

Д. Т. Н. С. Н. Перевислов¹, К. Т. Н. М. А. Марков², К. Х. Н. А. В. Красиков²,
А. Д. Быкова² (✉)

¹ ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова
РАН», Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.281'261].004.12

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА SiC НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Методом реакционного спекания получены плотные керамические материалы на основе карбида кремния с высоким уровнем механических свойств. Показано влияние разного дисперсного состава порошков карбида кремния на микроструктуру, размер зерен после спекания, а также физико-механические свойства.

Ключевые слова: карбид кремния, реакционное спекание, физико-химические свойства, реакционно-спекенный карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния является материалом, обладающим чрезвычайно широким комплексом свойств, таких как высокая прочность и теплопроводность, низкий ТКЛР, стабильный уровень механических свойств в широком температурном интервале, стойкость к окислению до критических температур и высокая твердость, что позволяет использовать SiC в качестве износостойких, высокотвердых материалов, работающих в экстремальных условиях значительных температур и агрессивных сред [1, 2].

Материалы на основе SiC получают разными способами: горячим прессованием, жидкофазным и реакционным спеканием. Максимальные свойства достигаются при использовании метода горячего прессования, однако из-за высокой энергоемкости и технологической сложности производства он не нашел широкого применения [3]. Наиболее технологичным является метод реакционного спекания, которым получают материалы с меньшим уровнем механических характеристик, но имеющим ряд преимуществ: возможность использования более дешевых крупных исходных порошков, низкие температуры спекания, получение практически безусадочных изделий. Это позволяет использовать

метод реакционного спекания для изготовления деталей любой сложности и конфигурации в промышленном масштабе [4]. Цель настоящей работы — получение высокоплотных керамических SiC-материалов методом реакционного спекания путем подбора оптимального дисперсного состава порошков SiC.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Реакционно-спекенный (самосвязанный) SiC получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок, включающих частицы первичного карбида кремния SiC^I и углерод, за счет растворения углерода и его транспорта через расплав кремния, а также кристаллизации на поверхности первичных частиц вторичного карбида кремния SiC^{II} [5, 6]. Известно [7], что для максимальной упаковки частиц при формовании изделий необходимо использовать порошки SiC разного гранулометрического состава. Составы исследуемых материалов приведены в табл. 1. Углерод в количестве 15 мас. % (сверх 100 %) вводили во все составы материала на стадии перемешивания исходных компонентов. Размер частиц порошка SiC определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 2000: $d_{0,5}$ M40 составлял 27,8 мкм, M28 14,8 мкм, M5 3,7 мкм.

Порошки SiC в необходимом соотношении перемешивали в барабанном смесителе с техническим углеродом, смесь пластифицировали и гранулировали. Из полученной шихты методом полусухого формования прессовали образцы размерами 5×5×45 мм, которые сушили и про-



А. Д. Быкова
E-mail: bykova.ad@gmail.com

Таблица 1. Составы исследуемых материалов

Номер состава	Содержание карбида кремния, мас. %		
	M40	M28	M5
1	50	30	20
2	60	40	—
3	60	—	40
4	60	30	10
5	70	30	—
6	50	20	30
7	70	—	30
8	80	—	20
9	50	50	—
10	50	10	40

питывали кремнием при 1600 °С в атмосфере вакуума. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку для удаления излишков кремния с поверхности.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Пористость измеряли с помощью оптического микроскопа Meiji Techno IM 7200 и компьютерного анализатора изображения, модуль упругости — с применением возбуждения резонансных колебаний на установке «Звук-130», прочность при трехточечном изгибе — на установке AG-300kNX, Shimadzu, твердость и критический коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) — с применением пирамиды Виккерса и измерением размера диагоналей отпечатка и исходящих из его углов трещин на микротвердомере PMT-3M. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Meiji Techno IM 7200.

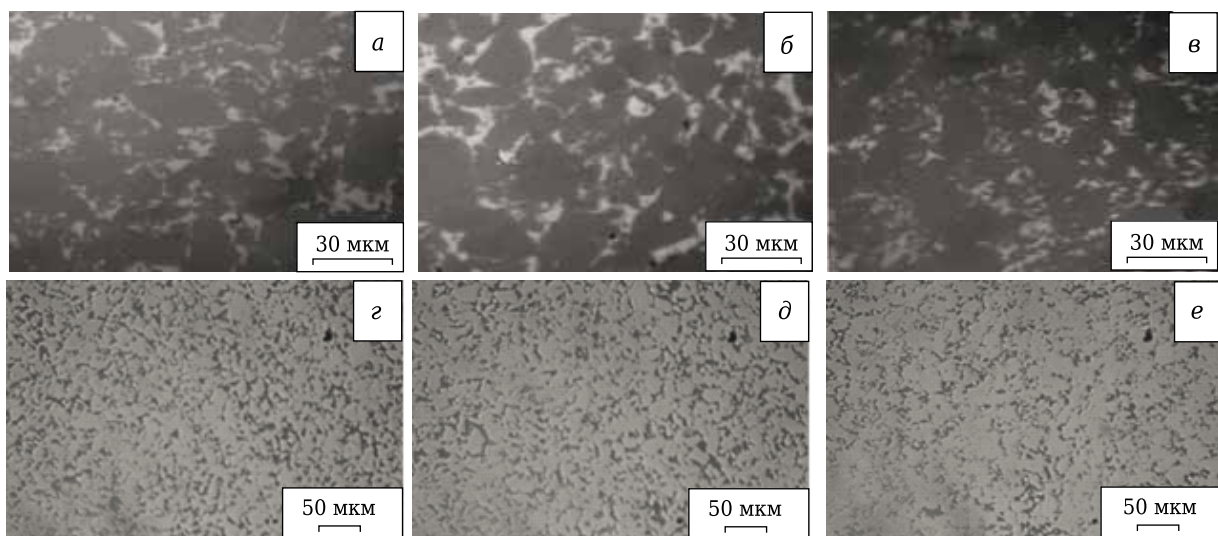
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционное спекание SiC-материалов включает формование заготовок из смеси частиц SiC и углерода. Пористые заготовки пропитывают жидким Si, в результате чего проходит син-

тез вторичного карбида кремния по реакции $\text{Si (ж)} + \text{C (тв)} = \text{SiC}^{\text{II}} \text{ (тв)}$.

В процессе спекания происходит контактное (на границе раздела фаз Si–C) взаимодействие кремния и углерода с образованием вторичного карбида кремния при температуре около 1200 °С. Выше 1420 °С кремний переходит в жидкое состояние, растворяя углерод и насыщая им кремниевый расплав с образованием SiC^{II} , до предела растворимости кремния в карбиде кремния. Затем из расплава начинают выкристаллизовываться зерна SiC^{II} в межзеренном пространстве первичных частиц SiC^{I} [8–12]. Микроструктура SiC-материала характеризуется присутствием зерен SiC^{I} (темная фаза), зерен SiC^{II} (15–20 об. %), в межзеренном пространстве — первичных частиц и твердого раствора на основе кремния (2–5 об. %) (см. рисунок, а–в). Тем самым заполняется все поровое пространство до получения плотного монолитного материала [13–20]. Остаточный кремний $\text{Si}_{\text{ост}}$ ухудшает высокотемпературные свойства материала (температура эксплуатации изделий не выше 1200 °С). При 1300 °С керамика начинает разупрочняться и практически полностью теряет прочность при 1400 °С [21].

Значительный уровень механических свойств может быть достигнут у материалов, характеризующихся высокой плотностью (близкой к теоретической) и низким содержанием дефектов (трещин, пор). Для реакционно-спеченного SiC при условии практически беспористого материала определяющими факторами, влияющими на его плотность, являются исходный размер частиц SiC, правильность выбранного дисперсного состава, оптимальное давление формования заготовок. Это обеспечивает получение материалов с максимальной плотностью, достигающих наивысшего уровня механических характеристик (табл. 2, 3).



Микроструктура реакционно-спеченных SiC-материалов (а–в) и травленных шлифов реакционно-спеченных SiC-материалов (г–е): а, г — состав 1; б, д — состав 2; в, е — состав 10

Таблица 2. Плотность ρ , модуль упругости $E_{упр}$ и предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ SiC-материалов (составов 1–10, см. табл. 1), полученных при разном давлении формования заготовок

Давление, МПа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\rho (\pm 0,02)$, г/см ³										
25	3,02	3,02	3,05	3,03	3,03	3,05	3,07	3,03	3,04	3,08
50	3,04	3,05	3,08	3,04	3,03	3,07	3,08	3,03	3,05	3,09
75	3,05	3,05	3,09	3,05	3,05	3,08	3,09	3,06	3,06	3,11
100	3,07	3,06	3,10	3,06	3,05	3,09	3,10	3,07	3,07	3,12
$E_{упр} (\pm 10)$, ГПа										
25	362	368	378	365	352	384	387	365	378	389
50	370	378	388	373	361	385	399	372	379	395
75	381	387	391	379	366	388	403	382	381	403
100	387	389	396	386	373	395	405	391	384	409
$\sigma_{изг} (\pm 10)$, МПа										
25	315	310	281	288	292	295	249	316	309	324
50	382	335	310	309	300	342	284	338	313	344
75	347	353	339	328	324	361	320	342	327	374
100	385	371	395	377	384	381	358	350	346	400

Таблица 3. Механические свойства реакционно-спеченных SiC-материалов

Номер состава	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж} (\pm 15)$, МПа	Трещиностойкость $K_{Ic} (\pm 0,2)$, МПа	Твердость по Виккерсу $HV (\pm 0,2)$, ГПа
1	1650	3,4	20,7
2	1587	3,0	20,8
3	1818	3,5	21,0
4	1602	3,2	21,0
5	1851	3,6	21,0
6	1778	3,4	20,8
7	1703	3,4	20,8
8	1567	3,0	21,0
9	1801	3,4	20,5
10	2030	4,0	20,7

При минимальном давлении формования (25 МПа) спеченные материалы характеризуются повышенной пористостью и, как следствие, высоким содержанием $Si_{ост}$. На $E_{упр}$ и $\sigma_{изг}$ сильно влияет количество остаточного кремния, охрупчивающего материал и ослабляющего его механические свойства (см. табл. 2). Наилучшие свойства спеченных материалов достигнуты при оптимальном давлении формования заготовок, поэтому дальнейший комплекс свойств определяли при давлении формования заготовок 100 МПа.

Максимальную плотность имеет материал состава 10 при практически равном содержании порошка SiC марок М40 и М5 и небольшом количестве (10 мас. %) М28. Для образцов состава 10 характерны высокие механические свойства: $E_{упр} = (409 \pm 10)$ ГПа, $\sigma_{изг} = (400 \pm 10)$ МПа, $\sigma_{сж} = (2030 \pm 15)$ МПа. Показатели $\sigma_{изг}$, $\sigma_{сж}$, K_{Ic} и HV сильно зависят от содержания $Si_{ост}$; при его минимальном количестве (максимальной плотности — материал состава 10) достигается высокий уровень механических характеристик (см. табл. 3). Разрушение материалов имеет интеркристаллитный характер (трещина проходит вдоль зерен, по более слабой межзеренной фазе), что характерно также для разрушения материалов на основе карбида бора, полученных реакционным спеканием [22].

Таблица 4. Физические свойства реакционно-спеченных SiC-материалов

Номер состава	Размер зерен SiC ^I $d_{0,5}$, мкм	Длина пор, мкм		Пористость $P_{общ}^*$, об. %
		l_{min}	l_{max}	
1	21,1	1,1	21,8	19,2
2	25,9	1,5	20,6	20,8
3	20,8	2,1	19,6	18,7
4	24,7	2,0	25,7	20,5
5	27,4	1,6	23,4	21,2
6	20,6	1,5	19,4	18,5
7	23,6	1,2	20,9	20,1
8	26,4	1,4	22,0	21,1
9	24,4	1,4	23,4	20,3
10	19,3	1,1	15,4	17,4

* Указана после вытравливания кремния и вторичного карбида кремния в концентрированной щелочной среде.

Для анализа размера частиц SiC^I, размера и объемного количества пор образцы подвергали травлению для удаления SiC^{II} и $Si_{ост}$ концентрированным раствором гидроксида натрия в течение 10–15 ч. Микрофотографии травленных шлифов показаны на рисунке, *з–е*, физические свойства реакционно-спеченных SiC-материалов приведены в табл. 4.

Сравнивая жидкофазно-спеченные [23, 24], горячепрессованные карбидкремниевые [25], спеченные нитридокремниевые [26], реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора [27] и твердофазно-спеченные материалы в системах $MoSi_2$ –SiC– ZrB_2 [28] и SiC– B_4C – $Me^d B_2$ [29, 30] с реакционно-спеченными SiC-материалами (табл. 5), можно отметить высокий уровень механических свойств последних в сочетании с более экономичной технологией производства. Это определяет широкий спектр применения реакционно-спеченных SiC-материалов: узлы трения (подшипники скольжения, детали пар трения), лопатки ГТД, работающие в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред, сопла для пескоструйной обработки, абразивоустойчивые, коррозионно-стойкие, высокотемпературные изделия, а также бронематериалы.

Таблица 5. Физико-механические свойства реакционно-спеченных материалов на основе SiC и Si₃N₄

Материал	Метод получения	ρ , г/см ³	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$K_{1с}$, МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
SiC	Реакционное спекание	3,05–3,10	380–410	380–400	3,5–4,0	20–21
SiC	Жидкофазное спекание	3,20–3,25	420–450	500–550	4,5–5,0	21–22
SiC	Горячее прессование	3,25	450–480	600–650	5,0–5,5	24–26
Si ₃ N ₄	Жидкофазное спекание	3,15–3,18	430–450	600–650	5,0–5,2	16–17
B ₄ C	Реакционное спекание	2,60–2,65	380–420	350–380	3,2–3,5	28–30
MoSi ₂ –SiC–TiB ₂	Твердофазное спекание	4,60–4,80	550–580	350–380	4,5–5,0	26–27
SiC–B ₄ C–ZrB ₂	Твердофазное спекание	5,20–5,40	560–600	350–380	4,5–5,0	25–26

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем подбора оптимального дисперсного состава шихты получены высокоплотные керамические SiC-материалы ($\rho = 3,12$ г/см³) методом реакционного спекания. Максимальными механическими свойствами ($E_{упр} = (409 \pm 10)$ ГПа, $\sigma_{изг} = (400 \pm 10)$ МПа, $\sigma_{сж} = (2030 \pm 15)$ МПа) обладает материал, содержащий 50 мас. % порошка SiC марки M40, 10 мас. % марки M28 и 40 мас. % мар-

ки M5. Высокие коррозионные и износостойкие свойства реакционно-спеченных SiC-материалов позволяют использовать их в качестве узлов трения (подшипников скольжения, деталей пар трения), работающих в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред. Благодаря повышенной твердости и низкой плотности этот материал нашел широкое применение при производстве бронематериалов.

Библиографический список

1. Гнесин, Г. Г. Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. — Киев : Техника, 1987. — 152 с.
2. Гнесин, Г. Г. Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
3. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
4. Гаршин, А. П. Реакционноспеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства / А. П. Гаршин, С. Г. Чулкин. — СПб. : Изд. Политех. ун-та, 2006. — 84 с.
5. Параносенков, В. П. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, М. А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 37–40.
6. Параносенков, В. П. Самосвязанный карбид кремния ОТМ-923 / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, И. Л. Шкарупа // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 23–25.
7. Гаршин, А. П. Структура и свойства конструкционных износостойких материалов на основе карбида кремния, полученных методом реакционного спекания : дис. ... докт. техн. наук / Гаршин Анатолий Петрович. — СПб., 2000. — 267 с.
8. Chakrabarti, O. P. Influence of free silicon content on the microhardness of RBSiC / O. P. Chakrabarti, P. K. Das, J. Mukerji // Ceram. Forum Int. — 1997. — Vol. 74, № 2. — P. 98–101.
9. Федорук, Р. М. Исследования влияния добавок графита и удельной поверхности кремния на теплопроводность и другие свойства реакционносвязанных карбидокремниевых изделий / Р. М. Федорук, В. В. Примаченко, Л. К. Савина [и др.] // Сборник научных трудов / УкрНИИО. — 2004. — Т. 104. — С. 31–38.
10. Kim, H. W. Effect of oxidation on the room-temperature flexural strength of reaction-bonded silicon carbides / H. W. Kim, H. E. Kim, H. Song, J. Ha // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82, № 6. — P. 1601–1604.
11. Huang, Q.-W. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics

- below 1400 °C / Q.-W. Huang, L.-H. Zhu // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 14/15. — P. 1732–1735.
12. Lu, Zh. Microstructure, porosity and resistivity in reaction-bonded silicon carbide / Zh. Lu, L. Ziong, J. Gao, Zh. Jin // Xi'an jiaotong daxue xuebao. — 1999. — Vol. 33, № 4. — P. 48–51.
13. Sangsuwan, P. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan, J. A. Orejas, J. E. Gatica [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. — 2001. — Vol. 40, № 23. — P. 5191–5198.
14. Wang, Y.-X. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y.-X. Wang, Sh.-H. Tan, D.-L. Jiang // Ceram. Int. — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 435–439.
15. Scafe, E. Mechanical behavior of silicon-silicon carbide composites / E. Scafe, G. Giunta, L. Fabbri [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 16, № 7. — P. 703–713.
16. Дьячкова, Л. Н. К вопросу о получении карбидокремниевых материалов методом реакционного спекания / Л. Н. Дьячкова, Е. В. Звонарев, В. М. Шелехина, М. А. Исупов // Инженерно-физический журнал. — 1997. — Т. 70, № 2. — С. 260–263.
17. Параносенков, В. П. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, М. А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 37–40.
18. Параносенков, В. П. Самосвязанный карбид кремния ОТМ-923 / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, И. Л. Шкарупа // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 23–25.
19. Гаршин, А. П. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства / А. П. Гаршин, С. Г. Чулкин. — СПб. : Изд. Политех. ун-та, 2006. — 84 с.
20. Гаршин, А. П. Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния / А. П. Гаршин, Ю. Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 8. — С. 2–8.

21. **Вильк, Ю. Н.** Некоторые свойства материалов на основе самосвязанного карбида кремния и возможности их применения / Ю. Н. Вильк, А. П. Гаршин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 7. — С. 11–14.

22. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 168–173.

Перевислов, С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.

23. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407.

24. **Frolova, M. G.** Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M. G. Frolova, A. V. Leonov, Y. F. Kargin [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 675–678.

25. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC–YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich // Inorganic Materials. — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 220–225.

26. **Lysenkov, A. S.** Composite material Si₃N₄/SiC with calcium aluminate additive / A. S. Lysenkov, K. A. Kim, D. D. Titov [et al.] // Journal of Physics : Conference Series. — IOP Publishing. — 2018. — Vol. 1134, № 1. — P. 012036.

27. **Perevislov, S. N.** Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering / S. N. Perevislov, A. S.

Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012074.

28. **Markov, M. A.** Preparation of MoSi₂–SiC–ZrB₂ structural ceramics by free sintering / M. A. Markov, S. S. Ordan'yan, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 385–388.

Марков, М. А. Получение конструкционной керамики в системе MoSi₂–SiC–ZrB₂ свободным спеканием / М. А. Марков, С. С. Орданьян, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 8. — С. 34–37.

29. **Ordan'yan, S. S.** Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rummyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111.

Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, А. Д. Корблёв // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.

30. **Ordan'yan, S. S.** Revisiting the structure of SiC–B₄C–MeⁿB₂ systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich, Y. P. Udalov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 545–551. ■

Получено 17.01.20

© С. Н. Перевислов, М. А. Марков,
А. В. Красиков, А. Д. Быкова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics 2020

6th International Conference and Expo on

CERAMICS AND COMPOSITE MATERIALS

Международная конференция и выставка по КЕРАМИКЕ И КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ

8–9 июня 2020 г. г. Франкфурт, Германия

Тематика:

- Биокерамика и ее клиническое применение
- Инновационная обработка керамики
- Передовая керамика: синтез, свойства и применение
- Характеристика и моделирование материалов
- Передовые материалы для преобразования солнечной энергии
- Сверхвысокотемпературный керамический матричный композит
- Современные композитные материалы
- Структурные керамические композиты
- Сверхвысокотемпературные композиты
- Инновационные волокна

www.ceramics.insightconferences.com