УДК 541.123.2:666.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-46-53

Ш.Ш. Шабанов, Г.Д. Кардашова

Технология, структура и упругие модули керамических материалов на основе карбида кремния

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; sh-shaban@yandex.ru

Разработана технология получения высокоплотной керамики на основе карбида кремния с добавками оксида бериллия составов (1–2 % мас.) с шагом 0,2. Плотность керамических материалов на основе карбида кремния достигала до 90 % от теор. плот. Керамика получена методом горячего прессования при температуре 2420 К, в среде азота, в течение 1 часа, при давлении прессования до 35 МПа, предварительно активированных механоактивацией порошков карбида кремния и оксида бериллия. Рентгеноструктурные исследования керамики SiC–BeO показали изменения параметра решетки SiC с добавлением оксида бериллия, минимальное значение которого наблюдалось для состава 1,4 % мас. BeO. Для составов больше 1,4 % мас. BeO наблюдался только гексоганальный политип 6Н. Размер зерна спеченных керамических материалов достигал 20 мкм. Определены упругие модули для горячепрессованных керамических материалов SiC–BeO. Установлено, что значения модуля Юнга керамических материалов SiC–BeO удовлетворительно ложатся на единую регрессионную кривую зависимости от пористости азотированных керамических карбидокремниевых материалов.

Ключевые слова: *керамика, карбид кремния, оксид бериллия, механохимическая активация, активирующие добавки, горячее прессование, структура, высокоплотная керамика, упругие модули, пористость.*

Разработана технология получения высокоплотной керамики на основе SiC–BeO составов (1–2 % мас. BeO) с шагом 0,2. Установлено, что плотность образцов керамики на основе карбида кремния достигала 90 % от теоретической плотности. Образцы керамики для исследований были получены методом горячего прессования при температуре 2420 К, в среде азота, при давлении прессования до 35 Мпа, в течение 1 часа, предварительно активированных механоактивацией порошков SiC и BeO. Как показали рентгеноструктурные исследования керамики SiC–BeO, с добавлением оксида бериллия меняется параметр решетки SiC, минимальное значение которого наблюдалось для состава 1,4 % мас. BeO. Для составов больше 1,4 % мас. BeO наблюдался только гексоганальный политип 6Н. Размер зерна спеченных керамических материалов достигал 20 мкм. Определены упругие модули для горячепрессованных керамических материалов SiC–BeO. Установлено, что значения модуля Юнга керамических материалов SiC–BeO удовлетворительно ложатся на единую регрессионную кривую зависимости от пористости азотированных керамических карбидокремниевых материалов.

Керамика на основе карбида кремния благодаря своим полезным свойствам является одним из наиболее перспективных материалов для различных отраслей машиностроения. Она обладает высокой механической прочностью, устойчивостью к окислению при высокой температуре, высокой термостойкостью и теплопроводностью. Одна-

ко реализация этих полезных свойств возможна при получении высокоплотных карбидокремниевых материалов. Одним из современных технологических приемов для получения высокоплотных керамических материалов на основе карбида кремния является горячее прессование [1–3].

При образовании карбида кремния за счёт перестройки sp -конфигураций электронных оболочек атомов Si и C возникают энергетически более стабильные sp^3 -состояния с прочными ковалентными межатомными связями. Благодаря этой кристаллохимической особенности карбид кремния плохо спекается в плотное тело, что существенно снижает прочность керамических материалов [4].

Поэтому для получения плотных и прочных керамических материалов из карбида кремния применяют тонкое измельчение и добавки. В качестве активирующих добавок используют бор, бериллий, алюминий и их соединения (AlN [5], BN , BBN , B_4C , BeO [6] и др.), а также оксидные связующие. Из литературы известно, что добавление небольших количеств BeO в SiC приводит к росту теплопроводности керамики SiC до металлического алюминия и увеличению удельного сопротивления [7, 8].

Керамика на основе SiC – BeO представляет интерес сочетанием электросопротивления с высокой теплопроводностью [7, 8]. Как показали исследования, при добавлении к карбиду кремния оксида бериллия в небольшом количестве ($\sim 2\%$ мас.) увеличивается теплопроводность до $270\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [7] и удельное сопротивление составляет $10^{13}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ [8].

Экспериментальная часть

Для синтеза керамики на основе SiC были отобраны две партии ЗАКовского порошка SiC , исходная дисперсность которых составляет 5 мкм и 20 мкм . Химический состав в % (по массе) зеленого SiC представлен в таблице 1.

Таблица 1

Карбид кремния	SiC	Si _{своб.}	C _{своб.}	Fe	Al	CaO	SiO ₂
Зеленый	98,7	0,59	0,03	0,11	0,06	0,01	—

В качестве активирующей добавки использовался порошок BeO . Частицы окиси бериллия, состоящие из кристаллов около 1 мкм , получены прокаливанием гидроокиси бериллия при конечной температуре $960\text{ }^\circ\text{C}$. Для перемолки порошков SiC применялась шаровая мельница, футерованная реакционно-спеченными плитами из SiC . В качестве мелющих тел использовались карборундовые шары, и после перемолки в инертной среде азота они подвергались дальнейшей обработке для очищения и уменьшения дисперсности. Для отбора более мелких фракций порошки SiC отстаивались в дистиллированной воде и затем центрифугировались. С целью удаления железа полученные мелкие фракции SiC промывали 20%-ным раствором HCl . Свободный углерод выжигался 20-часовой выдержкой на воздухе при $700\text{ }^\circ\text{C}$, и затем порошки обрабатывались плавиковой кислотой для удаления с поверхности частиц пленки SiO_2 . Готовые порошки были получены после промывки в дистиллированной воде, затем в спирте и прокаливания в среде Ar при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Проведен гранулометрический анализ порошка карбида кремния с исходной дисперсностью 5 мкм и 20 мкм , который показал, что получены порошки со средней дисперсностью $2,4\text{ мкм}$ и $13,6\text{ мкм}$ соответственно (рис. 1 а, б).

Затем к SiC дисперсностью 2,4 мкм добавляли порошок оксида бериллия в количестве (1–2) % вес. BeO. Первоначально смешивание проводили в шаровой мельнице, в которой мелющие тела и футеровка состояли из реакционно-спеченного SiC.

Рис. 1. Дифференциальное распределение отмытого порошка карбида кремния с исходной дисперсностью a – 20 мкм (а), b – 5 мкм после перемолки и центрифугирования

Затем продолжали перемешивание в вертикальный вибромельнице. Приготовленная таким образом шихта обладала хорошей сыпучестью и насыпной плотностью. Образцы керамики для исследований были получены методом горячего прессования при температуре 2420 К, в среде азота, при давлении прессования до 35 Мпа, в течение 1 часа. Чрезмерное увеличение температуры способствовало росту зерен, охрупчиванию материала и «прилипанию» (вжиганию) пресс-порошка в пуансоны графитовой пресс-матрицы, а следовательно, не приводило к увеличению плотности. Варьируя давлением, температурой и временем спекания, получили керамику на основе карбида кремния с мелкозернистой структурой. Плотность и пористость измерялась методом заполнения и гидростатического взвешивания.

Образцы готовили в виде шайб диаметром 10–40 мм, толщиной 3–8 мм, с различным содержанием основных компонентов: 1–2 % мас. BeO в SiC. Структура экспериментальных образцов изучалась на дифрактометре ДРОН-2,0 по интегральной интенсивности рентгеновского излучения CuK_α при ускоряющем напряжении 20 кВ. По измеренным значениям плотности и скоростей распространения продольной C_L и поперечной C_t ультразвуковых волн (УЗВ) рассчитаны модули упругости. Скорость распространения ультразвука измерена импульсным и резонансным методами. Импульсные измерения проведены с помощью акустического тестера [9] в режиме «На прохождение» на частоте 5 МГц при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Частоты собственных изгибных и радиальных колебаний дисков измерены по методике, изложенной в [10]. По этим частотам рассчитаны скорости C_L и C_t .

Результаты и обсуждение

Результаты исследования плотности карбидокремниевой керамики SiC–BeO, полученной в атмосфере N_2 методом горячего прессования, представлены в таблице 2. В отличие от работы [1], где получена теоретическая плотность $3,21 \text{ г/см}^3$, на наших образцах она достигала 90 % от теор. плот.

Плотность полученных горячепрессованных керамических материалов SiC–BeO

растёт с увеличением содержания добавки оксида бериллия от 2,77 г/см³ для состава 1 % BeO и до 2,98 г/см³ для состава 2 % BeO.

Исследование микроструктуры горячепрессованных керамических материалов SiC–BeO показало изменение параметра решетки «с» от состава. Установлено, что минимальное значение параметра «с» наблюдается для образцов состава 1,4–1,5 % мас. BeO (рис. 2).

Таблица 2

№	Мас. % BeO	Политип	ρ , г/см ³	П, %
1.	1	6H,15R	2,77	13,7
2.	1,2	6H,15R	2,78	13,4
3.	1,4	6H,15R	2,815	12,3
4.	1,5	6H	2,795	12,53
5.	1,6	6H	2,85	11,2
6.	1,8	6H	2,85	11,2
7.	2	6H	2,98	7,16

Рис. 2. Зависимость параметра решетки керамики SiC–BeO от содержания BeO

На рис. 3 представлен спектрометрический анализ дисперсии энергии керамики SiC–BeO состава (2 % мас. BeO). Анализ показал наличие фазы кремния, углерода, кислорода и отсутствие бериллия так же, как и в работе [6].

Микроструктура керамики SiC–BeO изучалась по сколам (без селективного травления) на микроскопе JSM-T300 (рис. 3). Как отмечено выше, из-за сложной спекаемости SiC процесс спекания необходимо активировать диффузионным легированием частиц порошка карбида кремния. По характеру микроструктуры спеченных образцов керамики можно судить об активировании процесса спекания.

Рис. 3. Спектрометрический анализ дисперсии энергии керамики SiC–BeO (2 % мас. BeO).

Из рис. 4 видно, что в присутствии оксида бериллия в процессе спекания значительно увеличивается площадь контактных связей на межчастичных границах и происходит сфероидизация пор. В то же время при спекании без активирующей примеси происходит незначительное срастание зерен. Результаты рентгенофазного анализа показали (табл. 2), что в условиях активированного спекания с добавкой оксида бериллия происходят политипные переходы $\beta \rightarrow \alpha$, а также $6H, 15R \rightarrow 6H$.

Структура спеченного SiC–BeO представляла керамику с закрытой пористостью и размером зерна ($\alpha \rightarrow \text{SiC}$) до 20 мкм. Как выяснилось, содержание оксида бериллия порядка (1,4–1,6 % мас.) является оптимальным для получения высокоплотной керамики на основе SiC–BeO с однородной мелкозернистой структурой. При увеличении содержания оксида бериллия до 5 % вес. усиливается процесс рекристаллизации зерен, что приводит к формированию неоднородной структуры.

Рис. 4. Микроструктура керамики SiC–BeO (2 % BeO). а – травление, б – скол

В таблице 3 и на рис. 5 представлены результаты измерений продольной и поперечной скоростей ультразвука и модулей упругости для керамических материалов SiC–BeO.

Таблица 3

№ п/п	C_1 м/с	C_t м/с	μ	E ГПа	M ГПа	G ГПа	Мас. % BeO
1	11,5276+110	7373+30	0,153	374	180	162	2
2	11,252+80	7229+30	0,148	345	163,35	150	1,8
3	10,909+90	7034+20	0,145	322	151,17	141	1,6
4	10,53295+80	7272+25	0,131	333	150,406	147	1,5
5	11,293+110	7293+50	0,143	342	153,664	150	1,4
6	10,874+110	7071+30	0,136	316	144,7	139	1,2
7	10,8987+150	7058+50	0,136	316	145,03	138	1
8	9,1966+90	6030+80	0,124	253	91,3	92	0

Рис. 5. Зависимость модуля Юнга керамики SiC-BeO от пористости:

□ – керамические материалы SiC-BeO, ■ – партия образцов азотированного карбида кремния

Доверительный интервал с вероятностью 0,95 содержит неучтенные систематические и случайные погрешности измерения времени распространения ультразвука в образце и длины образца. Исследование модулей упругости керамических материалов SiC-BeO показало, что основным фактором, влияющим на их упругие свойства, явля-

ется пористость. В работах [1, 6] получено значение модуля Юнга 513 ГПа в образцах теоретической плотности при комнатной температуре. В наших образцах, пористость которых изменяется от 7 до 13 %, небольшие добавки оксида бериллия (до 2 % мас. BeO) не оказывают сильного влияния на упругие свойства. На рис. 5 показано корреляционное поле модуля Юнга (Е) и пористости, полученное на нескольких партиях образцов карбидокремниевой керамики.

В результате проведенных исследований установлено, что концентрационная зависимость упругих свойств от содержания BeO явно не прослеживается. Для образцов SiC–BeO данные ложатся удовлетворительно на единую регрессионную кривую с незначительным положительным отклонением. Из этого можно сделать вывод, что наблюдается тенденция к увеличению модулей упругости матрицы SiC с добавлением оксида бериллия. Хорошая корреляция модулей упругости с пористостью позволяет использовать акустические измерения для экспресс-оценки пористости получаемой керамики на основе SiC. В то же время можно оценить упругие свойства матрицы керамики, зная пористость образца и его упругие свойства, и делать выводы о влиянии той или иной примеси на свойства керамики.

Заключение

В системе SiC–BeO методом горячего прессования получена высокоплотная керамика. Результаты рентгеноструктурных исследований керамики SiC–BeO выявили изменение параметра решетки от содержания оксида бериллия, а также указали на активационный характер спекания керамики SiC–BeO. Размер зерна в результате рекристаллизации увеличивался до 20 мкм. Установлено, что пористость является основным фактором влияния на упругие свойства керамики SiC–BeO.

Литература

1. *Eric W. Neuman, Gregory E. Hilmas, William G. Fahrenholtz*. Mechanical behavior of zirconium diboride–silicon carbide–boron carbide ceramics up to 2200 °C // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, Is. 2. – P. 463–476.
2. *Кардашова Г.Д.* Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Махачкала, 2004.
3. *Kwang-Young Lim, Young-Wook Kim, Kwang Joo Kim*. Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, Is. 7, part B. – P. 10577–10582.
4. *Матренин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
5. *Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Садыков С.А., Билалов Б.А., Агаларов А.Ш.* Состав, структура и диэлектрические свойства керамических материалов системы SiC–AlN // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 33–37.
6. *Safaraliev G.K., Shabanov S.S., Kardashova G.D., Akhmedov R.R., Al-Heyun F.G., Emirov S.N.* A reversible high-pressure second-order phase transition in silicon carbide ceramics SiC–BeO // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2016. – Т. 80, № 5. – С. 500–503.
7. *Nakano H., Watari K., Kinemuchi Y., Ishizaki K., Urabe K.* Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics // *Journal of European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24. – P. 3685–3690.

8. Takeda Y., Ogihara S., and Maeda K. Effect of additives on thermal conductivity and electrical resistivity of SiC ceramics // Journal of Ceramic Society of Japan. – 1988. – Vol. 95. – P. 860–863.

9. Пауук Е.Г., Атаев А.Ш. Универсальный прибор акустического контроля // ПТЭ. – 1984. – № 5. – С. 242.

10. Милосердин Ю.В., Баранов В.М. Высокотемпературные испытания реактивных материалов. – М.: Атомиздат, 1978. – С. 280.

Поступила в редакцию 5 июня 2018 г.

UDC 541.123.2:666.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-46-53

Technology, structure and elastic modules of ceramic materials based on silicon carbide

Sh.Sh. Shabanov, G.D. Kardashova

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; sh-shaban@yandex.ru

The article presents the technology for obtaining high-density ceramics based on silicon carbide with additions of beryllium oxide compositions (1–2 % by weight) in increments of 0,2. The density of ceramic materials based on silicon carbide reached up to 90 % of the theor. raft. Ceramics was obtained by hot pressing at a temperature of 2420 K, in a nitrogen medium, for 1 hour, at a pressing pressure of up to 35 MPa, previously activated by mechanoactivation of silicon carbide and beryllium oxide powders. X-ray diffraction studies of SiC–BeO ceramics showed changes in the lattice parameter of SiC with the addition of beryllium oxide, the minimum value of which was observed for a composition of 1,4 % by weight. BeO. For formulations greater than 1,4 % by weight BeO, only the hexagonal polytype 6H was observed. The grain size of the sintered ceramic materials reached up to 20 μm . Elastic modules for hot-pressed SiC–BeO ceramic materials have been determined. It is established that the values of Young's modulus of SiC–BeO ceramic materials satisfactorily fall on a single regression curve of the porosity of nitrided ceramic silicon carbide materials.

Keywords: *ceramics, mechanochemical activation, adjuvants, hot pressing, structure, high density ceramics, elastic modulus, porosity.*

Received 5 June, 2018