

К. т. н. С. П. Богданов¹, д. т. н. А. П. Гаршин² (✉), к. т. н. Н. Ю. Кораблёва³,
к. т. н. В. А. Пономаренко³

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», Санкт-Петербург, Россия

³ ООО «ВИРИАЛ», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.852

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Приведены результаты исследований процесса спекания и некоторых свойств новых SiC-спеченных поликристаллических и SiC-композиционного материалов. Материалы получены спеканием в аппаратах высокого давления нано- и микропорошков карбида кремния. Порошки SiC использованы как в чистом виде, так и с нанесенными на них нанопокровками из соединений титана.

Ключевые слова: карбид кремния, нанопорошки, микропорошки, плакированные порошки, спекание, аппарат высокого давления.

ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI века ознаменовалось революционным развитием нанотехнологий и наноматериалов. Их уже используют во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности: промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине. Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет использование нанотехнологий и наноматериалов будет одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств.

Также стремительно растет интерес к некоторым конструкционным наноматериалам. В настоящее время получают нанопорошки таких соединений, как Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, B_4C , WC, TiC, TiN и др. Благодаря их особым свойствам такие соединения можно активно использовать для совершенствования композиционных материалов конструкционного назначения, в том числе твердых сплавов и специальной оксидной, нитридной и карбидной керамики.

Характерной особенностью наноразмерных порошков, полученных плазмохимическим ме-

тодом, помимо высокой дисперсности является значительная неравновесность фазового состояния, обусловленного «закалкой» продуктов реакции при синтезе. Возникающие при этом дефекты кристаллической решетки и частичная агломерация приводят к росту эффективного коэффициента диффузии и активации процессов массопереноса, что, в свою очередь, при свободном спекании приводит к росту зерен фазовых составляющих, неоднородности структуры и повышенной остаточной пористости материала [1].

Для минимизации в той или иной степени указанных эффектов в настоящее время используют такие методы консолидации, как горячее прессование, горячее изостатическое спекание, SPS-спекание [2, 3]. В этой связи еще больший интерес представляет метод высоких давлений [4–6]. Преимущество этого метода заключается в том, что процесс консолидации материала происходит при одновременном воздействии высоких температур и давлений за такое короткое время, за которое не успевают происходить масштабные изменения наноразмерных частиц порошка, а компактирование материала гарантировано.

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящей работы — определение спекаемости нано- и микропорошков карбида кремния в диапазоне давлений и температур спекания композиционных материалов на основе кубического нитрида бора и алмаза [4–6], а также



А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

исследование влияния плакирования на некоторые свойства спеченных материалов: плотность, микротвердость, пористость, износостойкость.

В качестве объектов исследования использовали нано- и микропорошки карбида кремния. Нанопорошок политипного состава α -SiC + β -SiC с удельной поверхностью 16500 м²/кг получен плазмотермическим методом в Сибирском государственном индустриальном университете по технологии, разработанной под руководством д. т. н. Г. В. Галевского

Содержание в нано-SiC свободного кремния составило 0,92 %, кислорода 2,23 %, азота 1,05 % [7–9]. Микропорошок технического карбида кремния фракции М 5 получен на абразивном заводе по стандартной технологии [10].

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные образцы нано- и микропорошков SiC были плакированы титаном и нитридом титана по методике, описанной в работах [11, 12]. Смесь исходного SiC с 20 % металлического титана выдерживали в атмосфере аргона и паров йода при 700 °С в течение 2 ч. Плакированные порошки отжигали в вакууме при 900 °С и отмывали в дистиллированной воде. Для азотирования титанового покрытия плакированный при 700 °С материал, не вынимая его из реактора, выдерживали в атмосфере азота, поднимая температуру до 900 °С в течение 1 ч до полного прекращения поглощения газа; затем при этой же температуре выдерживали еще 0,5 ч. Расчетная средняя толщина покрытия составила менее 10 нм для нанопорошка SiC и менее 200 нм для микропорошка М 5.

Спекание порошков проводили в аппарате высокого давления (АВД) на прессе ДО-138Б. Для этого использовали контейнеры из кальцита с нагревателями на основе графита с диаметром реакционного пространства 5,5, 7,5 и 11,5 мм. Схема сборки узла для спекания представлена на рис. 1.

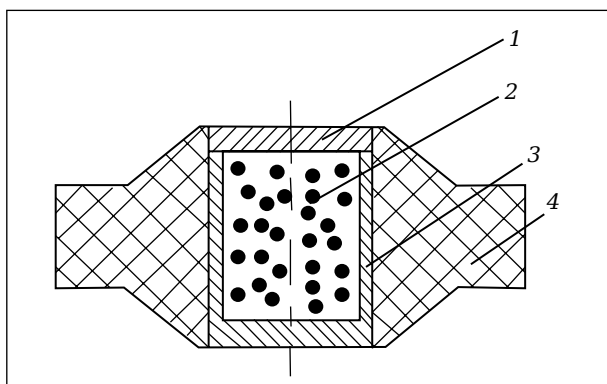


Рис. 1. Схема сборки аппарата высокого давления: 1, 3 — части нагревателя на основе графита; 2 — прессованный образец исходной шихты; 4 — контейнер из кальцита

Давление в аппарате $P_{АВД}$ определяли по тарировочным кривым (рис. 2, а) [13]. В качестве реперных материалов были использованы Bi (переход $Bi_1 \rightarrow Bi_{11}$ при 2,55 ГПа), CdTe (переход при 3,53 ГПа), PbSe (переход при 4,23 ГПа) и PbTe (переход при 4,97 ГПа). Температуру $T_{АВД}$ определяли по ее зависимости от мощности W , выделившейся на нагревателе, с помощью калибровочных кривых (рис. 2, б). Кривые строили методом свидетелей [13]. В качестве свидетелей использовали чистые металлы: Sn, Pb, Mg, Cu, Ni, Pt. Для каждого типоразмера аппарата высокого давления были построены и использованы отдельные кривые.

Режимы спекания варьировались изменением давления от 3 до 7 ГПа, температуры от 1400 до 1700 °С, времени от 3 до 10 с. Плакированные образцы карбида кремния были спечены в тех же условиях и по тем же режимам, что и исходные (неплакированные) порошки. Из спеков шлифованьем изготавливали цилиндрические пластины.

Кажущуюся плотность ρ спеченных образцов определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ISO 5017. Микротвердость H_v измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981 Н (ГОСТ 9450). Общую пористость δ поликристаллических образцов рассчитывали по измеренной и теоретической плотности монокристаллов SiC, равной 3,21 г/см³.

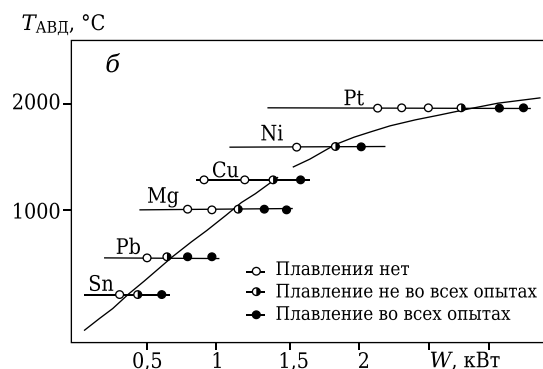
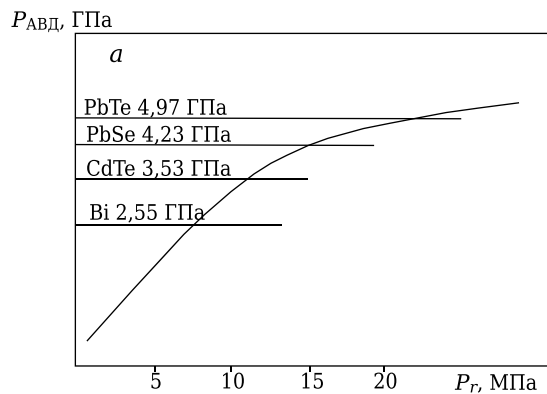


Рис. 2. Примеры тарировочной (а) и калибровочной (б) кривых для определения давления и температуры в АВД; P_r — давление в гидросистеме прессы

Износостойкость R оценивали по массе материала, снятого с пластины при абразивном износе. Для эксперимента использовали прибор 9В120, предназначенный для определения абразивной способности микропорошков, контролем служила планшайба из корундовой керамики 22ХС. В качестве абразива использовали микропорошок карбида кремния марки КЧ зернистости 40/28 мкм. Время испытания 15 мин (1125 оборотов планшайбы).

Микроснимки порошков получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6340F. Исследование микроструктуры спеченных материалов осуществляли методом оптической микроскопии на металлографическом микроскопе МИМ-6 при увеличении $\times 487,5$. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре и $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 2θ от 10 до 100 град. Для обработки полученных спектров использовали программы «Crystallographica Search-Match» и DIFWIN1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На РЭМ-фотографиях (рис. 3) порошков nano-SiC видно, что исходный материал (см. рис. 3, а) представляет собой полидисперсную смесь с широким распределением по размерам из микрочастиц (монокристаллов) размерами 3–6 мкм и агрегатов размерами 1–4 мкм, состоящих из частиц менее 100 нм. После нанесения на карбид кремния титанового покрытия его цвет изменяется со светло-зеленого на черный. Азотированное покрытие приобретает коричневатый цвет. Зерна порошков, плакированных титаном и нитридом титана, показаны на рис. 3, б, в.

Термодинамический анализ по программе «Thermain» показал, что во всем диапазоне исследованных температур в системе Si–C–Ti стабильными фазами являются TiC и TiSi_2 , что подтверждено обнаружением их методом рентгенофазового анализа на поверхности порошка, плакированного при 700 °С титаном (рис. 4). Азотирование такого материала при 900 °С приводит к образованию пленки TiN (рис. 5).

Плакирование микропорошка М 5 таким же количеством титана (20 мас. %), но имеющего по сравнению с nano-SiC меньшую площадь поверхности и, по-видимому, меньшую химическую активность, приводит к получению покрытия несколько иного химического состава. Так, на рентгенограмме (рис. 6, спектр 2) видно большое количество оставшегося металлического

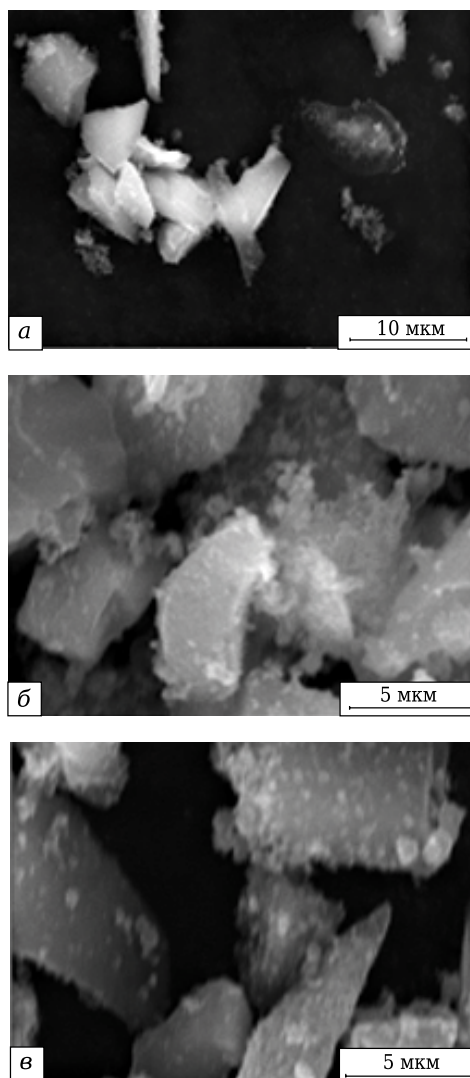


Рис. 3. Зерна исходного nano-SiC (а), плакированные Ti (б) и TiN (в)

Ti. Обнаружено, что в этом случае в качестве продуктов взаимодействия титана с SiC, кроме карбида титана образуется силицид титана состава Ti_5Si_3 , что обусловлено неполным прохож-

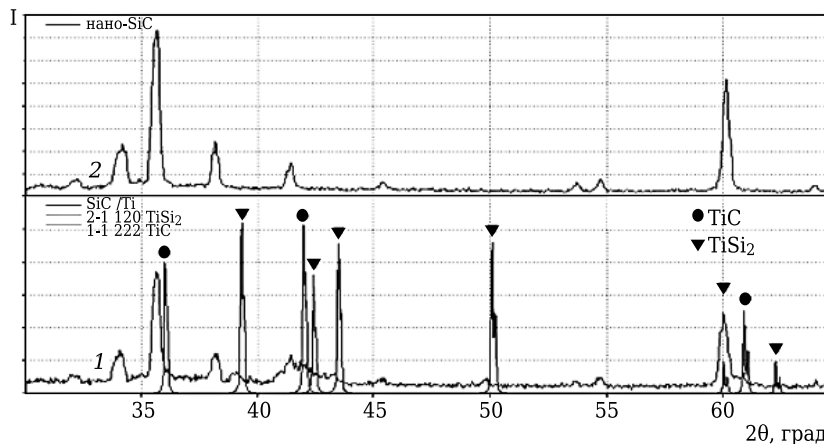
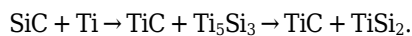


Рис. 4. Сравнение рентгеновских спектров nano-SiC, плакированного Ti (1), со спектром исходного nano-SiC (2) и стандартами TiC, TiSi_2

дением реакции на поверхности частиц карбида кремния:



Азотирование микропорошка, плакированного слоем Ti-TiC-Ti₅Si₃ при 900 °С, приводит к образованию пленки TiN, так же как и для nano-SiC (рис. 6, спектр 1).

Ширина пиков соединений титана (TiC, TiSi₂, TiN) на рентгенограммах плакированного nano-SiC составляет примерно, без учета инструментальной ошибки, 1,0–1,3 град 2θ (что в 4 раза больше, чем у пиков SiC). Это свидетельствует о том, что толщина покрытий меньше, чем размеры блоков, слагающих частицы карбида кремния. Воспользовавшись уравнением Селюкова - Шерера:

$$L = \frac{\lambda}{B \cos \theta_{\text{ц.т}}},$$

где λ — длина волны излучения (0,154178 нм для CuK_α); B — ширина рефлекса на половине его высоты, рад 2θ; θ_{ц.т.} — положение центра тяжести рефлекса, град θ, можно приблизительно оценить размер блоков L, слагающих покрытие, — 8–9 нм. Исходя из того, что расчетная толщина покрытий и полученное значение L близки между собой, можно предположить, что плакирующий слой на частицах nano-SiC представляет собой нанокристаллическую пленку.

Ширина рефлексов от Ti, TiC, Ti₅Si₃ на рентгенограмме (рис. 6, спектр 2) позволяет говорить об образовании достаточно хорошо закристаллизовавшихся фаз с размером блоков более 40 нм. При азотировании образуется более дисперсная структура (рис. 6, спектр 1) с размером блоков не более 10 нм.

Физико-механические характеристики различных материалов на основе исследуемых порошков SiC представлены в таблице, их микроструктура показана на рис. 7, 8.

Как видно из таблицы и рис. 7, а, традиционный микропорошок карбида кремния М 5 при спекании образует достаточно пористое тело. При шлифовании спек легко разрушается, с поверхности образца выкрашиваются зерна карбида кремния, что приводит к образованию поверхности с высокой шероховатостью. Получить хороший шлиф из такого материала весь-

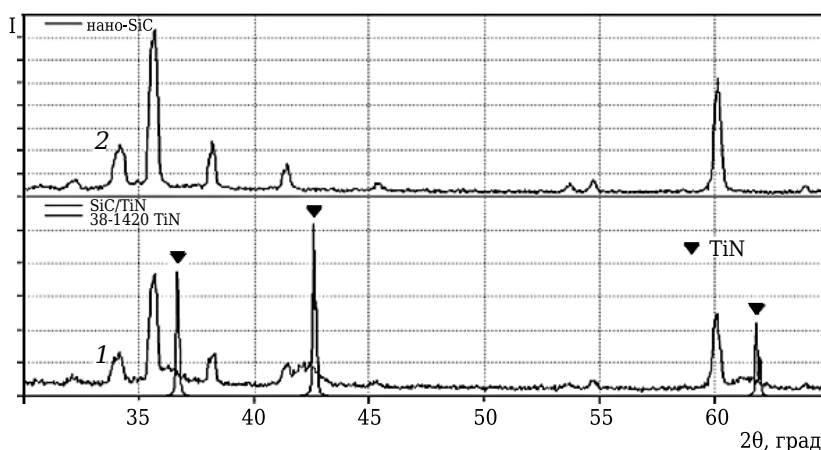


Рис. 5. Сравнение рентгеновских спектров nano-SiC, плакированного TiN (1), со спектром исходного nano-SiC (2) и стандартом TiN

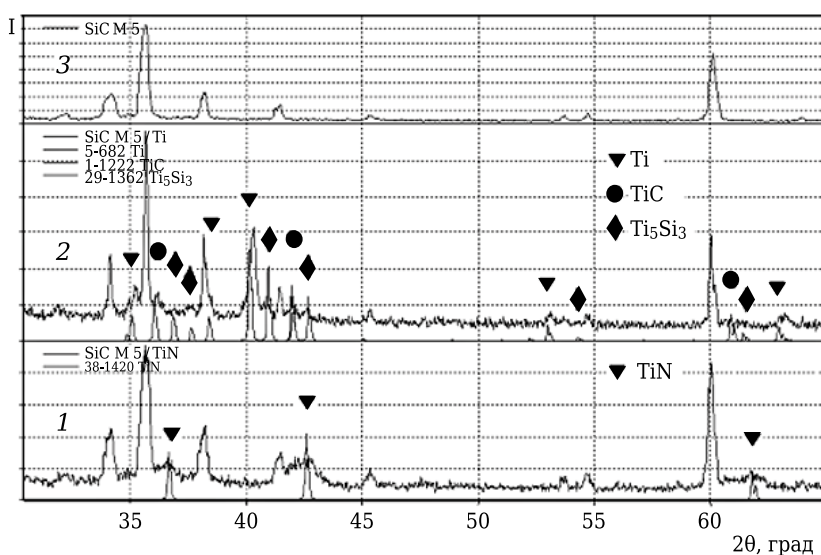


Рис. 6. Сравнение рентгеновских спектров микропорошка SiC, плакированного TiN (1) и Ti (2), со спектром исходного SiC (3) и стандартами Ti, TiC, Ti₅Si₃, TiN

ма сложно. Материал обладает низкими плотностью и твердостью, имеет самый большой износ при испытании на истирание.

В свою очередь, nano-SiC спекается в более плотное поликристаллическое тело, твердость его почти в 2 раза, а износостойкость в 1,5 раза превосходят показатели пластины, спеченной из микропорошка М 5. Использование различных режимов спекания показало (см. таблицу), что для достижения наилучших механических свойств требуется давление 3,5–4,0 ГПа. Дальнейшее повышение давления приводит к резкому возрастанию остаточных напряжений в спеке и образованию в нем трещин. В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных спеков при общем ухудшении механических характеристик.

Плакирование зерен карбида кремния соединениями титана позволяет получать спеки с наибольшей плотностью, до 3,49 г/см³. Структу-

Режимы спекания и свойства спеченных образцов различных материалов на основе SiC*

| Материал | | Режим спекания | | Свойства спеков | | | |
|------------------|-----------------------------|----------------|------------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|
| SiC | покрытие после плакирования | T, °C | P _{АВД} , ГПа | ρ, г/см ³ | δ, % | H _ц , ГПа | R, г/см ² |
| Микропорошок М 5 | Без покрытия | 1600 | 3,5–4,0 | 3,14 | 2,2 | 5–7 | 0,060 |
| | Ti | 1600 | 3,5–4,0 | 3,40 | – | 8–12 | 0,035 |
| | TiN | 1600 | 3,5–4,0 | 3,38 | – | 10–18 | 0,025 |
| Нанопорошок | Без покрытия | 1600 | 3,0 | 3,17 | 1,2 | 10–13 | – |
| | | 1600 | 3,5–4,0 | 3,10–3,21 | 0–4 | 11–14 | 0,045 |
| | | 1700 | 6,0–8,0 | 2,70–3,01 | 9–16 | 7–14 | – |
| | Ti | 1600 | 3,5–4,0 | 3,42 | – | 9–12 | 0,013 |
| | TiN | 1600 | 3,5–4,0 | 3,49 | – | 17–20 | 0,014 |

* Режим спекания: T — температура, P_{АВД} — давление, t — выдержка, t = 10 с; свойства спеков: ρ — кажущаяся плотность, δ — общая пористость, H_ц — твердость по Мейеру, R — износостойкость.

ра спеков из зерна М 5, плакированного Ti и TiN, практически не различается (рис. 7, б, в). Отдельные зерна SiC (серый цвет) связаны между собой титаносодержащими фазами (белый цвет) в виде тонких, не более 1,5 мкм, прослоек. Пористость (черный цвет) значительно меньше, чем у материала из чистого SiC. В объеме спеков имеются области размером до 30 мкм из титановых соединений. Области, содержащие фазу TiN, обладают максимальной твердостью, достигающей 20 ГПа. Благодаря такой структуре абразивный износ материала из плакированных порошков меньше. Причем образцы с фазой TiN, как более твердые, имеют износ на 45 % меньше, чем образцы с фазами TiC и TiSi₂, не содержащие в своем составе нитрид титана.

Структура материалов, спеченных из нанопорошков SiC, плакированных титаном и нитридом титана, также одинакова (рис. 8, б, в). При этом различить на шлифе зерна SiC и титановые фазы

(они выглядят однородным светлым полем) не удастся. Структура образцов однородная мелкокристаллическая. Абразивный износ их в 3 раза меньше, чем у материала из чистого нано-SiC и в 2 раза меньше, чем у образцов из плакированного нитридом титана микропорошка М 5.

Анализ полученных шлифов позволяет сделать вывод, что зерна карбида кремния, плакированного соединениями титана, в процессе сжатия при 1600 °C более подвижны относительно друг друга, чем зерна без покрытия. Это позволяет получить более плотную укладку зерен в материале. Положительное влияние на создание плотнейшей упаковки зерен оказывает полидисперсный состав использованного в работе образца нано-SiC.

Соединения титана, использованные для плакирования карбида кремния, — твердые тугоплавкие материалы. Высокая активность титана по отношению к SiC позволяет химически свя-

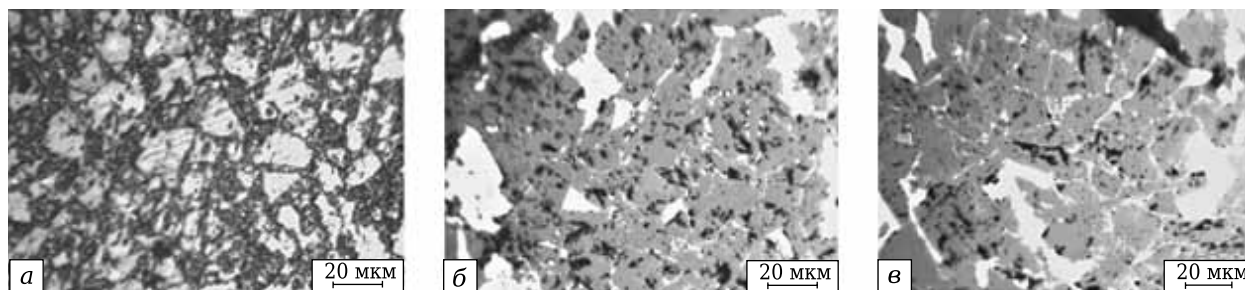


Рис. 7. Шлифы пластин спеченного зерна микропорошка SiC М 5, неплакированного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в): серое — фаза SiC; черное — пустоты (поры, дефекты зерен, трещины в пластинах)

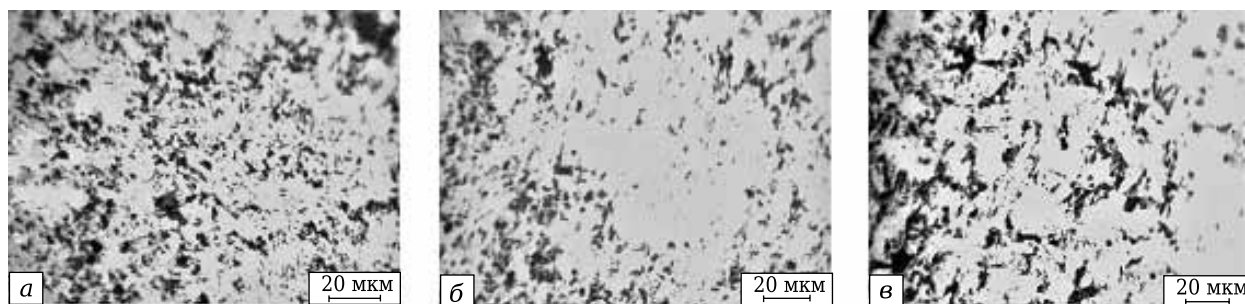


Рис. 8. Шлифы пластин спеченного материала из нанопорошка SiC, не плакированного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в): серое — фаза SiC, черное — пустоты (поры, дефекты зерен, трещины в пластинах)

зать зерна последнего за счет образования между ними промежуточных слоев из соединений титана. В результате образующаяся керамика обладает высокими плотностью, твердостью и износостойкостью. Износостойкость синтезированных композитов на основе nano-SiC в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала на основе микропорошка карбида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс спекания чистых (без покрытий) микро- и нанопорошков SiC в условиях сверхвысокого давления и изучено влияние нанесенных на эти порошки покрытий TiC-TiSi_2 , $\text{Ti-TiC-Ti}_5\text{Si}_3$ и TiN . Таким образом получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе SiC и исследованы их свойства.

Установлено, что спекание нанопорошка SiC в аппарате высокого давления осуществляется при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом материалы имеют лучшие физико-механические характеристики по сравнению с показателями материалов, полученных из микропорошков технического карбида кремния. Однако использование однофазных материалов для получения образцов поликристаллического SiC -материала не позволяет добиться его высоких технических показателей. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе карбида кремния является создание различных композиций SiC – плакирующий материал. Использован-

ный в данной работе подход — предварительное, перед спеканием, плакирование порошков различными неорганическими покрытиями — позволяет достаточно равномерно распределить наполнитель между зёрнами основной фазы SiC , а применение метода йодного транспорта, в свою очередь, позволяет плакировать как микро-, так и нанопорошки.

По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по возможному практическому применению полученных таким способом материалов. Исследуемые нанопорошки карбида кремния можно рекомендовать использовать для производства из них композиционных изделий повышенных плотности, микротвердости, износостойкости и прочности. При этом следует подчеркнуть, что перспективным направлением (помимо применения исследованных нами покрытий порошков SiC титаном и его соединениями) в продолжение настоящей работы является поиск других металлов, а также карбидов, нитридов, оксидов, интерметаллидов и других тугоплавких, твердых, антифрикционных, жаростойких соединений в качестве компонентов, плакирующих зерна порошков карбида кремния.

* * *

Авторы выражают глубокую благодарность создателям исследуемого нами нанопорошка SiC д. т. н. Г. В. Галевскому и д. т. н. В. В. Рудневой за предоставленную возможность поработать с их материалом.

Библиографический список

1. **Ragulya, A. V.** Consolidation of ceramic nanopowders / A. V. Ragulya // *Advances in Applied Ceramics*. — 2008. — Vol. 10, № 3. — P. 118–134.
2. **Korableva, N.** Consolidation of ceramic composite materials in the TiN-TiB_2 system / N. Korableva, V. Rumyantsev, N. Kovelonov [et al.] // *Euro PM2011 Congress Proceedings: Euro PM2011 Congress and Exhibition*. — Barcelona, 2011. — Vol. 1. — P. 183–188.
3. **Rumyantsev V.** Tool ceramics based on nanosized Si_3N_4 powders / V. Rumyantsev, A. Osmakov, N. Korableva [et al.] // *Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition PM2010*. — Florence, 2010. — Vol. 3. — P. 591–595.
4. Синтез сверхтвердых материалов. В 3 т. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев : Наукова думка, 1986. — 264 с.
5. **Шульженко, А. А.** Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1989. — 192 с.
6. **Шульженко, А. А.** Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1993. — 255 с.
7. **Руднева, В. В.** Физико-химическая аттестация наноразмерного порошка карбида кремния / В. В. Руднева

// *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 2006. — № 5. — С. 20–22.

8. **Руднева, В. В.** Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния : автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Новокузнецк, 2009. — 42 с.
9. **Руднева, В. В.** Исследование морфологии и размера частиц нанопорошков карбида кремния с использованием электронной микроскопии / В. В. Руднева, Г. В. Галевский, Е. К. Юркова // *Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. — 2009. — № 3. — С. 32–37.
10. **Гаршин А. П.** Абразивные материалы и инструменты. Технология производства / А. П. Гаршин, С. М. Федотова. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 1010 с.
11. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // *Физика и химия стекла*. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.
12. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // *Известия СПбГТИ*. — 2012. — Т. 16, № 42. — С. 24–28.
13. **Богданов, С. П.** Роль размера частиц графитоподобного нитрида бора при нуклеации кубического нитрида бора / С. П. Богданов // *Физика и химия стекла*. — 2008. — Т. 34, № 2. — С. 274–280. ■

Получено 15.07.14

© С. П. Богданов, А. П. Гаршин, Н. Ю. Корablёва, В. А. Пономаренко, 2015 г.