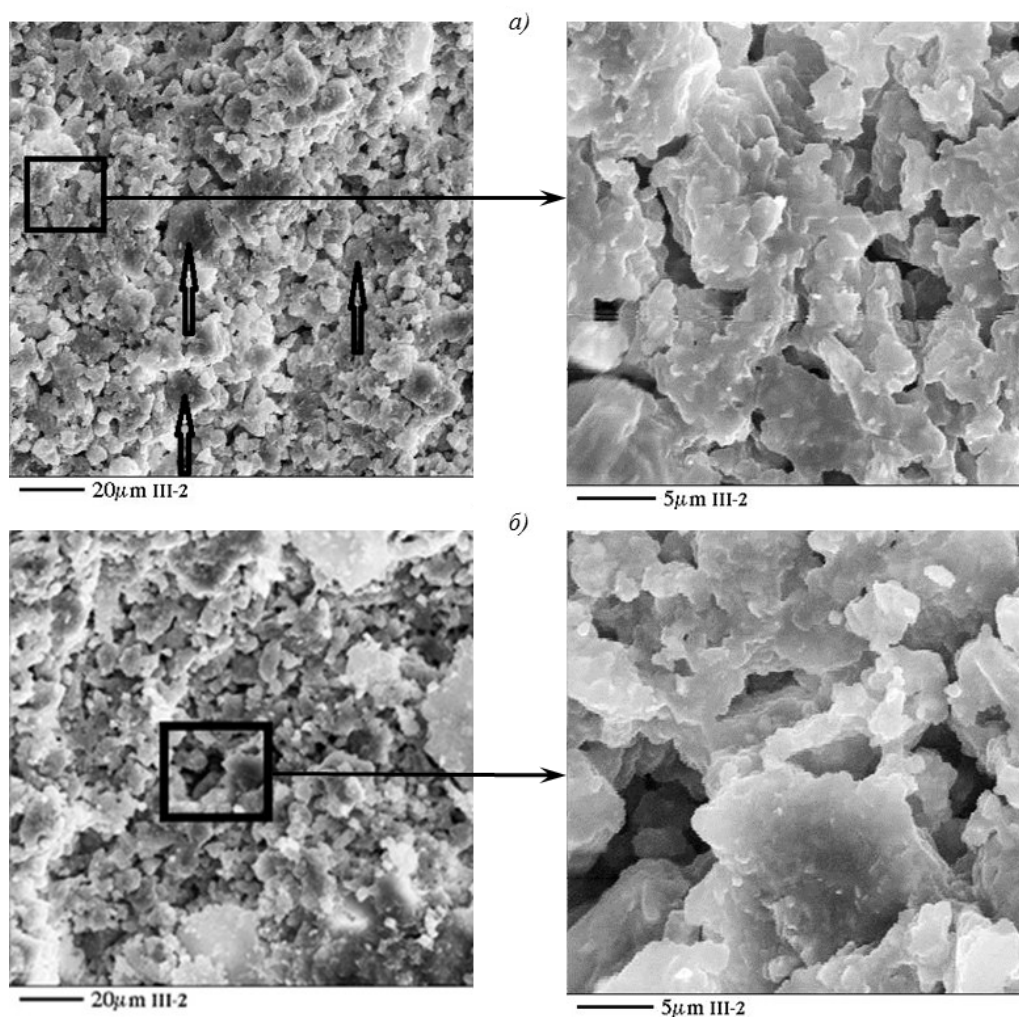


Рис. 5. Микроструктура поверхности излома композита состава 1 в нейтральной зоне (а) и в зоне сжимающих напряжений (б)

В зоне сжимающих напряжений хорошо видны множественные микронесплошности между элементами структуры. Блоки имеют неправильную форму и окружены лабиринтными порами переменного сечения. Видны микротрещины, образованные при разрушении материала в области границы спекания.

Микроструктура композита состава 1 в прикромочной области в зоне растягивающих напряжений представлена на рис. 6, а, в зоне сжимающих напряжений в области слияния двух трещин – на рис. 6, б.

Элементы структуры представляют собой отдельные агломераты – хорошо видны границы спекания агломератов и микронесплошности в виде пор и трещин (трещина отмечена линией на рис. 6, а). Разрушение в этой области произошло в основном путем разделения агломератов по границам их спекания, а не через скол частиц.

Анализ микроструктуры излома композита состава 1 в зоне сжимающих напряжений также показал, что разрушение происходит

по границам спекания агломератов (рис. 6, б).

Таким образом, по результатам макро- и микроанализа композита состава 1 можно заключить, что неоднородность структуры образца отражается на характере излома: в прикромочной области происходит хрупкое разрушение по границам агломератов, в центральной области образца – хрупкое разрушение агломератов по механизму скола.

По такому же алгоритму проведено исследование поверхности излома образцов композита состава 2. На рис. 7 представлено макроизображение поверхности излома. Видно, что морфология поверхности излома шероховатая. Излом имеет сглаженный, слегка волнистый макрорельеф, характерный для многоочагового разрушения. Поверхность излома практически перпендикулярна к оси образца, что свидетельствует о разрушении образца по хрупкому механизму. В зоне сжимающих напряжений наблюдается неоднородность строения излома в виде грубозернистых зон по углам образца и ступеней в нижней части поверхности излома.

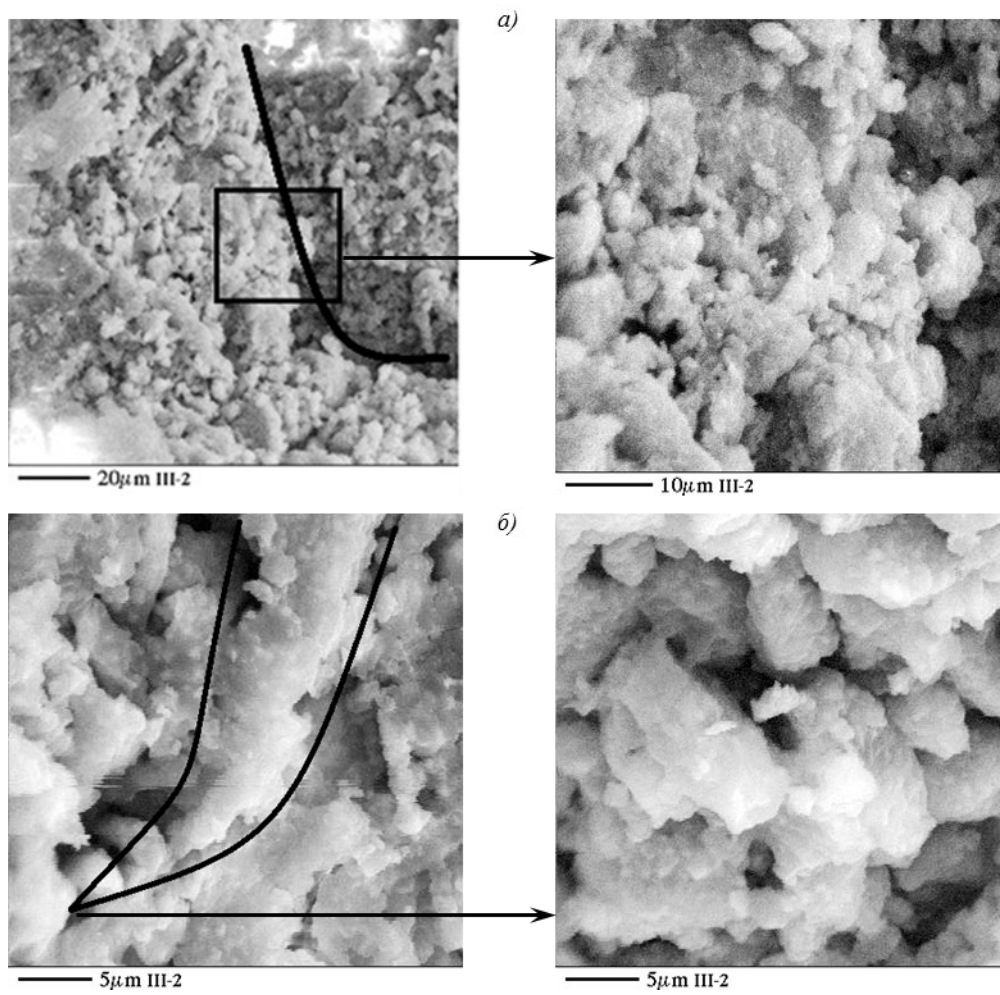


Рис. 6. Микроструктура поверхности излома композита состава 1 в прикромочной области в зонах растягивающих (а) и сжимающих напряжений (б – область слияния микротрещин на границе ступеньки)



Рис. 7. Макроизображение ($\times 20$) поверхности излома образца состава 2

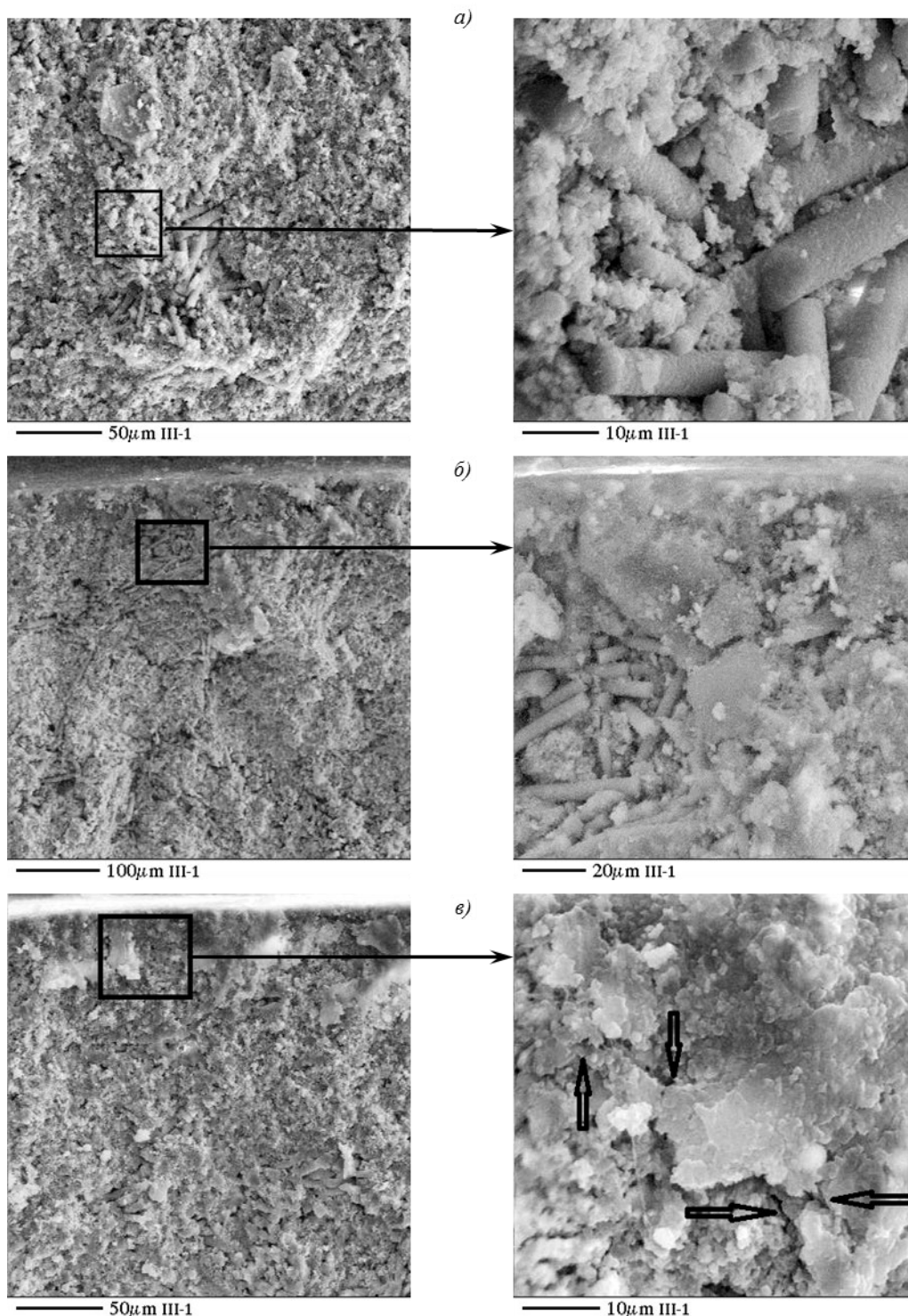


Рис. 8. Микроструктура поверхности излома композита состава 2 в зоне растягивающих напряжений (а) и в зонах с несовершенствами структуры типа «рыхлот» (б), а также очагов разрушения, связанных с избыточным содержанием материала матрицы в приповерхностной области (в)

Такой вид поверхности излома может указывать на высокие номинальные напряжения, создаваемые при нагружении образца. Следует отметить, что ожидаемые при хрупком механизме разрушения вторичные макротрещины в зоне сжимающих напряжений в изломе образца

состава 2 не наблюдаются, несмотря на отсутствие признаков пластической деформации.

Микрофрактографические исследования позволили объяснить противоречие макроскопического строения излома композита состава 2. На рис. 8, а приведена микроструктура

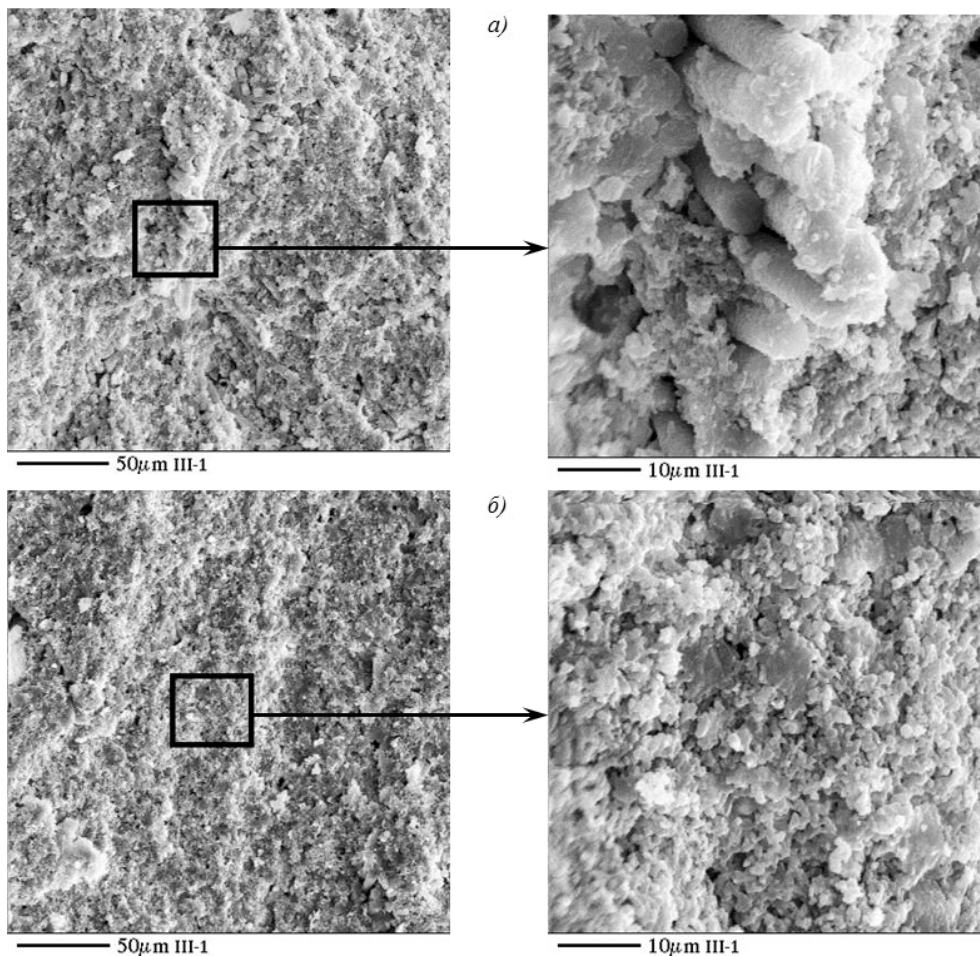


Рис. 9. Микроструктура областей композита состава 2 с неравномерно распределенными в матрице волокнами (*а* – изображение дефекта структуры) и с относительно равномерным распределением компонентов «матрица–волокно» (*б* – бездефектная поверхность образца)

поверхности излома в зоне растягивающих напряжений. При большом увеличении видно, что матрица имеет мелкозернистое строение, а разрушение композита происходит путем разрушения материала матрицы по множественным микронесплошностям. На поверхности излома также наблюдаются области открытой поверхности волокон, что вызвано недостаточно прочным сцеплением их с матрицей. Микронесплошности между волокнами, а также волокнами и матрицей могут свидетельствовать о возможной компенсации нагрузки путем микролокального относительного смещения.

Изображения очагов хрупкого разрушения, расположенных в приповерхностной области образца, приведены на рис. 8, *б*, *в*.

Очагами разрушения в случае композита состава 2 служат несовершенства структуры, связанные с неравномерным распределением компонентов материала. Это могут быть:

– области структуры материала типа «рыхлот», которые образованы в основном неспеченными

волокнами из-за недостатка или отсутствия между ними материала матрицы. В окрестности таких «рыхлот» материал матрицы спекается в отдельные агломераты (рис. 8, *б*);

– области структуры материала, где наблюдается избыточное содержание материала матрицы и недостаток волокон. Спеченный материал матрицы образует хрупкие области, и разрушение происходит по типу скола (рис. 8, *в*).

На микроструктуре, представленной на рис. 8, *в*, при большом увеличении хорошо видны микротрещины (показаны стрелками) между отдельными блоками матрицы. Спеченный материал матрицы образует хрупкие области, и разрушение происходит по типу скола.

Неравномерность распределения компонентов характерна не только для приповерхностной области, но также и для внутренних зон. На рис. 9, *а* приведена микроструктура областей с неравномерно распределенными волокнами в матрице.

В результате формирования неравномерной по объему структуры между волокнами

возникают микротрещины или происходит «выдергивание» волокон из матрицы. Рельеф поверхности на таких участках более грубый из-за слияния множественных трещин.

Микроструктура областей с относительно равномерным распределением компонентов «матрица–волокно» в материале приведена на рис. 9, б. Рельеф поверхности излома на таких участках более сглаженный.

Заключения

В работе синтезированы два вида керамических композиционных материалов: композит на основе муллита, модифицированного оксидом циркония, а также композит, содержащий матрицу на основе муллита, модифицированного оксидом циркония, армированную алюмооксидным волокном.

Анализ проведенных исследований позволил сделать следующие выводы. Образцы керамических композиционных материалов не имеют посторонних примесей, их фазовый состав соответствует расчетному, распределение компонентов в материале равномерное. Однако оба композита имеют несовершенства структуры, которые влияют на характер их разрушения при механических нагрузках. По совокупности макро- и микроструктурного анализа образцов можно заключить:

- разрушение начинается от множественных очагов в зоне растягивающих напряжений;
- неровности рельефа являются результатом изменения траектории распространения трещины на несовершенствах структуры, а также объединения нескольких трещин, распространяющихся в одном направлении в разных плоскостях;

– разрушение происходит по хрупкому механизму при высоких номинальных напряжениях;

– для композита состава 1 очагом образования и распространения трещин служит рыхлая структура в объеме материала;

– для композита состава 2 характерны дополнительные несовершенства структуры, связанные с неравномерным распределением волокна в матрице и недостаточным спеканием материала матрицы и волокна, в результате чего между волокнами возникают микротрещины или происходит «выдергивание» волокон (в этом случае грубый характер поверхности разрушения свидетельствует о быстром распространении трещин и их слиянии, что снижает механическую прочность керамического композита).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в керамических композиционных материалах с дефектной структурой армирование дискретными волокнами не приводит к улучшению их механических свойств. Обеспечение бездефектной структуры керамических композиционных материалов, реализуемое за счет корреляции состава и используемых связующих, применения межфазного покрытия на волокнах (предотвращения их монолитизации с матрицей) и уточнения технологических параметров получения композитов, начиная от помола и заканчивая финальной термической обработкой, может повысить механические свойства композитов.

В дальнейшем будут проведены исследования по изучению влияния межфазного покрытия на формирование структуры материала, его физико-механические свойства и характер разрушения.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49–53.
2. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.05.2019). DOI: 10.8577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.8577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю. Особенности спекания высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 40–46. DOI: 10.8577/2071-9140-2016-0-4-40-46.
7. Bao Y., Nicholson P. AlPO₄-coated Mullite/Alumina Fiber Reinforced Reaction-bonded Mullite Composites // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. No. 16. P. 3041–3048.
8. Ruggles-Wrenn M.B., Laffey P.D. Creep Behavior in Interlaminar Shear of Nextel720/alumina Ceramic Composite at Elevated Temperature in Air and in Steam // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. No. 10–11. P. 2260–2266.

9. Method of Producing a Multi-layer Ceramic Fiber Insulation Tile: pat. US6699342. No. 10/431494; filed 07.05.03; publ. 02.03.04.
10. High Strength Light-Weight Ceramic Insulator: pat. US6444600. No. 09/613156; filed 10.07.00; publ. 03.09.02.
11. Hybrid Composite Materials: pat. US7279230. No. 10/784311; filed 23.02.04; publ. 09.10.07.
12. Способ получения порошка керамического композиционного материала: пат. 2292320 Рос. Федерация. №2005125772/03; заявл. 15.08.05; опубл. 27.01.07.
13. Способ получения керамического изделия: пат. 2486159 Рос. Федерация. №2011125560/03; заявл. 22.06.11; опубл. 27.06.13.
14. Способ получения керамического композиционного изделия: пат. 2412134 Рос. Федерация. №2009135319; заявл. 23.09.09; опубл. 20.02.11.
15. Бабашов В.Г., Бутаков В.В., Басаргин О.В., Никитина В.Ю., Щеглова Т.М. Оценка анизотропии материала ВТИ-16 путем сопоставления прочности при растяжении образцов, вырезанных в продольном и поперечном направлении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №7. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.05.2019). DOI: 10.8577/2307-6046-2015-0-7-9-9.