

**Член-корреспондент А. Ф. Ильющенко, Е. В. Звонарев, Ж. А. Витко,
В. А. Осипов, Д. В. Бабура**

Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОЙ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ЕЕ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Проведены экспериментальные исследования формирования структуры, фазового состава и свойств керамики на основе карбидов кремния и бора, полученной реакционным спеканием, и установлено, что они существенно зависят как от состава шихты и параметров карбидных каркасов, пропитываемых кремнием (общей и открытой пористости, формы и размера пор), так и от количества свободного кремния. Показано, что плотность, прочность при изгибе, твердость керамики на основе карбида кремния и карбида бора, получаемой реакционным спеканием, повышаются с ростом давления прессования карбидных каркасов. Наибольшими свойствами обладает керамика на основе карбида бора и карбида бора с 50 % карбида кремния, пропитанная кремнием.

Corresponding Member A. Ph. Ilyushchenko, E. V. Zvonarev, Zh. A. Vitko, V. A. Osipov, D. V. Babura

Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

INFLUENCE OF THE MODES PRODUCTION OF REACTIVE-SINTERED CARBIDE CERAMICS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES

The structure phase composition and properties of silicon carbide and boron carbide ceramics obtained by reactive sintering have been investigated. It has been found that they essentially depend on the charge composition and the parameters of carbide skeleton infiltrated with silicon (total and open porosity, pore shape and size) and on the free silicon content. It is shown that the density, bending strength, hardness of silicon carbide and boron carbide ceramics obtained by reactive sintering, increase with high the compacting pressure of carbide skeleton. The boron carbide and boron carbide with 50 % silicon carbide infiltrated with silicon exhibited the highest properties.

Введение. Карбидная керамика на основе кремния и бора и других элементов весьма востребована в промышленности. Наибольшее применение карбидокремниевая керамика нашла в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, благодаря ее уникальным свойствам (высокая теплостойкость, жаростойкость вплоть до 1500 °С, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, теплопроводность, химическая инертность, низкий коэффициент термического расширения, биосовместимость, устойчивость к радиационным воздействиям) [1–3]. Среди областей ее применения можно выделить пары трения, сухие газодинамические уплотнения, радиальные подшипники скольжения, работающие в жестких условиях абразивных и химически активных сред при высоких температурах, нагревательные элементы, фильтры, распылительные сопла, термпарные чехлы, элементы конструкций роторных двигателей и двигателей с турбонаддувом и детали специального назначения.

Однако технология получения карбидокремниевых материалов весьма сложная и требует специального оборудования, так как частицы порошка карбида кремния, вследствие особенностей строения, очень неактивны при спекании. В настоящее время карбидокремниевую керамику получают в основном тремя способами: активированным спеканием, горячим прессованием, реакционным спеканием. Наиболее простым и менее затратным является метод реакционного спекания, который предполагает совмещение спекания с химической реакцией синтеза самого материала. При этом в шихту вводят углерод, а кремний поступает извне в процессе спекания.

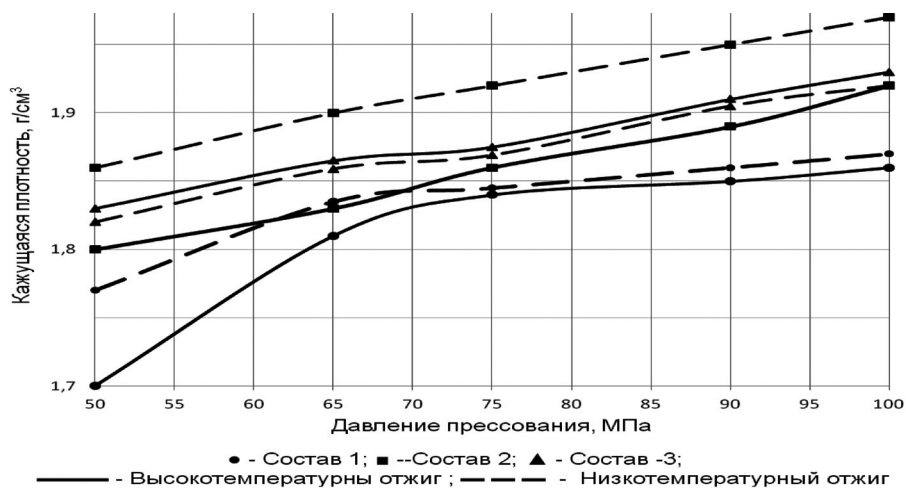
Источником кремния служит как твердый кремний, так и его пары. Технология получения карбидокремниевой керамики с использованием метода реакционного спекания является весьма сложной, состоящей из ряда операций, от параметров которых зависят физико-механические и теплофизические свойства керамики.

Цель работы – изучение влияния состава и процесса получения на структуру и свойства реакционно-спекенной карбидной керамики.

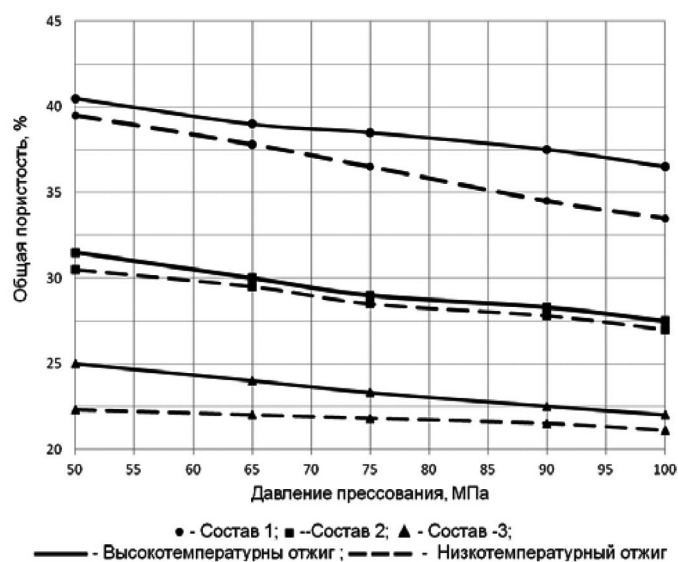
Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали карбидную керамику, получаемую из шихты следующих составов, мас. %: 1 – 100 % SiC + 10 % C_T; 2 – 50 % SiC + 10 % C_T + 50 % B₄C; 3 – 100 % B₄C + 10 % C_T.

Для проведения исследований использовались порошки в состоянии поставки: карбид кремния (ГОСТ 26327–84) дисперсностью 7, 28, 40 мкм, карбид бора (ГОСТ 5744–85) дисперсностью 3 и 60 мкм. Для реакционного спекания (силицирования) использовались отходы пластин полупроводникового кремния.

Из шихты исходных порошков, приготовленной в смесителе типа «пьяная бочка», при давлении 5–10 МПа прессовали образцы диаметром 10 мм, высотой 12 мм для исследования плотно-



a



b

Рис. 1. Влияние давления прессования, температуры отжига и состава карбидной основы на кажущуюся (a) и общую (b) плотность прессовок

Fig. 1. Influence of the compacting pressure, the annealing temperature, and the carbide-based composition on apparent (a) and total (b) density of compacts

сти, размера пор, сырой прочности прессовок и прочности на сжатие спеченных образцов, фазового состава и структуры. Спрессованные образцы подвергали поэтапно низкотемпературному отжигу, высокотемпературному отжигу, а затем реакционному спеканию (силицированию) в вакуумной печи при температуре 1500–1650 °С.

Исследования размера пор, структуры, фазового состава и физико-механических свойств проводили в сертифицированном Испытательном центре Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» на анализаторе размера пор SA 3100 (США), металлографическом микроскопе MeF-3 (Австрия), рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, микротвердометре Micromet (Австрия), универсальной испытательной машине Tinius Olsen H150K-U (Великобритания). Пористость образцов определяли гидростатическим методом по ГОСТ 2409–95.

Результаты и их обсуждение. Поскольку свойства реакционно-спеченной керамики на основе карбидов во многом определяются качеством пропитки пористого карбидного каркаса кремнием [2], которая, в свою очередь, зависит от пористости и размера пор прессовки из порошка карбида, в работе был проведен комплекс исследований по изучению влияния давления прессования и температуры отжига прессовок из материала на основе порошков карбида кремния и бора с добавкой графита (C_T) на характеристики поровой структуры и качество пропитки расплавом кремния. Результаты исследований представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, практически все полученные зависимости носят линейный характер, кроме материала на основе карбида кремния (кривая ●), в котором происходит резкое повышение кажущейся плотности при увеличении давления прессования с 5 до 7 МПа. Линейный характер зависимостей обусловлен уплотнением шихты только за счет переупаковки твердых частиц в массиве полимерного связующего, так как пластическая деформация карбидных частиц отсутствует.

Плотность всех составов практически одинакова и находится в пределах 1,77–1,92 г/см³ для шихты состава 1, 1,82–1,92 г/см³ – для состава 2 и 1,86–1,97 г/см³ – для состава 3, пористость – 35–40, 27–31 и 22,5–21,5 % соответственно. В целом прирост плотности в диапазоне давлений прессования 5–10 МПа составляет 0,10–0,12 г/см³, или 8–10 %. С повышением температуры отжига плотность прессовок снижается от 0,2 до 0,1 г/см³, пористость увеличивается на 2–3,5 % в зависимости от состава шихты. Наименьшей пористостью характеризуются прессовки из шихты на основе карбида бора, наибольшей – на основе карбида кремния. Снижение плотности с повышением температуры отжига обусловлено выгоранием углерода.

Поскольку скорость пропитки, как известно [4], определяется, в первую очередь, размером пор, исследовали влияние давления прессования и температуры отжига на размер пор в исследуемых материалах. Установлено, что наибольшие размеры пор имеют прессовки из шихты состава 1 (10–14 мкм), наименьшие – прессовки их шихты состава 3 (1,7–5 мкм) (рис. 2). Размер пор

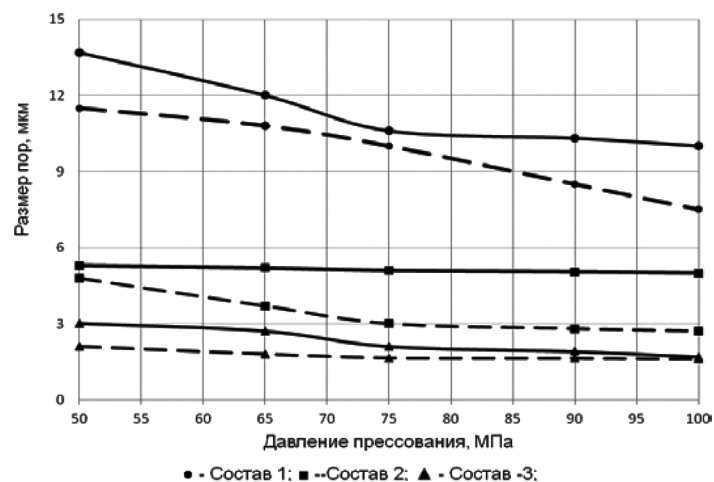


Рис. 2. Зависимость максимального размера пор в прессовках от давления прессования и температуры отжига
Fig. 2. Dependence of a maximum pore size in compacts on the compacting pressure and the annealing temperature

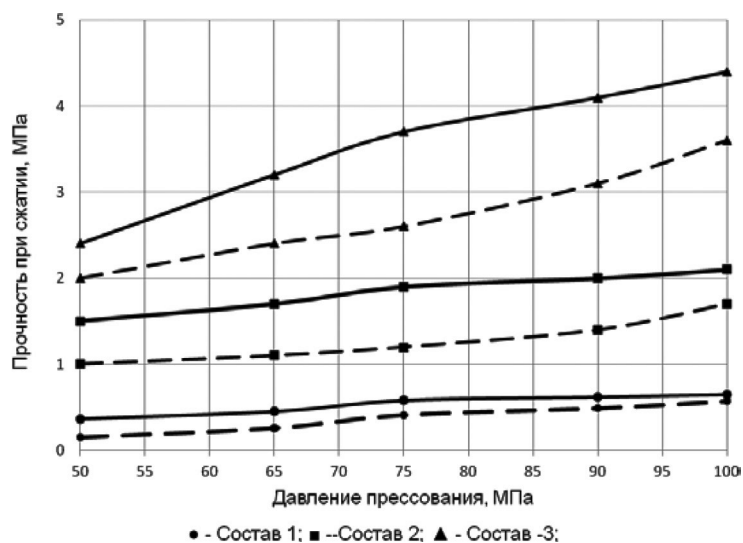


Рис. 3. Влияние давления прессования и температуры отжига на прочность прессовок исследуемых составов
Fig. 3. Influence of the compacting pressure and the annealing temperature on the strength of the investigated materials

в прессовках состава 2 составляет 5–5,3 мкм. После высокотемпературного отжига прессовок размеры пор уменьшались в среднем на 10–14 % и в прессовках состава 3 составили 0,85–1,0 мкм.

Прочность прессовок, как было установлено при испытании на сжатие, зависит не только от плотности, но и от состава. Максимальной прочностью обладает материал состава 3 (рис. 3). Разрушение при испытании характеризуется двумя крайними состояниями: при низком давлении прессования прессовка разрушается по причине высокой остаточной пористости, а при высоком – происходит разрушение целостности прессовки по причине большой упругой деформации частиц, при которой релаксация этих напряжений приводит к разрушению.

Повышение прочности прессовок состава 3 обусловлено, по-видимому, повышением адгезионной прочности на границе раздела карбидной фазы и материала связки за счет образования сложного карбида на поверхности исходных и перекристаллизованных зерен. Это происходит в результате химического взаимодействия частиц карбида бора и кремния, сопровождающегося разложением карбида бора на β -SiC и бор, который, в свою очередь, вступает во взаимодействие с кремнием, образуя силицид бора B_4Si , упрочняющего кремниевую связку.

Высокотемпературное спекание, сопровождающееся пропиткой карбидного каркаса кремнием и взаимодействием его с углеродной составляющей каркаса, во многом определяет свойства материала. Главной задачей в реализации этого процесса является создание условий, обеспечивающих полное заполнение пор в исходной прессовке в процессе пропитки расплавом кремния, и, во-вторых, максимальной активации процесса химического взаимодействия между расплавом кремния, углеродом и другими компонентами, входящими в состав шихты. Процесс пропитки контролируется целым рядом факторов, таких как пористость прессовки и размер пор, капиллярное давление, смачиваемость расплавом кремния карбидного каркаса и рядом других.

Степень пропитки пористого карбидного каркаса расплавом кремния рассчитывали по формуле $\xi = (m_2 - m_1) / m_2$, где m_1 – масса прессовки до пропитки; m_2 – масса прессовки после пропитки. На рис. 4 представлена степень пропитки пористых прессовок исследуемых составов в зависимости от давления прессования.

Максимальная степень пропитки достигается для состава 3, что объясняется меньшим диаметром пор в карбидной прессовке (рис. 2), соответственно, большим капиллярным давлением.

Необходимо отметить, что прочность исследуемых материалов хорошо коррелирует со степенью пропитки. Максимальной прочностью обладает керамика состава 3 (261 МПа), наименьшей – состава 1 (230 МПа) (рис. 5).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что прочность и твердость карбидной керамики повышаются при увеличении плотности прессовок (таблица). Так, твердость керамики

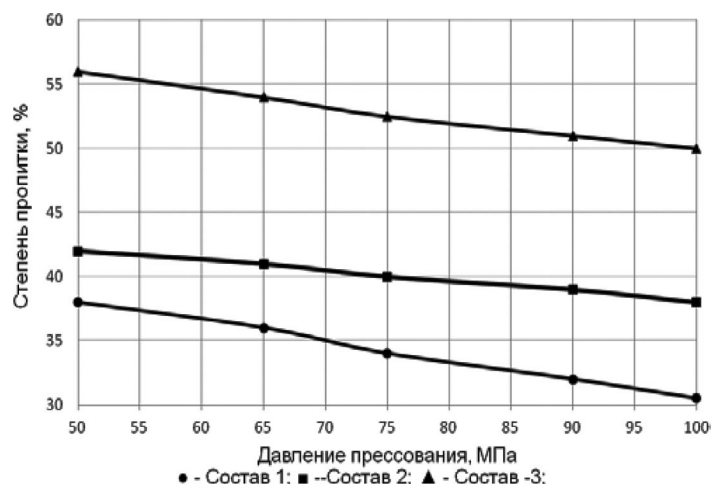


Рис. 4. Зависимость степени пропитки прессовок из карбидного каркаса от давления прессования

Fig. 4. Dependence of the infiltration degree of carbide skeleton on the compacting pressure

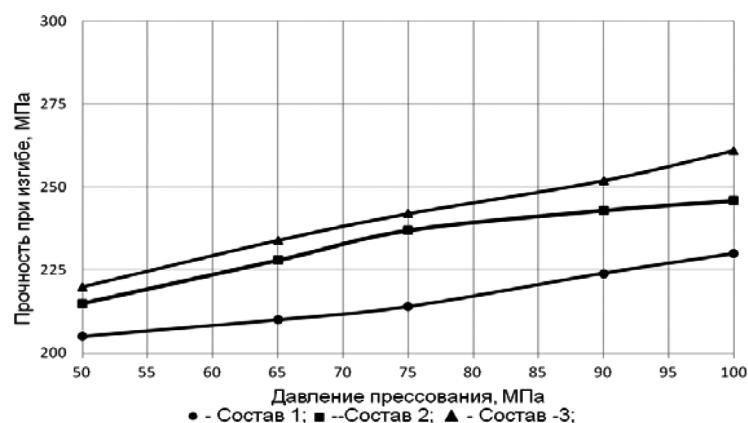


Рис. 5. Прочность исследуемых составов керамики

Fig. 5. Strength of the investigated ceramic materials

состава 3 составляет 91–92 HRA и HV 35–37 ГПа, состава 1 – 75–80 HRA и 25–27 ГПа соответственно. Это связано с тем, что при использовании более плотных прессовок в структуре больше первичного карбида и меньше свободного кремния.

Микроструктура керамики на основе карбида кремния (рис. 6, *a, b*) и карбида бора (рис. 6, *c, d*) существенно различается.

Свойства реакционно-спеченной керамики, полученной пропиткой расплавом кремния пористых прессовок
Properties of reactive-sintered ceramics produced by impregnating porous compacts with silicon melt

Номер состава Composition number	Давление прессования, МПа Compacting pressure, MPa	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Общая пористость, % Total porosity, %	Твердость, HRA Hardness, HRA	Микротвердость карбидной фазы, ГПа Carbide phase micro hardness, GPa	Прочность при изгибе, МПа Bending strength, MPa
1	50	2,96	4,6	74–79	24–25	195–216
	75	3,02	3,5	75–79	23–25	214
	100	3,05	2,8	75–80	25–27	220–241
2	50	2,76	4,9	73–79	29–30	204–225
	75	2,82	1,4	74–79	28–31	238
	100	2,88	3,1	75–80	28–34	238–254
3	50	2,65	7,4	72–80	32–35	211–228
	75	2,71	6,1	76–82	31–33	247
	100	2,73	4,2	91–92	35–37	257–263

Структура керамики с каркасом, спрессованном при давлении 50 МПа, крупнозернистая, размеры частиц карбида кремния 20–80 мкм (рис. 6, *a*). Структура керамики с каркасом высокой плотности (давление прессования 100 МПа) плотная, состоящая из сросшихся частиц первичного и вторичного карбида кремния с микротвердостью 25–27 ГПа, полученного при взаимодействии кремния с углеродом каркаса (рис. 6, *b*). Участки свободного кремния располагаются дискретно.

Керамика, полученная на основе порошков карбида бора, отличается более совершенной структурой с четко выраженными границами карбидных частиц и связующего материала (рис. 6, *c, d*). Микротвердость карбидных частиц составляет 28–35 ГПа в керамике, спрессованной при давлении 50 МПа, и 25–27 ГПа – спрессованной при давлении 100 МПа. Микротвердость связки – 9–10 ГПа.

При формировании структуры керамики на основе карбида бора (состав 3) на границах раздела карбидной фазы и кремния в результате химического взаимодействия карбида бора с расплавом кремния образуется переходная зона состава $\text{SiC-B}_{4.6}\text{Si}$ с включениями мелких частиц B_4C (рис. 7). Этот эффект проявляется также в керамике состава 2, содержащей смесь порошков карбида бора и карбида кремния.

Рентгенофазовый анализ показал, что содержание карбидов в исследуемых материалах увеличивается с повышением давления прессования в среднем на 15 % (рис. 8, *a, b*), соответственно содержание свободного кремния уменьшается (рис. 8, *c*).

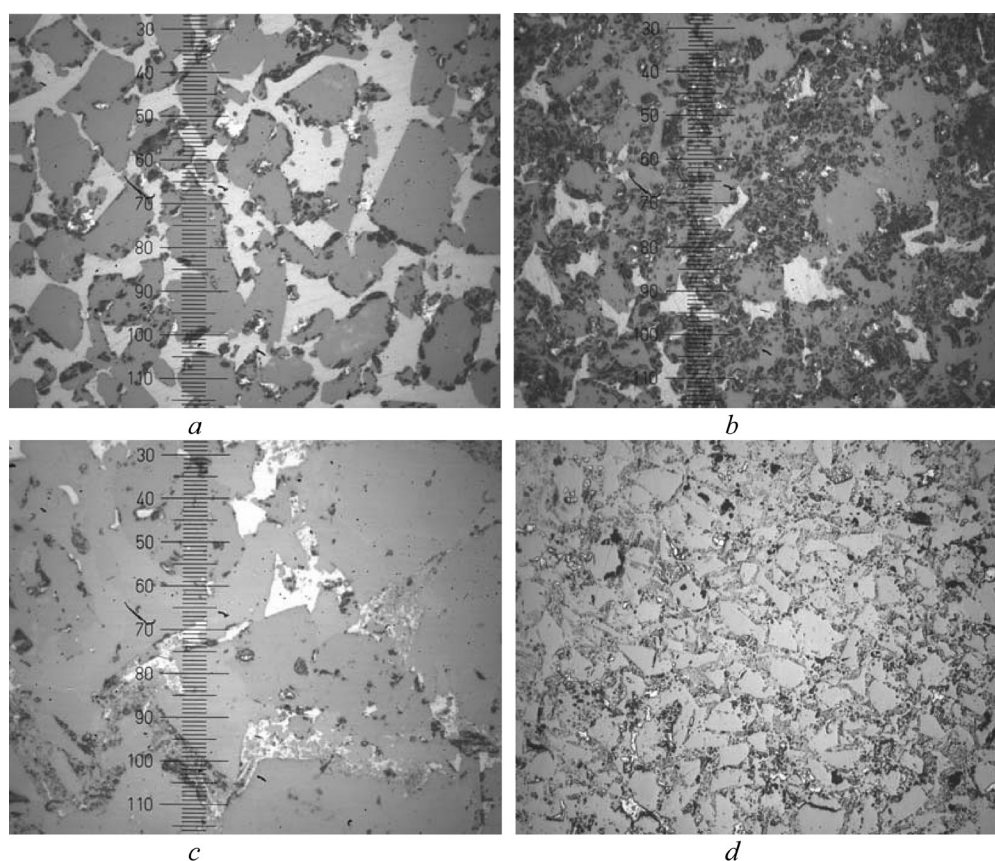
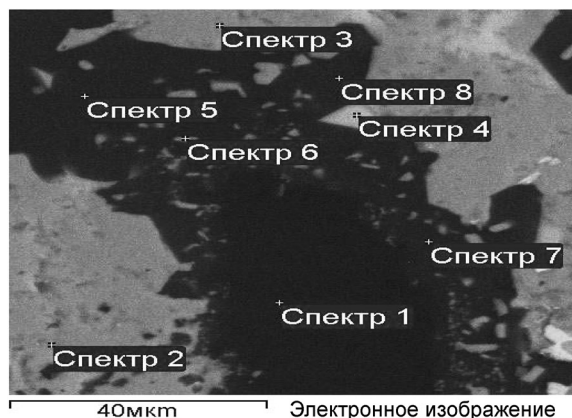


Рис. 6. Микроструктура образцов реакционно-спеченной керамики, полученной пропиткой кремнием пористых прессовок состава 1 (*a* – давление прессования 50 МПа; *b* – давление прессования 100 МПа) и состава 3 (*c* – давление прессования 50 МПа; *d* – давление прессования 100 МПа). $\times 500$

Fig. 6. Microstructure of the samples of reactive-sintered ceramics produced by the silicon infiltration of porous skeleton of composition 1 (*a* – compacting pressure of 50 MPa; *b* – compacting pressure of 100 MPa) and composition 3 (*c* – compacting pressure of 50 MPa; *d* – compacting pressure of 100 MPa). $\times 500$



Спектр	B, %	C, %	Si, %
1	60,5	39,4	—
2	—	47,2	52,4
3	—	46,4	53,5
4	—	31,7	67,6
5	61,2	34,8	1,3
6	60,4	33,4	3,9
7	58,4	37,8	1,4

Рис. 7. Электронное изображение микроструктуры и элементный состав реакционно-спекенной керамики состава 3
Fig. 7. Electron image of the microstructure and the element composition of the reactive-sintered ceramics of composition 3

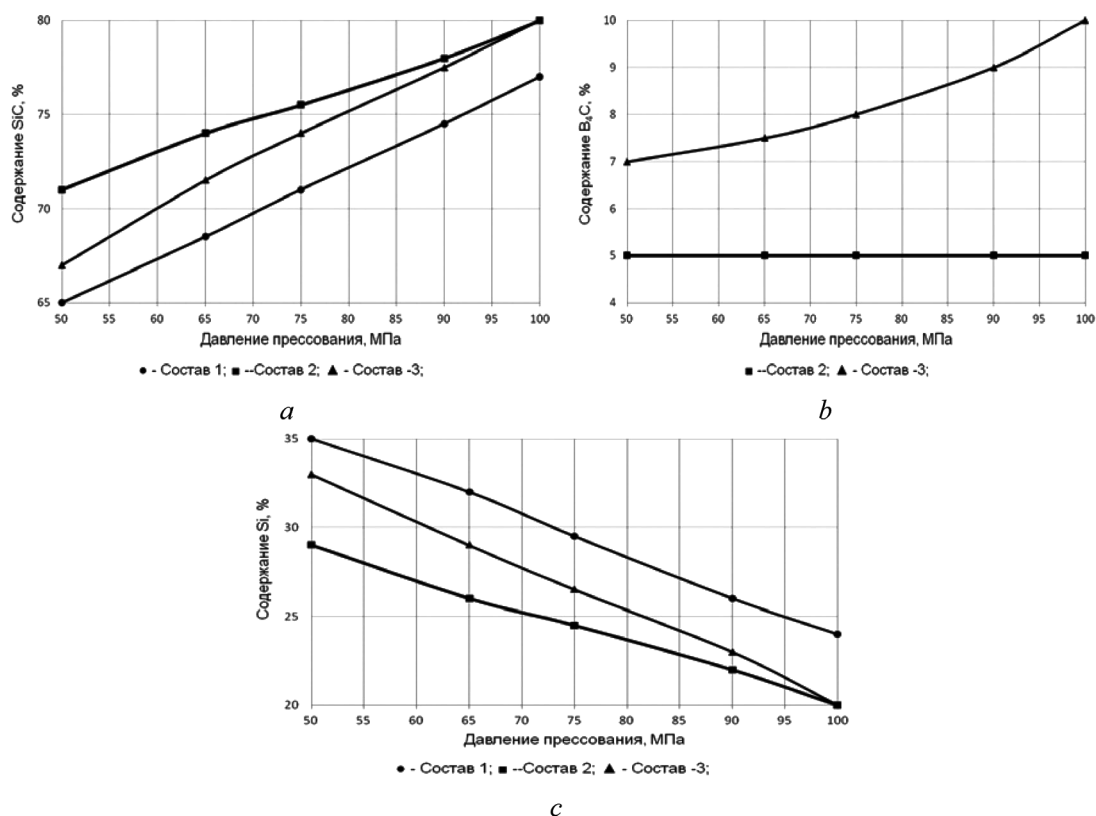


Рис. 8. Зависимость содержания карбидной фазы (*a*, *b*) и кремния (*c*) в исследуемых материалах

Fig. 8. Variation of carbide phase (*a*, *b*) and silicon (*c*) content in investigated materials

Наиболее высокое содержание карбидов ~80 % достигнуто на керамике составов 2 и 3, при этом содержание карбида кремния составляет 70–75 %, карбида бора – 5–10 %, кремния – 20 %. Необходимо отметить, что в составах 2 и 3 после спекания наблюдается снижение содержания карбида бора, так, в составе 2 содержание B_4C снизилось с 71–80 до 5 %, а в составе 3 – с 67–80 до 7–10 %. Это объясняется, по-видимому, распадом карбида бора и образованием карбида кремния при силицировании.

Выводы.

1. Установлено, что свойства керамики на основе карбидов кремния и бора, полученной реакционным спеканием, существенно зависят как от состава шихты, так и от параметров карбидных каркасов, пропитываемых кремнием (общей и открытой пористости, формы и размера пор), а также от степени их пропитки.

2. Показано, что плотность, прочность при изгибе, твердость керамики на основе карбида кремния и карбида бора, получаемой реакционным спеканием, повышаются с ростом давления прессования карбидных каркасов. Оптимальной пористостью карбидного каркаса является 25–30 %, размер пор – 1,0–1,5 мкм.

3. Показано, что керамика на основе карбида бора и карбида бора с 50 % карбида кремния, пропитанная кремнием при высокотемпературном спекании, обладает более высокими значениями прочности и твердости, чем на основе карбида кремния, благодаря более высокой адгезионной прочности на границе раздела частиц карбида бора и связки, вызванной растворением карбида бора в расплаве кремния и образованием на поверхности частиц B_4C сложного карбида $SiC/B_4C-B_4Si(B_6Si)-Si$.

Список использованных источников

1. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин [и др.]. – М.: Научтехиздат, 2003. – 384 с.
2. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев [и др.]. – Харьков: ИСМА, 2010. – 531 с.
3. Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / К. Н. Филонов [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физическая. – 2009. – Т. 73, № 10. – С. 1460–1462.
4. Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow / E. W. Washburn // Phys. Rev. – 1921. – Vol. 17, N 3. – P. 273–283. doi.org/10.1103/physrev.17.273

References

1. Garshin A. P., Gropianov V. M., Zaitsev G. P., Semenov S. S. *Ceramics for machine building*. Moscow, Naughtekhizdat Publ., 2003. 384 p. (in Russian).
2. Ageev O. A., Beliaev A. E., Boltovets N. S., Kiselev V. S., Konakova R. V., Lebedev A. A., Milenin V. V., Okhrimenko O. B., Poliakov V. V., Svetlichnyi A. M., Cherednichenko D. I. *Silicon carbide: technology, properties, application*. Kharkov, ISMA, 2010. 531 p. (in Russian).
3. Filonov K. N., Kurlov V. N., Klassen N. V., Samoilo V. M., Vodovozov A. N. New shaped ceramics based on silicon carbide. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, vol. 73, no. 10, pp. 1377–1379. doi.org/10.3103/s1062873809100165
4. Washburn E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 1921, vol. 17, no. 3, pp. 273–283. doi.org/10.1103/physrev.17.273

Информация об авторах

Ильющенко Александр Федорович – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, директор. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Звонарев Евгений Владимирович – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Витко Жанна Александровна – науч. сотрудник. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Осипов Владимир Анатольевич – ст. науч. сотрудник. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Бабур Дмитрий Владимирович – мл. науч. сотрудник. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Для цитирования

Влияние режимов получения реакционно-спеченной карбидной керамики на ее структуру и свойства / А. Ф. Ильющенко [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 3. – С. 108–115.

Information about the authors

Ilyuschenko Aleksandr Phedorovich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Director. Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Zvonarev Evgenii Vladimirovich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Senior researcher. Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Vitko Zhanna Aleksandrovna – Researcher. Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Osipov Vladimir Anatolievich – Senior researcher. Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

Babura Dmitry Vladimirovich – Junior researcher. Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Alexil@mail.belpak.by.

For citation

Ilyuschenko A. Ph., Zvonarev E. V., Vitko Zh. A., Osipov V. A., Babura D. V. Influence of the modes production of reactive-sintered carbide ceramics on the structure and properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 3, pp. 108–115 (in Russian).