

УДК 666.7

С.В. Житнюк¹, О.Ю. Сорокин¹, П.Л. Журавлева¹

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ СПЕКАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОРОШКА

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59

Методом искрового плазменного спекания при температуре обжига 2000 °С синтезирована керамика на основе карбида кремния с добавкой 1% (по массе) карбида бора. Полученный материал обладал пределом прочности при трехточечном изгибе 420 ± 20 МПа, относительной плотностью 98,7% и открытой пористостью 0,2%. Проведено сравнение микроструктуры, фазового состава, открытой пористости и относительной плотности керамики, полученной методами спекания без приложения давления в атмосфере аргона и искрового плазменного спекания.

Ключевые слова: карбид кремния, микроструктура, механические свойства, одноосное прессование, спекание без давления, искровое плазменное спекание.

S.V. Zhitnyuk¹, O.Yu. Sorokin¹, P.L. Zhuravleva¹

SILICON CARBIDE CERAMICS OBTAINED BY SINTERING GRANULAR POWDER

Silicon carbide-based ceramics with an addition of 1% wt. boron carbide were synthesized by spark plasma sintering at a firing temperature of 2000 °C. The resulting material had a three-point bending strength of 420 ± 20 MPa, a relative density of 98,7% and an open porosity of 0,2%. The comparison of microstructure, phase composition, open porosity and relative density of ceramics obtained by pressureless sintering in the argon atmosphere and spark plasma sintering is carried out.

Keywords: silicon carbide, microstructure, mechanical properties, uniaxial pressing, pressureless sintering, spark plasma sintering.

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

Керамика на основе карбида кремния благодаря высоким значениям физико-механических характеристик является широко используемым материалом в различных областях промышленности и машиностроения. Наиболее привлекательными свойствами карбида кремния считают высокие прочность, твердость, сопротивление истиранию, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), способность переносить значительные силовые и тепловые нагрузки в условиях агрессивных сред. Как известно, спекание карбидокремниевой керамики проводят при высоких температурах, достигающих 2200 °С, но получить изделия с полным отсутствием пористости практически не удается, так как карбид кремния обладает достаточно низкими значениями коэффициентов поверхностной и объемной диффузии, а повышение температуры приводит к разложению карбида кремния на элементные составляющие [1–9].

В настоящее время существует несколько методов, предназначенных для интенсификации процессов спекания керамики на основе карбида кремния. Однако общим подходом является применение тонкодисперсных и химически чистых порошков

со средним размером зерна <1 мкм с целью повышения удельной поверхности и, как следствие, снижения энергии активации диффузионных процессов. Поскольку во время прессования и транспортировки тонкодисперсных порошков возникает ряд сложностей (слеживание, пылевое загрязнение воздуха, плохо регулируемая насыпная способность), в общемировой практике используют гранулированные пресс-порошки, представляющие собой систему шарообразных частиц с идентичными физико-механическими свойствами и размерами [10].

Одним из наиболее эффективных способов спекания керамики на основе карбида кремния является спекание без приложения давления с применением оксидных добавок, образующих жидкую фазу при достижении температуры синтеза [11, 12]. Появление расплава оксидных добавок в таких системах оказывает положительное влияние на процесс спекания, что способствует переориентированию зерен карбида кремния и заполнению пустот, которые образуются на этапе формования изделий [13]. Кроме того, жидкофазное спекание позволяет получать изделия сложной геометрической формы и существенным образом снижать температуру спекания. Несмотря на вышеперечисленные преимущества, у данного метода существуют недостатки. К одним из наиболее значимых следует причислить снижение механической прочности. Как правило, такие материалы уступают по прочности керамике, синтезированной методом твердофазного спекания.

Для консолидации керамики на основе карбида кремния также активно применяют методы горячего прессования и искрового плазменного спекания, которые позволяют получать высокоплотные изделия с гораздо меньшим временем высокотемпературного воздействия, по сравнению со спеканием без давления. К недостаткам таких методов можно отнести анизотропию свойств материалов, химическое загрязнение изделий материалом пресс-форм, невозможность изготовления изделий сложной геометрической формы [14].

Целью данной работы является получение керамики на основе карбида кремния с высоким уровнем физико-механических свойств путем спекания тонкодисперсного гранулированного порошка без применения оксидных добавок.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В данной работе использовали гранулированный пресс-порошок на основе карбида кремния, который предварительно просеивали через сито с размером ячейки 160 мкм с целью разрушения крупных агломератов частиц, образующихся в результате слеживания. Экспериментальные образцы на основе порошка карбида кремния размером $40 \times 5 \times 5$ мм формовали методом двухстороннего одноосного полусухого прессования. Давление прессования составило 250 МПа. Для удаления временной технологической связки образцы прокаливали в печи при температурах 200 и 500 °С с выдержкой 2 и 4 ч соответственно. Обжиг осуществляли в вакуумной печи в атмосфере аргона при температурах 2000, 2050, 2100 и 2150 °С. Подъем температуры до максимальной проводили со скоростью 5 °С/мин, выдержка при максимальной температуре составила 30 мин. Прессование порошка из карбида кремния осуществляли также на установке искрового плазменного спекания (модель FCT H-HPD 25-SD) в режиме гибридного нагрева (искровое плазменное спекание+индукционный нагрев) в графитовой пресс-форме. Консолидацию порошка проводили при температуре 2000 °С в вакууме.

Кажущуюся плотность и открытую пористость образцов керамики на основе карбида кремния определяли по ГОСТ 2409–2014 методом гидростатического взвешивания на электронных весах AND GR-200 с применением дистиллированной воды в качестве насыщающей жидкости. Значения открытой пористости и кажущейся плотности вычисляли как среднее значение по трем образцам по следующим формулам:

$$\rho_{\text{каж}} = m_0 \rho_{\text{ж}} / (m_1 - m_2); \quad (1)$$

$$P_{\text{откр}} = (m_1 - m_0) / (m_1 - m_2), \quad (2)$$

где m_0 – масса высушенного образца, г; m_1 – масса пропитанного водой образца, г; m_2 – масса пропитанного образца, погруженного в воду, г [15].

Теоретическую плотность образцов рассчитывали по правилу смесей.

Испытания на трехточечный изгиб отполированных образцов размером 40×5×5 мм проводили в соответствии с методикой ГОСТ 24409–80 на электромеханической испытательной машине Z050. База испытаний составила $l=25$ мм, скорость перемещения активного захвата 0,5 мм/мин. По результатам испытаний определили предел прочности при изгибе по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = 3Pl / 2bh^2, \quad (3)$$

где P – разрушающее усилие, Н; b и h – ширина и высота образца соответственно, мм [16].

Исследование морфологии порошка проводили на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Olympus LEXT OLS 3100 в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом. Компьютерную обработку проводили с применением программы LEXT OLS 3000.

Исследование морфологии порошка и микроструктуры образцов, а также электронно-зондовый микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 20 кВ, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max. Определение локального элементного состава выполнено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Проведение анализа и обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Рентгенофазовый анализ выполнен с применением дифрактометра Empyrean методом рентгеновской дифракции в монохроматическом $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении ($\lambda=0,15418$ нм), в диапазоне угла 2θ , составляющем 10–90 градусов, с шагом $\Delta 2\theta=0,016$ градуса и выдержкой 40 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Периоды решеток и размер кристаллитов рассчитаны методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Результаты и обсуждение

Известно, что уплотнение керамических материалов в процессе синтеза происходит более полно и при более низких температурах в случае применения тонкодисперсных порошков [10]. В связи с тем, что в гранулированном порошке на основе карбида кремния отсутствовали оксидные добавки, способные интенсифицировать процесс жидкофазного спекания карбида кремния, для получения керамики с высоким уровнем свойств методом твердофазного спекания необходим исходный материал с размером зерен не более 1 мкм. Для всесторонней оценки характеристик пресс-порошка провели комплекс исследований, в результате которых установлено, что пресс-порошок, используемый в данной работе, представлен полыми гранулами преимущественно сферической формы со средним размером ~80 мкм (рис. 1).

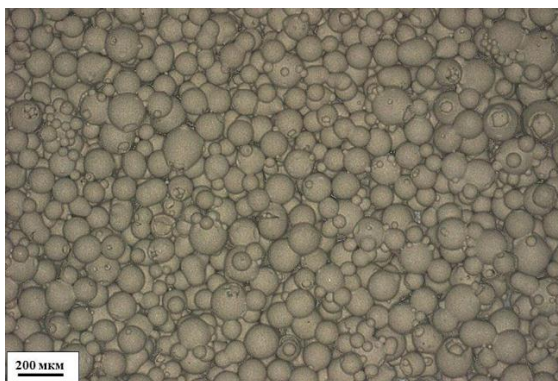


Рис. 1. Конфокальное изображение пресс-порошка на основе карбида кремния

Локально наблюдаются пустотелые гранулы, частично заполненные гранулами более мелкого размера и незаполненные, а также агломераты гранул с широким разбросом по размерам – от 100 до 300 мкм. На рис. 2 приведено распределение гранул пресс-порошка по размерам.

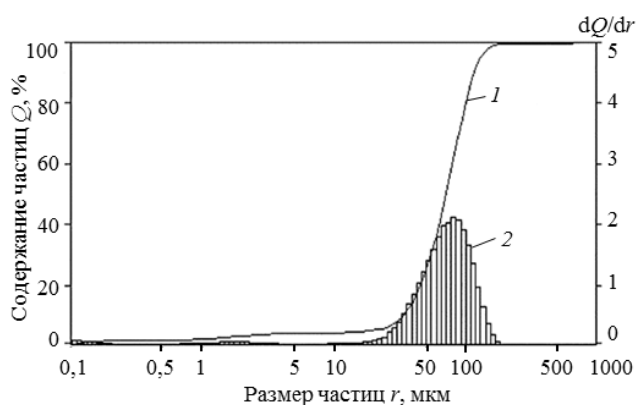


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) функции распределения гранул пресс-порошка на основе карбида кремния по размерам

Для проведения дальнейших исследований пресс-порошок прокаливали при температуре 500 °С с выдержкой в течение 1 ч для удаления временной технологической связи. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что гранулы различной морфологии сформированы зернами пластинчатой формы размером ~1 мкм (рис. 3).

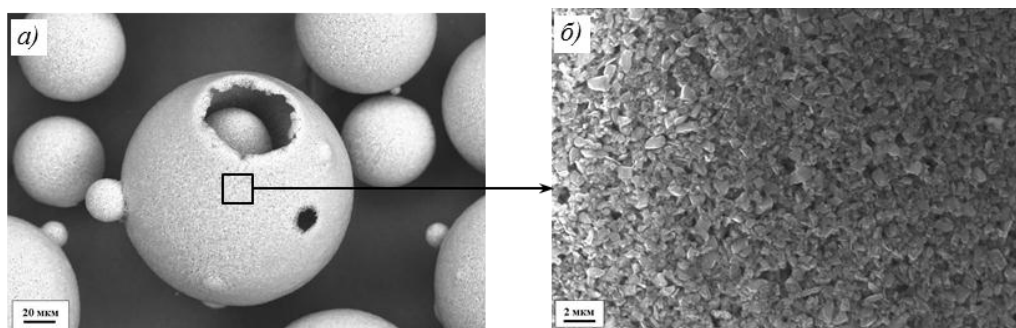


Рис. 3. РЭМ-изображения пресс-порошка на основе карбида кремния

По данным рентгенофазового анализа основа пресс-порошка для синтеза керамического материала – гексагональный карбид кремния (SiC-6H), в порошковой

пробе также содержится некоторое количество ромбического карбида кремния (SiC-15R). Значения периодов решетки a и c , а также области когерентного рассеяния D представлены в табл. 1. На рис. 4 приведены результаты рентгенофазового анализа.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа пресс-порошка на основе карбида кремния

a , нм	c , нм	D , нм
0,308	1,512	20

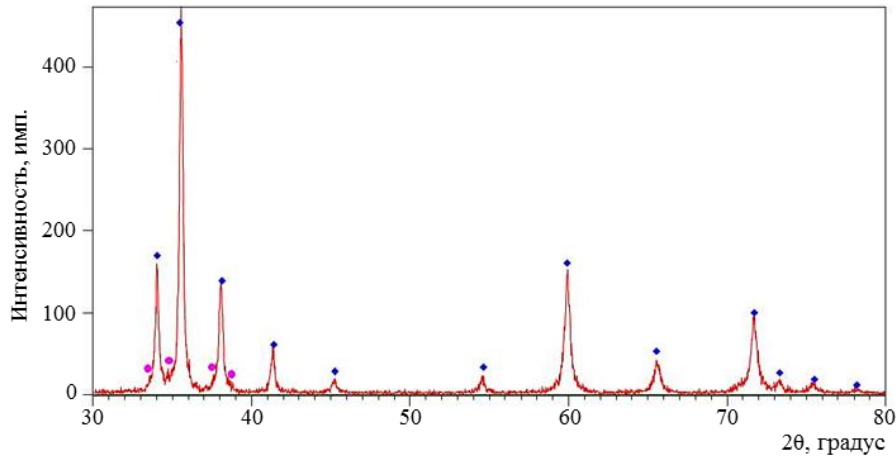


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа пресс-порошка на основе гексагонального (◆) и ромбического (●) карбида кремния

В табл. 2 представлены значения относительной плотности и открытой пористости карбидокремниевой керамики, синтезированной методом свободного спекания в атмосфере аргона без приложения давления. Наблюдается уплотнение материала с повышением температуры спекания, однако значения относительной плотности свидетельствуют о незавершенности процесса даже при наивысшей температуре синтеза.

Таблица 2

Свойства экспериментальных образцов керамики на основе карбида кремния, полученных методом спекания без приложения давления

Температура синтеза, °С	Теоретическая плотность ρ_T , г/см ³	Относительная плотность $\rho_{отн.}$, %	Открытая пористость $\Pi_{отк.}$, %
2000	3,19	93,0	1,2
2050	3,19	95,8	0,8
2100	3,19	96,5	0,6
2150	3,19	97,5	0,5

При дальнейшем исследовании установлено, что фазовый состав свободно спеченных образцов керамики (согласно рентгенофазовому анализу) идентичен и в основном представлен гексагональным карбидом кремния (SiC-6H), а также ромбическим карбидом кремния (SiC-15R) (рис. 5).

Микроструктура свободно спеченных образцов характеризуется зернами размером от 5 до 20 мкм. Наблюдаются внутри- и межкристаллические поры преимущественно неправильной формы размером ~1 мкм и более крупные дефекты различного характера, размер которых с ростом температуры уменьшается от 160 до 20 мкм (рис. 6). Часть дефектов представлена фрагментами исходных гранул.

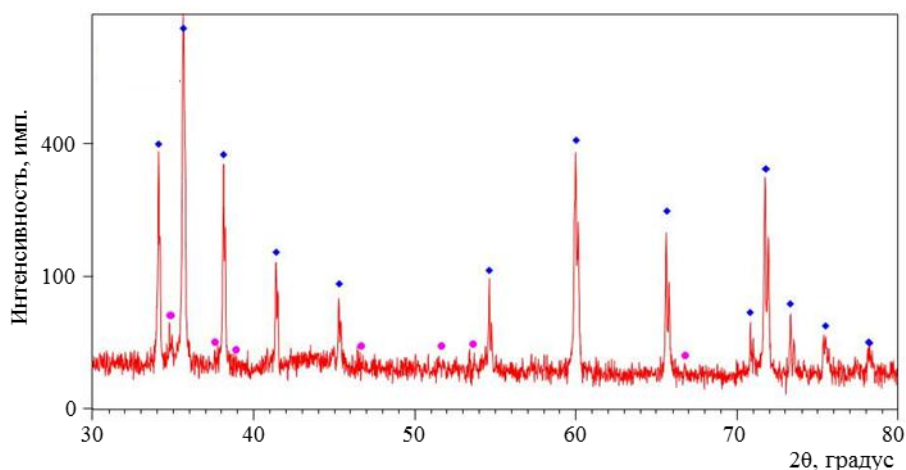


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа керамики на основе гексагонального (◆) и ромбического (●) карбида кремния, полученной методом спекания без приложения давления

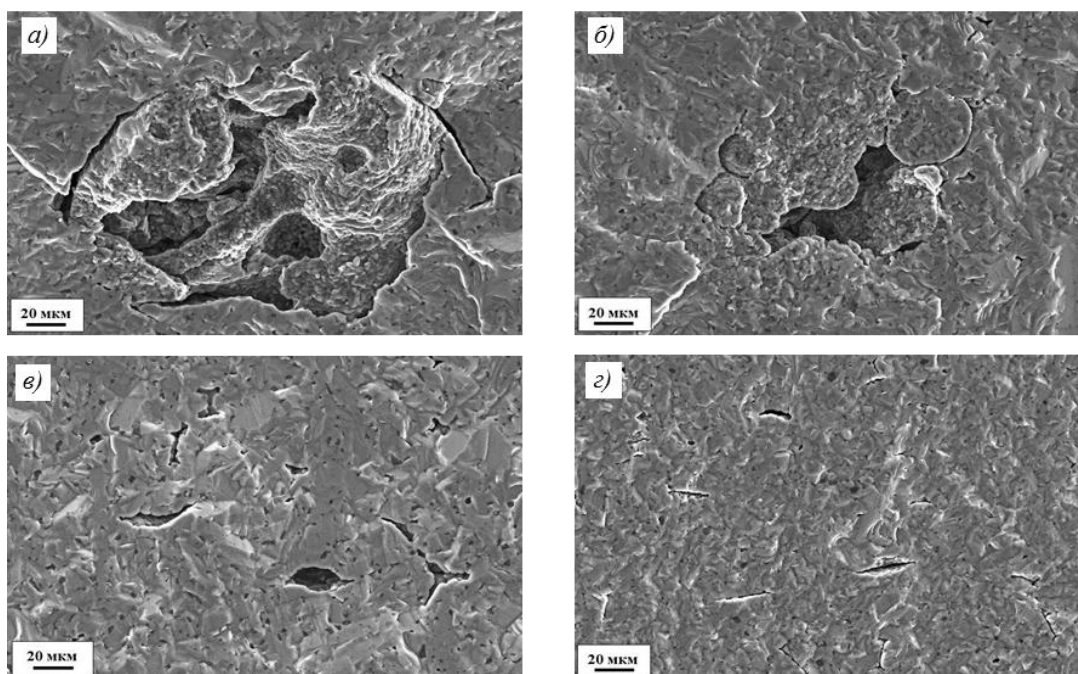


Рис. 6. Микроструктура образцов (поверхность разрушения) керамики на основе карбида кремния, полученных методом спекания без приложения давления, при температуре обжига 2000 (а), 2050 (б), 2100 (в) и 2150 °С (г)

Данный характер микроструктуры дает возможность сделать предположение о неравномерности распределения давления по высоте прессовки, которое не позволяет некоторым отдельным гранулам разрушиться, несмотря на их низкую прочность [17].

К другим видам дефектов можно отнести крупные пустоты, наблюдающиеся в материале, синтезированном при температурах 2000 и 2050 °С, а также значительно более мелкие протяженные пустоты, присутствующие во всех образцах.

Следует отметить, что возникновение всех видов пустот происходит на этапе полусухого формования, о чем свидетельствует округлая форма зерен, образующих берега дефектов. Наличие крупных пустот, по-видимому, связано с недостаточной для завершения процесса уплотнения материала температурой спекания. Мелкие протяженные дефекты образовались в результате деформации пустотелых гранул во время

прессования. Такое предположение следует из их соизмеримости с гранулами и предпочтительного расположения перпендикулярно направлению приложения давления прессования (рис. 7). Устранению пустот в процессе консолидации препятствует расширение воздуха, заключенного в пустотелых гранулах.

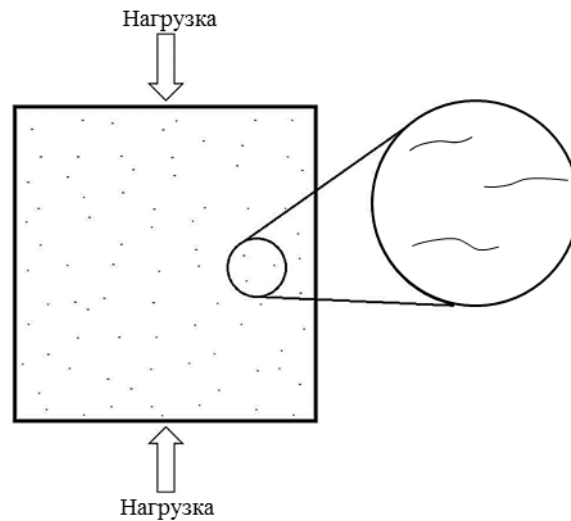


Рис. 7. Схематичное изображение поперечного сечения прессовочной заготовки

Кроме того, в полученной керамике наблюдаются пустоты, образовавшиеся на стыке нескольких гранул. В общемировой практике такое явление считается широко распространенным [18]. Наиболее вероятной причиной его возникновения является расширение воздуха, заключенного между гранулами, устранить который не удастся как во время формования, так и во время спекания.

В результате исследования микроструктуры образцов также установлено наличие в материале карбида бора, не идентифицированного методом рентгенофазового анализа в виду его малого содержания. По результатам качественного электронно-зондового микроанализа частицы, располагающиеся на границах зерен карбида кремния, содержат бор (В) и углерод (С) (рис. 8). Кроме того, наблюдается пик интенсивности кремния (Si). Возможным объяснением данного факта является то, что из-за размера и состава исследуемых частиц в область сигналов, возникающих при взаимодействии электронного пучка с материалом, попадают зерна карбида кремния, окружающие фазу карбида бора.

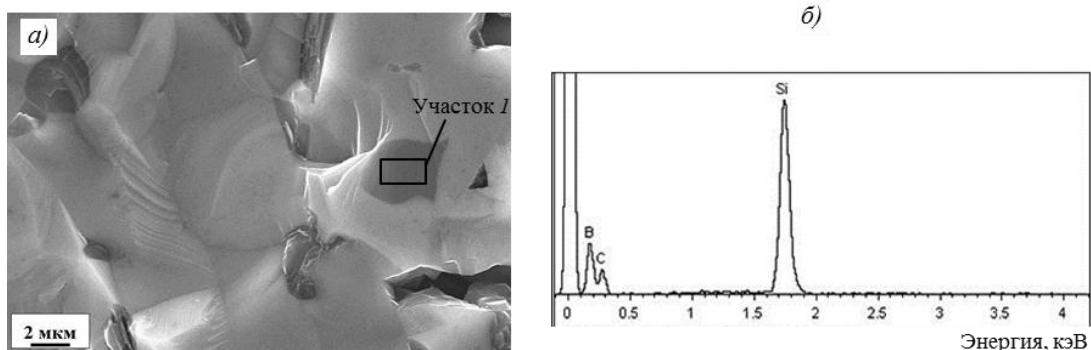


Рис. 8. Микроструктура образца керамики на основе карбида кремния, полученного методом свободного спекания:

а – поверхность разрушения; б – спектр характеристического рентгеновского излучения участка I

Несмотря на то что в целом результаты исследования микроструктуры образцов керамики на основе карбида кремния, полученных при температуре спекания 2150 °С, свидетельствуют об интенсивном протекании процесса консолидации, наличие вышеописанных дефектов не позволяет считать результат соответствующим цели работы. Известно, что одной из ключевых особенностей керамики является ее хрупкость и, как следствие, высокая чувствительность к концентраторам напряжений различного рода, в том числе и к микроструктурным [19]. Природа межатомной связи химических соединений, являющихся основой керамических материалов, препятствует релаксации остаточных напряжений высокого уровня, возникающих в области концентраторов. Поэтому дефектная микроструктура, как правило, приводит к значительному падению прочностных показателей.

С целью получения карбидокремниевого материала без таких ярко выраженных дефектов, как фрагменты гранул или протяженные пустоты, исходный порошок прессовали на установке искрового плазменного спекания. Данный метод известен своей эффективностью для получения высокоплотной керамики с минимальным ростом размера зерна за достаточно короткий промежуток времени, по сравнению со свободным спеканием и горячим прессованием [6]. Выдержку образцов осуществляли при температуре 2000 °С, при которой отмечено полное завершение процесса усадки. В табл. 3 приведены значения прочности при изгибе, относительной плотности и открытой пористости керамики на основе карбида кремния, полученной методом искрового плазменного спекания. Анализируя полученные данные можно сделать вывод о более эффективном протекании процесса спекания в сравнении с обжигом без приложения давления в атмосфере аргона.

Таблица 3

Свойства экспериментальных образцов керамики на основе карбида кремния, полученных методом искрового плазменного спекания

Температура синтеза, °С	Теоретическая плотность ρ_t , г/см ³	Относительная плотность $\rho_{отн}$, %	Открытая пористость $P_{отк}$, %	Прочность при изгибе, МПа
2000	3,19	98,7	0,2	420

Фазовый состав образцов керамики на основе карбида кремния, полученных методом искрового плазменного спекания, согласно рентгенофазовому анализу, идентичен и в основном представлен гексагональным карбидом кремния (SiC-6H), а также ромбическим карбидом кремния (SiC-15R) (рис. 9).

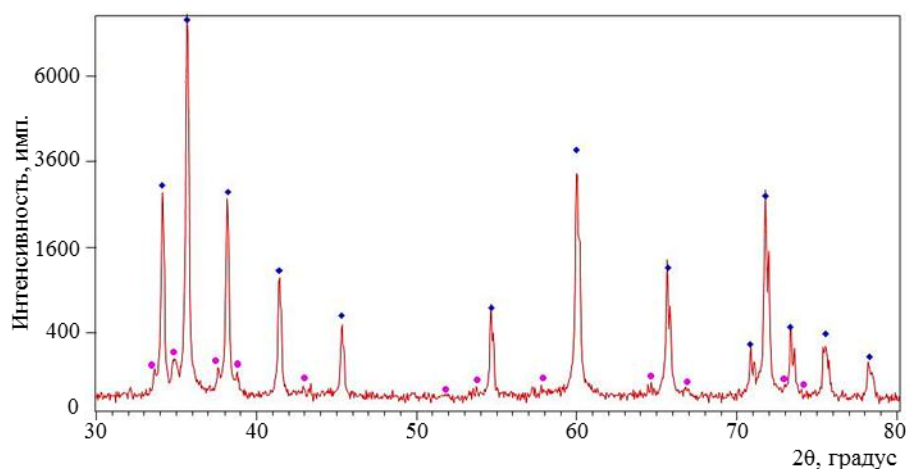


Рис. 9. Результаты рентгенофазового анализа керамики на основе гексагонального (◆) и ромбического (●) карбида кремния, синтезированной методом искрового плазменного спекания

Микроструктура характеризуется наличием равноосных зерен пластинчатой формы, размер которых не превышает 8 мкм. Наблюдаются также внутри- и межкристаллические поры преимущественно неправильной формы размером не более 1 мкм (рис. 10). Дефекты в виде фрагментов гранул или протяженных пустот в объеме материала полностью отсутствуют.

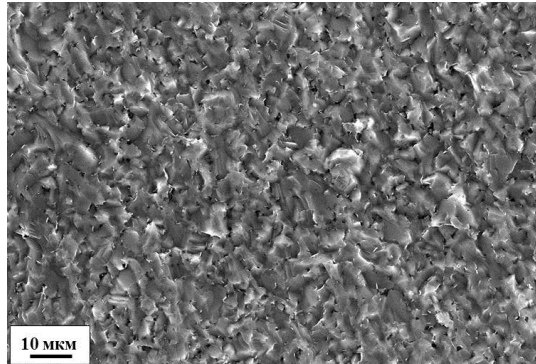


Рис. 10. Микроструктура образца (поверхность разрушения) керамики на основе карбида кремния, полученного методом искрового плазменного спекания

Сравнивая микроструктуру образцов керамики, полученных двумя различными методами, можно констатировать, что искровое плазменное спекание значительно интенсифицирует процесс консолидации карбида кремния и позволяет получить высокоплотный материал без дефектов в виде фрагментов гранул и протяженных пустот, образующихся во время формования и сохраняющихся после обжига без приложения давления в атмосфере аргона. Следует отметить, что вклад в интенсификацию процесса спекания в обоих случаях, вероятно, внес карбид бора, присутствующий в пресс-порошке. Известно, что модифицирование керамики на основе карбида кремния соединениями, состоящими из атомов с малым ионным радиусом, таких как бор или азот, способно привести к возникновению дефектов в кристаллической решетке карбида кремния [20]. Такое явление, причиной которого становится замещение атомов Si и C атомами модифицирующих добавок или их внедрение в кристаллическую решетку карбида кремния, приводит не только к изменению физико-механических свойств, но и способствует снижению энергии активации диффузионных процессов.

Заключения

Методом искрового плазменного спекания при температуре обжига 2000 °С синтезирована керамика на основе карбида кремния с добавкой 1% (по массе) карбида бора. Полученные образцы обладали пределом прочности при трехточечном изгибе 420 ± 20 МПа, относительной плотностью 98,7% и открытой пористостью 0,2%. Проведено сравнение микроструктуры, фазового состава, открытой пористости и относительной плотности керамики, полученной методами спекания без приложения давления в атмосфере аргона и искрового плазменного спекания. Показано, что применение искрового плазменного спекания позволяет избежать образования крупных дефектов микроструктуры, способных в значительной степени снизить прочностные свойства, во всем объеме материала. Полученная керамика перспективна для изготовления режущих инструментов, подшипников, роторных колец и других изделий, несущих силовые нагрузки при температурах до 1200 °С.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевое расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. №9. С. 1542–1546.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоэнтальпийного потока // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. №6. С. 704–711.
5. Березовский В.В., Шавнев А.А., Ломов С.Б., Курганова Ю.А. Получение и анализ структуры дисперсноупрочненных композиционных материалов системы Al–SiC с различным содержанием армирующей фазы // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-17-23.
6. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
7. Гришина О.И., Шавнев А.А., Серпова В.М. Особенности влияния структурных параметров на механические характеристики металлического композиционного материала на основе алюминиевых сплавов, упрочненных частицами карбида кремния (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 24–27. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-24-27.
8. Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Ходыкин Л.Г., Нигметов М.С. Исследование влияния добавки кремния на фазовый состав алюминиевых композиционных материалов, армированных частицами карбида кремния // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 35–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-35-38.
9. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 174 с.
10. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
11. Low I.M., Sakka Y., Hu C.F. MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments // Engineering Science Reference. USA, 2013. 649 p.
12. Heimann R.B. Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 553 p.
13. Перевислов С.Н. Роль модификации структуры спеченных и горячепрессованных SiC-материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. №10. С. 18–24.
14. Кузьмин Р.И., Веселов С.В., Черкасова Н.Ю., Фелюфьянова А.В., Квашнин В.И., Зыкова Е.Д. Влияние режимов предварительного свободного спекания Al_2O_3 –(3Y)ZrO₂ керамики на структуру и свойства заготовок для последующего ГИП // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. №11–12. С. 16–21.
15. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Стандартинформ, 2014. 7 с.
16. ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2005. 30 с.
17. Черкасова Н.Ю., Веселов С.В., Фелюфьянова А.В., Кузьмин Р.И., Максимов Р.А., Хабилов Р.Р. Влияние молекулярной массы технологической добавки ПЭГ на структуру и свойства 3Y–TZP керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. №11–12. С. 9–15.
18. Fides M., Kovalcikova A., Hvizdos P. et al. Mechanical and tribological properties of electrically conductive SiC based cermets // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2017. No. 65. P. 76–82.
19. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с.
20. Seo Y.-K., Kim Y.-W., Kim K.-J., Seo W.-S. Electrically conductive SiC–BN composites // Journal of the European Ceramic Society. 2016. Vol. 16. No. 36. P. 3879–3887.