

УДК 621.762.4

**В. В. Ивженко*, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская,
С. Н. Дуб, В. Н. Ткач**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

*ivv@ism.kiev.ua

Получение и свойства горячепрессованных материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана

Исследованы особенности спекания под давлением материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана. Установлены кинетические параметры процесса уплотнения. Изучены особенности структуры и уровень физико-механических свойств горячепрессованных материалов системы SiC–(8–20) % (по массе) (B₄C–TiC). Получены плотные материалы на основе карбида кремния с повышенной (3,8 МПа·м^{1/2}) трещиностойкостью и низким (0,07 Ом·м) электросопротивлением.

***Ключевые слова:** карбид кремния, карбид бора, карбид титана, спекание под давлением, предел прочности при изгибе, трещиностойкость, электросопротивление.*

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе карбида кремния обладают высокой твердостью, низким удельным весом, повышенной коррозионной и химической стойкостью, низким коэффициентом трения. Эти свойства определяют высокую износостойкость изделий (насадок, сопел, фильер) в условиях абразивного износа. Материалы на основе карбида кремния успешно применяются для пар трения, торцевых уплотнений в насосах, перекачивающих различные жидкости и работающих в условиях абразивных и агрессивных сред.

Получение плотных изделий методом горячего прессования из технически чистых порошков карбида кремния затруднительно из-за их незначительной пластичности даже при температуре 2000 °С [1, 2]. Уплотнение этих порошков при горячем прессовании происходит только при температурах, близких к точке термической диссоциации карбида кремния ($T = 2700$ °С), а также при использовании высокодефектных частиц SiC или при введении металлических примесей, образующих жидкую фазу [3]. Установлено, что из порошков α -SiC можно получить изделия с пористостью 1–5 % только при прессовании в условиях воздействия температуры 2530 °С и давления до 75 МПа. Использование высокодефектных частиц карбида кремния, полученных при температуре 1450 °С, дает возможность снизить температуру прессования до 2370 °С, а давление до 42 МПа. Уплотнение при таких температурах происходит за счет частичного разложения карбида кремния с образованием небольшого количества расплава кремния [4].

Влияние примесей аморфного бора, карбида бора, молибдена и дисилицида молибдена на уплотнение порошков карбида кремния при температурах

© В. В. ИВЖЕНКО, О. Н. КАЙДАШ, Г. Ф. САРНАВСКАЯ, С. Н. ДУБ, В. Н. ТКАЧ, 2016

2140–2170 °C было исследовано в [3]. Показано, что примесь аморфного бора в количестве 10–20 %¹ является наиболее эффективной для прессования плотных образцов (пористость – 3–4 %) из порошков с размером частиц 60 мкм при давлении 100 МПа. Также было показано, что оптимальное содержание аморфного бора и алюминия в шихте, использованной для горячего прессования при температуре 2150 °C и давлении 45 МПа, составляет соответственно 1 и 5 %. Установлено, что уплотнение карбида кремния в присутствии бора и алюминия происходит за счет образования жидкой фазы на границах зерен карбида кремния [3]. С использованием метода горячего прессования была разработана промышленная технология производства изделий из материала на основе SiC и V₄C. Основной структурной составляющей являются кристаллы карбида кремния округлой формы (твердый раствор политипов 6H–SiC в 4H–SiC), связанные эвтектикой Si–B–C [3]. В [5] в качестве активаторов при спекании карбида кремния использовали C и B. Бор вводили в элементарной форме, в виде V₄C или SiV₆. Полученные экспериментальные данные показывают, что бор способствует уплотнению при температурах 1900–2100 °C.

Влияние углерода и бора на спекание промышленного порошка карбида кремния с удельной поверхностью 15,7 м²/г исследовано в [6]. Установлено, что добавки углерода (без бора) способствуют незначительному уплотнению. Содержание углерода 1,5–3,0 % является эффективным для задержки роста зерен SiC. Добавки бора способствуют росту зерен и в образцах с высоким содержанием бора наблюдается структура с удлиненными зернами длиной до 40 мкм. Эти исследования подтверждаются современными работами [7, 8]. При спекании SiC–C в температурном интервале 1000–2200 °C, присутствие до 16 % углерода тормозит процессы массопереноса и для уплотнения он неэффективен, однако его наличие предотвращает рост зерна карбида кремния в процессе спекания [7]. Растворимость бора в α-SiC не превышает 0,2 % при 2500 °C [8]. По наблюдениям за микроструктурой одновременное присутствие углерода (3 %) и бора (0,5 %) активирует процесс спекания и способствует удалению пор, вероятно, вследствие образования жидкой фазы Si–B–C.

В системе SiC–V₄C поверхности раздела SiC/V₄C подавляют рост зерна SiC и затрудняют трансформационное превращение исходного политипа 6H–SiC в политип 4H–SiC [9].

Добавки полиборосилазана были выбраны в качестве прекурсора SiBCN и их подвергали пиролизу при 1000 °C в инертной атмосфере перед использованием [10]. Благодаря этому возрасла зернограничная диффузия элементов B и C из SiBCN, что, в свою очередь, позволило снизить температуру горячего прессования SiC–SiBCN до 1830 °C и за 90 мин получить полностью плотную керамику.

Формирование дисперсно-упрочненной керамики при горячем прессовании системы (SiC–C)–32Al₂O₃–8Y₂O₃ (из-за эффекта упрочнения наночастицами твердого раствора углерода в β-SiC) и системы (SiC–C)–24TiH₂–40Al₂O₃ (из-за эффекта упрочнения наночастицами нестехиометрического карбида титана) установлено в [11].

Для получения плотной керамики в системах SiC–TiB₂ и SiC–ZrB₂, в которых для активации процесса спекания вводили до 15 % (по объему) V₄C, требуется температура 2150 °C и изотермическая выдержка более 60 мин. [12].

¹ Здесь и далее содержание добавок приведено в % (по массе).

Введение диборида титана до 20–30 % (по объему) сопровождается улучшением всех механических свойств при комнатной температуре (повышение твердости по Виккерсу HV с 21 до 26 ГПа, предела прочности при изгибе R_{bm} со 150 до 530 МПа, трещиностойкости K_{Ic} с 2,7 до 7,5 МПа·м^{1/2}). С дальнейшим увеличением содержания TiB_2 прочность падает из-за снижения относительной плотности и увеличения структурной неоднородности. При высоких температурах свойства определяются примесным составом – керамика, полученная из SiC-порошков абразивного назначения теряет прочность с 600 °С, а порошки со сниженным содержанием примесей (производства фирмы “Stark”, Германия) позволяют сохранить прочность материала до 1400 °С.

В качестве второй упрочняющей фазы в материалах системы SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ часто используют также карбид титана TiC [13, 14] или нитрид титана TiN [15]. Именно присутствие частиц карбида титана изменяет морфологию зерен SiC – затрудняет рост удлиненных частиц и обеспечивает формирование более равноосных зерен карбида кремния [14]. Наличие в структуре карбида титана приводит к возрастанию трещиностойкости керамики, вследствие преобладания упрочняющего механизма, такого как отклонение трещин в удлиненных α -SiC зернах толщиной до 2,5 мкм [16]. Небольшие количества нитрида титана (до 10 % (по объему)) позволяют значительно повысить прочность до 599 МПа и трещиностойкость до 6,2 МПа·м^{1/2} [15].

Целью работы было исследование процессов спекания под давлением материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана, особенностей формирования их структуры и ее взаимосвязи с физико-механическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали порошок α -SiC марки M5 производства Запорожского абразивного комбината (Украина) со средним размером частиц ~5 мкм (рис. 1, а). Исходный порошок содержал не менее 98,0 % SiC, не более 0,2 % Fe, 1,5 % O и 0,4 % C_{своб.} В качестве активатора уплотнения карбида кремния использовали карбид бора производства Донецкого завода химических реактивов со средним размером частиц 0,5–2 мкм (рис. 1, б). Содержание порошка B₄C (ТУ6-09-668–76) в исходной шихте составляло 8 %. В качестве добавки использовали 5–15 % порошка TiC (ТУ 88 УССР ИСМ 689–79) со средним размером частиц 4 мкм.

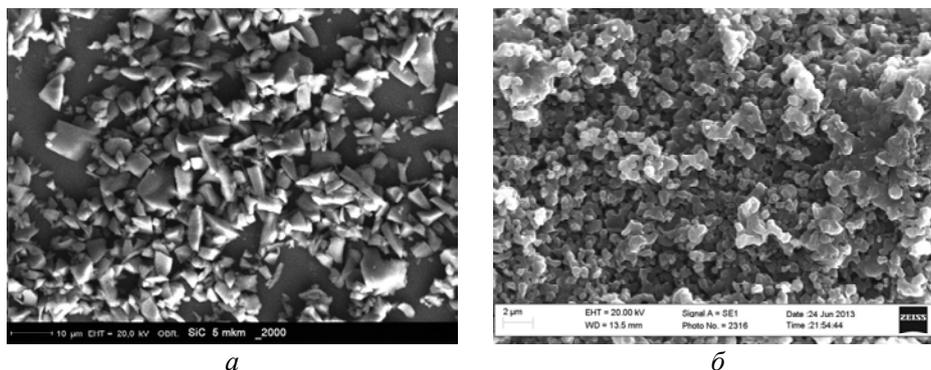


Рис. 1. Микроснимки частиц исходных порошков: SiC (а), B₄C (б).

Технология горячего прессования является основной при получении высокопрочных изделий из SiC. Варьируя параметры процесса горячего прессо-

вания, можно получать материалы с различной пористостью и структурой. Для этого изучают кинетику уплотнения материалов при спекании – зависимость усадки $\Delta l/l$ от температуры, давления и продолжительности выдержки. Для описания кинетики уплотнения применяли уравнение скоростей топохимических реакций Авраами-Ерофеева, которое можно использовать для спекания, если рассматривать уплотнение как реакцию исчезновения пор:

$$F = 1 - \exp(-kt^n),$$

где F – степень превращения, равная $F = (l_0 - l_t)/(l_0 - l_d)$, в которой l_0 , l_t , l_d – соответственно начальная, текущая и конечная усадка; t – время; k – константа скорости уплотнения; n – константа времени уплотнения.

Горячее прессование образцов проводили в графитовых прессформах при температурах 1980–2080 °С под давлением 30 МПа.

Исследования поверхности изломов и шлифов проводились на сканирующем растровом электронном микроскопе Zeiss EVO 50 XVP. Рельеф поверхности изучали с использованием SE-детектора вторичных электронов (контраст рельефа), а распределение фаз на поверхности шлифа получали с использованием детектора фазового контраста SZ BSD.

Предел прочности при изгибе R_{bm} определяли на универсальной испытательной машине P5 методом трехточечного изгиба на призматических образцах размером 5×3,5×40 мм с расстоянием между опорами 30 мм. Скорость нагружения составляла $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Измерение твердости по Виккерсу HV (при нагрузке 150 Н) проводили на цифровом микротвердомере Matsuzawa MXT70. Отпечаток пирамидки изучали на оптическом микроскопе NU-2E производства фирмы “Carl Zeiss” при 750-кратном увеличении. Определение трещиностойкости (вязкости разрушения K_{Ic}) проводили по методу Еванса-Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса.

Удельное электросопротивление материалов определяли на образцах размером 5×5×15 мм четырехточечным методом на постоянном токе [17]. Ошибка измерений не превышала 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости уплотнения карбида кремния при температурах спекания 1980, 2080 °С, и материалов на основе карбида кремния состава SiC–8B₄C, SiC–5B₄C–10TiC при температуре спекания 2080 °С от времени спекания под давлением представлены на рис. 2. Зависимость параметра спекания от времени спекания под давлением приведена на рис. 3. Для изучения кинетики спекания под давлением карбида кремния, материалов на основе карбида кремния построены графики в координатах $\ln[-\ln(1-F)]$ и $\ln t$ (рис. 4). Они представляют собой прямые ломаные линии, которые характеризуются разным углом наклона и, соответственно, разными значениями кинетических параметров n и k .

Процесс уплотнения может быть разделен на две стадии, которые отличаются механизмом массопереноса. При спекании карбида кремния при температуре 1980 °С первая стадия протекает ~ 35 мин, вторая стадия сопровождается замедленным уплотнением, которое заканчивается при изотермической выдержке 5 мин. При спекании карбида кремния, материалов на основе карбида кремния состава SiC–8B₄C, SiC–5B₄C–10TiC при температуре 2080 °С первая стадия протекает ~ 25 мин, в течение которой происходит начальное уплотнение; вторая стадия сопровождается замедленным уплотнением, которое заканчивается при изотермической выдержке 35 мин.

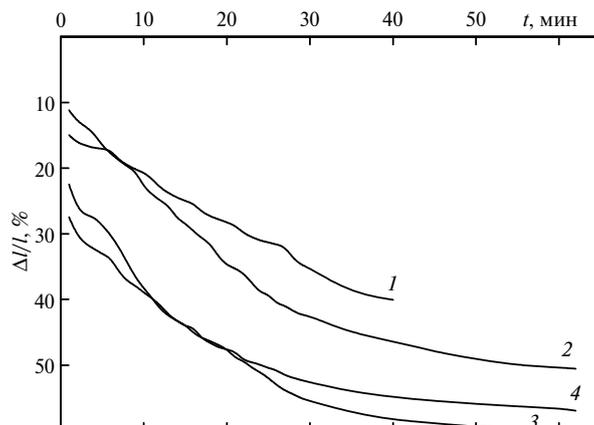


Рис. 2. Зависимость усадки Δ/l от температуры и времени спекания под давлением 30 МПа карбида кремния и материалов на его основе: SiC, $T_{\text{сп}} = 1980$ °C (1); SiC, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (2); SiC-8B₄C, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (3); SiC-5B₄C-10TiC, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (4).

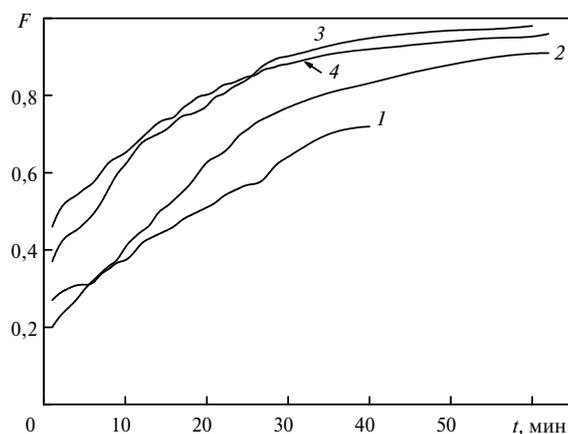


Рис. 3. Зависимость параметра спекания F от времени спекания под давлением 30 МПа карбида кремния и материалов на его основе: SiC, $T_{\text{сп}} = 1980$ °C (1); SiC, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (2); SiC-8B₄C, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (3); SiC-5B₄C-10TiC, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (4).

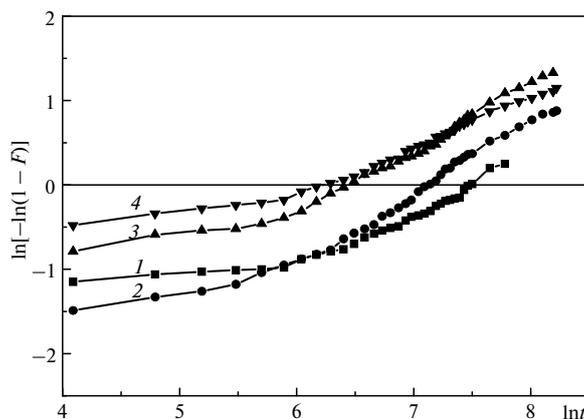


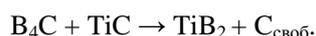
Рис. 4. Зависимость логарифма параметра спекания $\ln[-\ln(1-F)]$ от логарифма времени $\ln t$ для определения кинетических параметров k и n спекания карбида кремния и материалов на его основе: SiC, $T_{\text{сп}} = 1980$ °C (1); SiC, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (2); SiC-8B₄C, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (3); SiC-5B₄C-10TiC, $T_{\text{сп}} = 2080$ °C (4).

Значения кинетических параметров процесса уплотнения k и n приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры процесса уплотнения k и n при спекании под давлением 30 МПа карбида кремния, материалов на основе карбидов кремния, бора и титана

Состав, % (по массе)	1 стадия		2 стадия	
	k	n	k	n
SiC ($T_{\text{сп}} = 1980$ °C)	0,09	0,1	0,01	0,5
SiC ($T_{\text{сп}} = 2080$ °C)	0,21	0,1	0,01	0,5
SiC–8B ₄ C ($T_{\text{сп}} = 2080$ °C)	0,30	0,1	0,05	0,5
SiC–5B ₄ C–10TiC ($T_{\text{сп}} = 2080$ °C)	0,21	0,1	0,02	0,4

Исследования показали, что увеличение температуры горячего прессования карбида кремния с 1980 до 2080 °C активируют процесс уплотнения на первой и второй стадиях, при этом пористость исходного материала уменьшается с 25 до 10 %. Добавка карбида бора активирует процесс уплотнения карбида кремния на первой и второй стадиях, что связано с появлением жидкой фазы в виде эвтектики Si–B–C [3]. Добавка карбида титана дезактивирует процесс уплотнения карбида кремния на первой и второй стадиях, пористость материала увеличивается с 3 % (материал SiC–8B₄C) до 6 % (материал SiC–5B₄C–10TiC). Известно [18], что при температуре более 1800 °C бориды более термодинамически стабильны, чем карбиды, в результате чего происходит обменная реакция. В [19] в микроструктуре композита В₄С–TiB₂, полученного реакционным спеканием смеси В₄С–TiC, на межфазных поверхностях В₄С–В₄С, TiB₂–TiB₂ зафиксировано осаждение прослоек углерода. Дезактивация уплотнения, на наш взгляд, связана с уменьшением количества жидкой фазы в виде эвтектики Si–B–C из-за взаимодействия карбидов бора и титана на межзеренных границах с образованием диборида титана и свободного углерода согласно реакции



Как показали микроструктурные исследования, структура материала состоит из серых зерен матричной фазы карбида кремния и светлых включений диборида титана, карбида титана (рис. 5).

В табл. 2 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа материала SiC–5B₄C–10TiC.

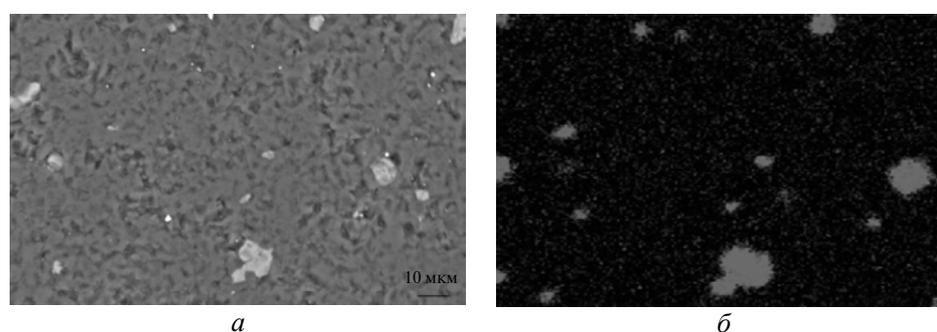
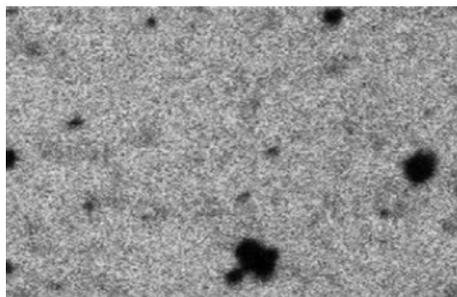


Рис. 5. Изображение шлифа материала системы SiC–5B₄C–10TiC во вторичных электронах (а) и в характеристическом излучении титана (б), кремния (в).



с

Рис. 5. (Продолжение).

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа материала SiC–5B₄C–10TiC

№ спектра	Фаза	Содержание элементов, % (по массе)				
		Si	C	B	O	Ti
1	B ₄ C	2,09	29,23	64,49	4,19	–
2	TiB ₂	1,52	–	27,65	–	70,83
3	SiC	64,83	32,31	–	2,86	–
4		15,06	17,82	36,09	–	31,03
5		7,90	14,76	36,57	–	40,77
6	SiC	68,88	30,66	–	–	0,46
7	SiC	69,61	30,39	–	–	–

На рис. 6 представлены зависимости предела прочности при изгибе и трещиностойкости материалов системы SiC–B₄C–TiC от концентрации добавки карбида титана. В исследуемом интервале содержания TiC предел прочности при изгибе изменяется незначительно (350–370 МПа), но трещиностойкость увеличивается на 20 % с 3,2 до 3,8 МПа·м^{1/2}. Повышение вязкости происходит в результате увеличения энергии разрушения материала.

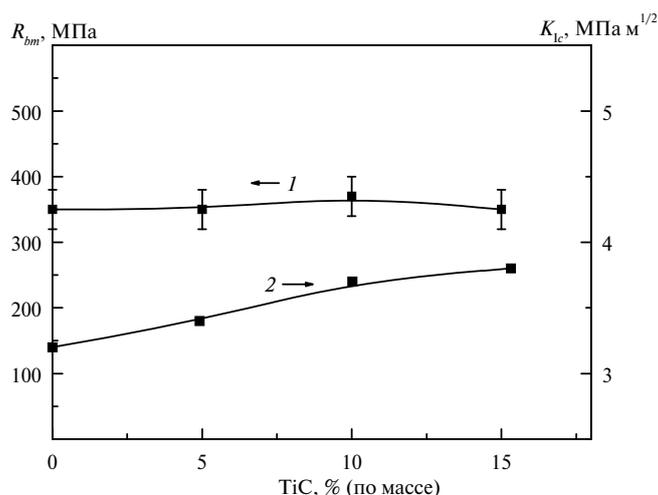


Рис. 6. Зависимость предела прочности при изгибе R_{bm} (1) и трещиностойкости K_{1c} (2) горячепрессованных материалов системы SiC–5B₄C–TiC от концентрации добавки карбида титана.

Включения диборида и карбида титана, образуя напряженное состояние в материале за счет разницы коэффициента термического расширения с матричной фазой на основе SiC и B₄C, препятствуют развитию трещины и увеличивают площадь поверхности разрушения [11, 20]. На рис. 7 представлена микроструктура поверхности излома материала SiC–5B₄C–10TiC. Включения диборида и карбида титана на изломе выглядят как светлая фаза размером 1–7 мкм, которая находится между серыми зернами карбида кремния. Карбид бора находится в виде черных зерен в матричной фазе. Анализ поверхности разрушения исследуемого материала показывает, что происходит как транскристаллитное, так и интеркристаллитное разрушение.

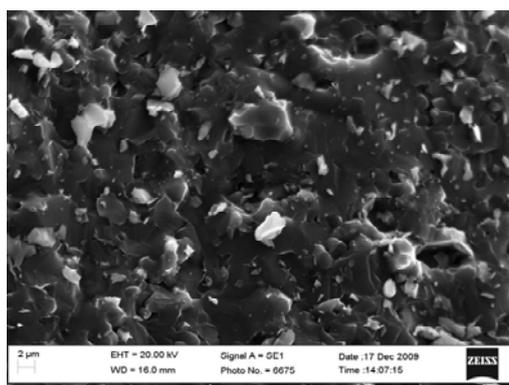


Рис. 7. Микроструктура поверхности излома керамического материала SiC–5B₄C–10TiC.

На рис. 8 представлена зависимость удельного электросопротивления образцов горячепрессованных материалов систем SiC–B₄C–TiC от концентрации электропроводной добавки TiC в исходной шихте. Исследования показали, что достаточная для электроискровой обработки электропроводность материалов достигается при введении 15 % TiC. При этой концентрации карбида титана удельное электросопротивление горячепрессованного материала системы SiC–B₄C–TiC составляет 0,07 Ом·м.

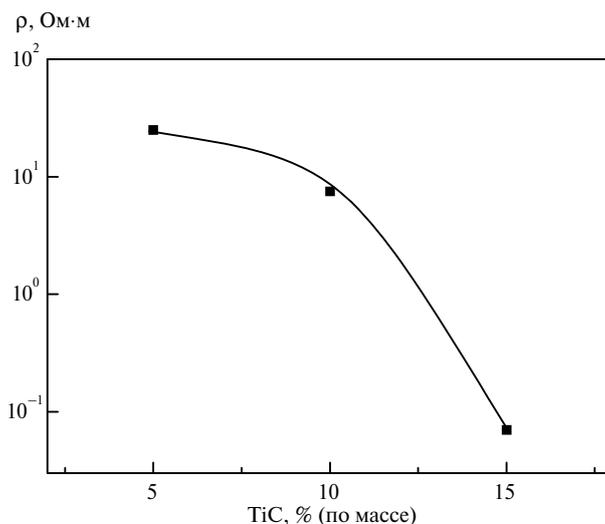


Рис. 8. Зависимость удельного электросопротивления образцов горячепрессованных материалов системы SiC–5B₄C–TiC от концентрации электропроводной добавки TiC.

ВЫВОДЫ

Исследованы особенности спекания под давлением материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана. Установлены кинетические закономерности спекания под давлением материалов системы SiC–B₄C–TiC. Добавки карбида титана дезактивируют процесс уплотнения карбида кремния. Пористость материала увеличивается с 3 % (SiC–8B₄C) до 6 % (SiC–5B₄C–15TiC.).

Исследовано изменение электрофизических и механических свойств материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана в зависимости от их состава. Установлено, что удельное электросопротивление материалов уменьшается с 25 до 0,07 Ом·м при увеличении содержания TiC с 5 до 15 %.

Установлено, что трещиностойкость материалов повышается на 20 % до 3,8 МПа·м^{1/2} при увеличении содержания TiC до 15 %.

Досліджено особливості спікання під тиском матеріалів на основі карбиду кремнію з добавками карбідів бору і титану. Встановлено кінетичні параметри процесу ущільнення. Вивчено особливості структури і рівень фізико-механічних властивостей гарячепресованих матеріалів системи SiC–(8–20 % (за масою) (B₄C–TiC). Отримано щільні матеріали на основі карбиду кремнію з підвищеною (3,8 МПа·м^{1/2}) тріщиностійкістю і низьким (0,07 Ом·м) електроопором.

Ключові слова: карбід кремнію, карбід бору, карбід титану, спікання під тиском, межа міцності при згинанні, тріщиностійкість, електроопір.

The features of pressure sintering materials based on silicon carbide with additions of boron and titanium carbides have been researched. The kinetic parameters of the densification process were established. The peculiarities of the structure and the level of physical–mechanical properties of hot pressed materials of SiC–(8–20) wt% (B₄C–TiC) were studied. The dense SiC-materials with high fracture toughness of 3.8 MPa·m^{1/2} and low electrical resistance 0.07 Ohm·m were obtained.

Keywords: silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, sintering under pressure, flexural strength, fracture toughness, electrical resistance.

1. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
2. Kriegesmann J. Comprehensive hard materials. 2.04 – Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics. Section II: Synthesis and Processing / Ed. V. K. Sarin. – Elsevier, 2014. – Vol. 2. Ceramics. – P. 89–175.
3. Гаршин А. П., Карлин В. В., Олейник Г. С., Островерхов В. И. Конструкционные карбидокремниевые материалы. – Л.: Машиностроение, 1975. – 152 с.
4. Косолапова Т. Я., Андреева Т. В., Бартницкая Т. С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
5. Prochaska S., Scanlan R. M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC // J. Amer. Ceram. Soc. – 1975. – **58**, N 1–2. – P. 72.
6. Lange F. F., Gupta T. K. Sintering of SiC with boron compounds // Ibid. – 1976. – **59**. – P. 537–638.
7. Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon // Ceram. Int. – 2003. – **29**, N 3. – P. 287–292.
8. Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron // Ibid. – 2003. – **29**, N 4. – P. 355–361.
9. Williams T., Yeomans J., Smith P. et al. Effect of interfacial area on densification and microstructural evolution in silicon carbide–boron carbide particulate composites // J. Mater. Sci. – 2016. – **51**. – P. 353–361.
10. Lu B., Zhang Y. Densification behavior and microstructure evolution of hot-pressed SiC–SiBCN ceramics // Ceram. Int. – 2015. – **41**, N 7. – P. 8541–8551.
11. Гадзыра Н. Ф., Гнесин Г. Г., Михайлик А. А. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния // Порошк. металлургия. – 2001. – № 9/10. – С. 90–97.

12. Григорьев О. Н., Гогоци Г. А., Гогоци Ю. Г. и др. Получение и свойства керамики системы SiC–B₄C–MeB₂ // Там же. – 2000. – № 5/6. – С. 29–42.
13. Kim Y.-W., Lee S.-G., Lee Y.-I. Pressureless sintering of SiC–TiC composites with improved fracture toughness // J. Mater. Sci. – 2000. – **35**, N 22. – P. 5569–5574.
14. Ahmoye D., Krstic V. D. Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO₂ to TiC // Ibid. – 2015. – **50**, N 7. – P. 2806–2812.
15. Kim K. M., Jang S. H., Kim Y.-W., Seo W.-S. Thermal and mechanical properties of SiC–TiC_{0.5}N_{0.5} composites // J. Amer. Ceram. Soc. – 2014. – **98**, N 2. – P. 616–623.
16. Lee Y.-I., Kim Y.-W. Toughening mechanisms in SiC–TiC composites // JCS Japan. – 2004. – **112**, N 1301. – P. 18–21.
17. Глазов В. М., Охотин А. С. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. – М.: Атомиздат, 1969. – 174 с.
18. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 213 с.
19. Niihara K., Nakahira A., Hirai T. The Effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide // J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – **67**, N 1. – P. 13–14.
20. Эванс А. Г., Ленгдон Т. Г. Конструкционная керамика. – М.: Metallurgy, 1980. – 256 с.

Поступила 20.01.16