
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕХАНИКА. ДИАГНОСТИКА ИСПЫТАНИЯ

УДК 666.3; 666.3–135

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДОВ ЦИФРОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

© 2024 г. М. А. Марков¹, А. Г. Чекуряев^{1,2}, М. М. Сычев^{1,2},
И. Н. Кравченко^{3,*}, Д. А. Дюскина¹, А. Н. Николаев¹, А. Д. Быкова¹,
А. Н. Беляков¹, А. В. Смольянов⁴

¹НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Институт машиноведения имени А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарёва, Саранск, Россия

*e-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 02.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

В статье экспериментально установлено, что физико-механические характеристики реакционно-спеченных карбидокремниевых керамик являются напрямую чувствительными не только к параметрам дефектации структуры, но и к совокупности однородности распределения всех компонентов в объеме материала, что во многом определяют технологические параметры формования керамических порошков.

Ключевые слова: керамика, карбид кремния, реакционное спекание, силицирование, лакунарность, структура, цифровое материаловедение

DOI: 10.31857/S0235711924060112, **EDN:** NOPVET

На сегодняшний день широкое применение в промышленности находят конструкционные материалы на основе карбида кремния, обладающие высокой прочностью, износостойкостью и химической стойкостью при работе в условиях окислительных сред [1–7]. Для получения карбидокремниевых керамик с пониженной пористостью, помимо технологий горячего прессования, твердофазного и жидкофазного спекания, применяют метод реакционного спекания (силицирования), который зарекомендовал себя, в частности, при производстве узлов трения и жаропрочных изделий машиностроения [8–10].

Физико-механические характеристики карбидокремниевых материалов для конкретных или заданных целей эксплуатации можно повышать в широких пределах за счет регулирования технологических параметров синтеза (формование, спекание) и модификации структуры (формирование фазового и химического состава), что составляет определяющее преимущество [11]. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы, полученные различными методами формования, имеют сложную

многокомпонентную структуру, что определяет широкий спектр аналитических подходов к ее исследованию и оптимизации [12].

Целью статьи является экспериментальное обоснование влияния численной оценки структуры реакционно-спеченных карбидокремниевых материалов на их формируемые физико-механические характеристики, с применением перспективного аналитического подхода в цифровом материаловедении.

Материалы и методы исследований. Для изготовления образцов литьих и прессованных керамик перемешиванием в барабанном смесителе подготовлена механическая смесь чистых порошков карбида кремния: SiC M40, средний размер частиц 40–50 мкм, 70% мас., SiC M5, средний размер частиц 3–5 мкм, 30% мас. (рис. 1а).

Механическую смесь порошков подвергали плакированию углеродом в количестве 5–20% мас. сверх массы шихты. Для равномерного распределения источника углерода (технической сажи П-803) плакирование осуществляли в чашевом вибрационном истирателе. Изменения фазового состава порошков вследствие нагрева при истирании не зафиксировано (рис. 1б).

Прессованные керамики получены из композиционных порошков на одноосном гидравлическом прессе под давлением порядка 100 МПа, с введением 2% мас. пластификатора — водного раствора полиэтиленгликоля.

Литые керамики получены методом горячего шликерного литья под давлением порядка 6 бар в металлические разборные формы. Для получения термопластичного шлиker'a в композиционный порошок добавляли парафиново-восковой пластификатор в количестве 15–17% мас., что обеспечивало литьевые свойства суспензии при температуре 70–75 °С.

Для проведения процесса реакционного спекания высушенные керамические заготовки после удаления пластификатора обсыпалась кусковым высокочистым кремнием (70% мас. от массы керамической заготовки) и подвергалась спеканию в вакууме при температуре 1550 °С в течение 15 минут. После спекания керамические образцы проходили пескоструйную обработку для удаления с поверхности изделий избытка кремния.

Плотность керамик определяли методом гидростатического взвешивания. Пористость измеряли на оптическом микроскопе Meiji Techno IM 7200 с помощью компьютерного анализатора изображения «ВидеоТесТ-3.0». Модуль упругости определяли на установке Звук-130. Прочность при трехточечном изгибе измеряли

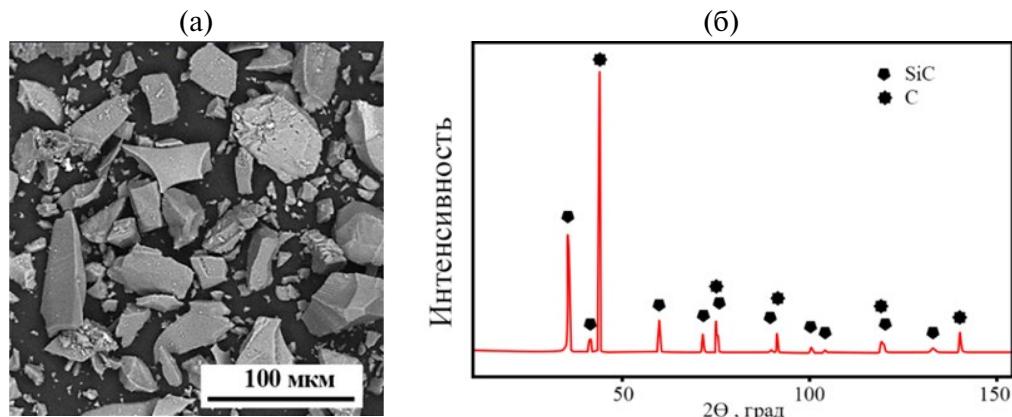


Рис. 1. Пример механической обработки высокотвердого реакционно-спеченного карбида кремния:
 (а) – общий вид механической смеси карбидокремниевых порошков; (б) – рентгенограмма композиционного порошка, плакированного технической сажей; (в) – литьй материал с выделенными частицами первичного карбида кремния.

на установке ShimadzuAG-300kNX. Фазовый состав изучали на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Микроструктуру и элементный состав образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 [13, 14].

Результаты исследований. Следует выделить основные преимущества метода реакционного спекания, применительно к синтезу керамических карбидокремневых материалов для изделий конструкционного назначения [15, 16]: 1) сохранение высоких прочностных характеристик, при существенном понижении температуры спекания, что определяет экономическую альтернативу технологии, по сравнению с такими распространенными методами синтеза, как жидкофазное и твердофазное спекание; 2) наличие минимальной усадки, достигающей значений не более 1% об., что позволяет говорить о фактически безусадочной технологии; 3) возможность применения различных типов компактирования исходных порошковых материалов (прессование, литье, аддитивное построение), что определяется высокой относительной плотностью синтезируемой керамики, достигающей значений более 99%.

Применение метода горячего шликерного литья карбидокремневых порошков на органической связке под давлением в разъемные аддитивные формы с последующим реакционным спеканием (силицированием) позволяет формировать изделия сложной геометрии, например, центробежные или втулочные изделия с резьбой (рис. 2). В свою очередь, получение сложнопрофильного изделия прессованием исходных порошков на двухосном прессе на практике затруднительно, из-за неравномерности распределения давления. Как правило, прессованные высокотвердые керамики формуются и спекаются в виде прямоугольных или круглых заготовок с последующей механической обработкой алмазным инструментом.



Рис. 2. Макет изделия сложной геометрии с резьбой.

Реакционно-спеченный карбид кремния вне зависимости от способа компактирования шихты представляет собой матрицу, состоящую из зерен исходного или первичного карбида кремния SiC^I , которые фактически скреплены связующим наполнителем — зернами вторичного карбида кремния SiC^{II} , образующимися по реакции (1) вследствие пропитки жидким кремнием заготовки, содержащей в своем объеме углеродный компонент



На рис. 3 показана характерная каркасная структура на примере прессованной керамики.

Структурные характеристики прессованных и литых керамик имеют существенные визуальные отличия. Однако следует отметить, что в доступных современных литературных источниках сравнение технологий строится преимущественно на анализе прочностных свойств, определяемых на стандартных образцах [17].

Предложенный численный анализ структуры реакционно-спеченных карбидо-кремниевых керамик имеет корреляцию с определяемыми физико-механическими характеристиками, что позволяет говорить о перспективах использования новых описательных подходов в цифровом материаловедении к возможностям модернизации технологии керамических материалов с регулируемым или задаваемым комплексом свойств.

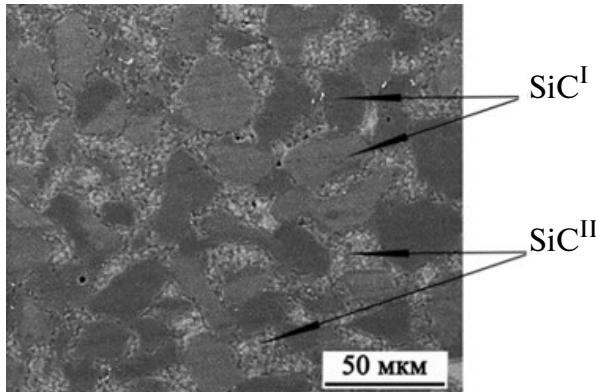


Рис. 3. Характерная структура прессованного реакционно-спеченного карбида кремния, с введением технической сажи 15% мас. при малой фокусировке.

В качестве критерия структурного анализа выбрана характеристика лакунарности или однородности распределения объектов (частиц) в пространстве. Анализ осуществлялся обработкой графического изображения фрагмента типовой структуры поперечного сечения изучаемого материала, полученной посредством электронной микроскопии с высоким разрешением.

В работах [18–20] экспериментально показано, что чем ниже значение лакунарности, тем более однородно распределены частицы по площади фрагмента анализируемого изображения. Для расчета исследуемое пространство разбивают на квадратные ячейки и высчитывают их массы.

Массой ячейки является число центров масс анализируемых частиц, попавших в эту ячейку. После подсчета возможно получить среднее значение массы ячейки (среднее число центров масс частиц в ячейке) и их стандартное квадратичное отклонение. Отношение стандартного квадратичного отклонения к средней массе ячейки, возвведенное в квадрат, представляет собой значение лакунарности

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2, \quad (2)$$

где σ , μ — стандартное отклонение и среднее значение количества центров масс частиц наполнителя в сегментах соответственно.

Снижение величины параметра (2) соответствует уменьшению доли не заполненных вализуемых частицами областей и, соответственно, повышению равномерности заполнения ими пространства.

Параметр лакунарности можно посчитать при разных размерах ячеек, таким образом можно выявить зависимость данного параметра от масштаба изучения (размера ячейки) и оценить масштабную инвариантность распределения частиц в изучаемой области.

Расчетные данные параметра лакунарности первичных зерен карбида кремния показали, что однородность их распределения, как матричного компонента, в прессованной реакционно-спеченной керамике значительно выше (в 3.4 раза) по сравне-

нию с литым материалом, в условиях сравнения при изготовлении керамики из аналогичных шихтовых смесей (с введением 15% мас. технической сажи).

Результаты расчета лакунарности по зернам первичного карбида кремния можно наблюдать на графике (рис. 4). Расчет был проведен по серии фотографий структур с различной фокусировкой от 50 мкм (приближение) до 200 мкм (отдаление). Из данных следует, чем меньше фокусировка изображений, тем большее количество анализируемых частиц участвует в расчете, следовательно, уменьшение масштаба изображения приводит к более выраженной разнице значений лакунарности по зернам первичного карбида кремния для двух сравниваемых технологий, что наглядно подтверждает чувствительность применяемого метода к анализируемому структурному объекту.

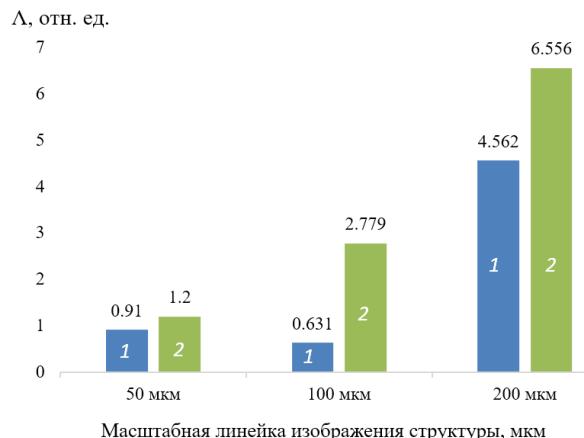


Рис. 4. Сравнение параметра лакунарности прессованных 1 и литых 2 керамик на основе реакционно-спеченного карбида кремния по первичным зернам, с введением технической сажи 15% мас.

В табл. 1 приводятся физико-механические характеристики реакционно-спеченных керамик на основе карбида кремния, с введением технической сажи 15% мас., применительно к сравниваемым технологиям. Видно, что прочностные характеристики литых керамик ниже, чем прессованных. Однако связать падение прочности с пористостью материалов (что характерно для твердофазного спекания) не представляется возможным, данный параметр не превышает значения 0.1% об. Это связано с тем, что механизм реакционного спекания обусловлен заполнением порового пространства продуктами химического взаимодействия углерода с жидким кремнием, при этом в порах может присутствовать как основной компонент — вторичный карбид кремния, так и побочный — твердый раствор типа C/SiC, и избыток кристаллизовавшегося кремния, что, по-видимому, может быть связано с размером отдельных пор, концентрацией углеродного компонента и скоростью прохождения химической реакции (силицирования).

Таблица 1. Физико-механические характеристики керамик на основе реакционно-спеченного карбида кремния, с введением технической сажи 15% мас.

Технологический метод/ свойства керамик	$\rho \pm 0.2$, $\text{г}/\text{см}^3$	$\Pi \pm 0.1$, %	$E_{\text{упр}} \pm 20$, ГПа	$\sigma_{\text{изг}} \pm 20$, МПа
Литье	3.05	1.0	350	310
Прессование	3.10	1.0	380	380

Известно [8, 15], что зарождение зерен вторичного карбида кремния и их дальнейший рост осуществляется на площади поверхности первичных зерен, содержащих углерод, который преимущественно плакируется на твердые частицы при перемешивании и формировании композиционного порошка. Прочность керамики определяется матрицей из зерен первичного карбида кремния. Следовательно, при однородном их распределении объем спекаемого материала характеризуется отсутствием избыточных областей или «островковых зон» связующего наполнителя, что очевидным образом может негативно влиять на характеристики изгибной прочности и модуль упругости (рис. 5). Отметим, что можно поставить знак равенства между прочностными свойствами на изгиб и растяжение для керамических материалов, исходя из их структурных параметров ориентации зерен.

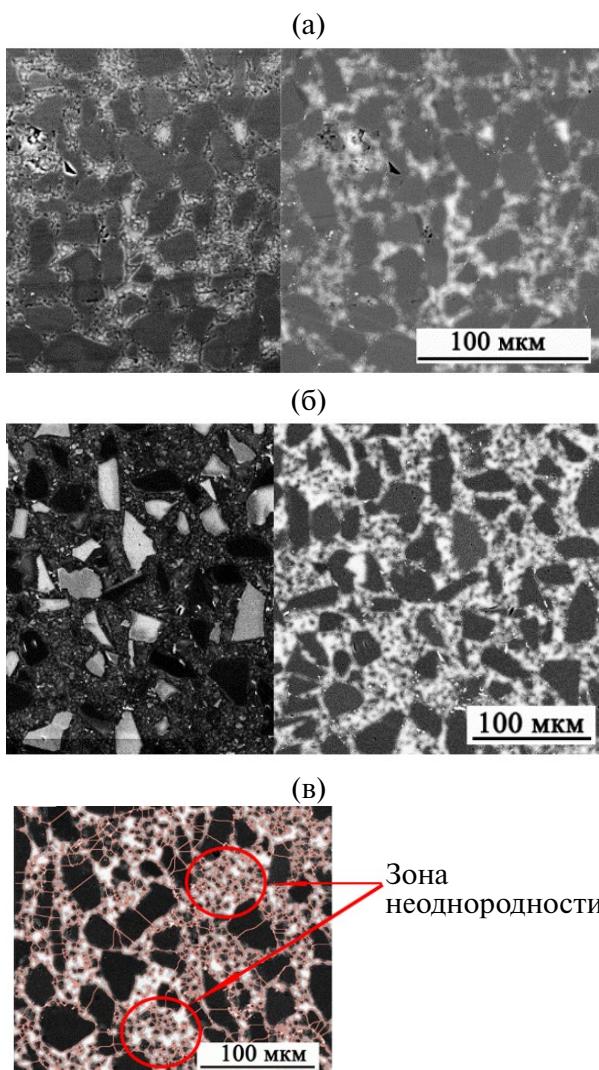


Рис. 5. Характерная структура прессованных и литых керамик на основе реакционно-спеченного карбида кремния, с введением технической сажи 15% мас.: (а) — прессованный материал; (б) —литой материал; (в) —литой материал с выделенными частицами первичного карбида кремния.

Другим фактором, влияющим на прочность синтезируемой керамики, может являться наличие остаточного кремния в объеме, как наиболее хрупкой фазы. Результаты энергодисперсионного анализа структуры показывают, что наличие металлического кремния определяется точечными зонами с наиболее засветленными участками (рис. 6а).

Для литых керамик характерна повышенная концентрация включений кремния (в 1.5 раза) по сравнению с прессованными материалами, исходя из ручного расчета отношения суммарной площади засветленных участков к площади анализируемой поверхности на серии фотографий структур.

Данный параметр также имеет высокую сходимость как с плотностью материалов, так и с рассчитываемым параметром лакунарности по кремниевой составляющей, что продемонстрировано зависимостью на графике (рис. 6б). На наш взгляд этот интересный факт вызван тем обстоятельством, что в прессованной керамике кристаллизовавшийся в меньших количествах кремний заполняет отдельные структурные области, формируя неоднородное распределение. В то время, как в литых керамиках многочисленные точечные вкрапления кремния наблюдаются более часто, что приводит к более равномерному заполнению. С учетом того, что такие зоны являются концентраторами напряжений, прочность литых керамик понижается.

Далее рассмотрим изменение прочности литой керамики в зависимости от содержания углерода в отформованной заготовке. Чем выше содержание углерода, как источника химической реакции, тем больше содержание вторичного карбида

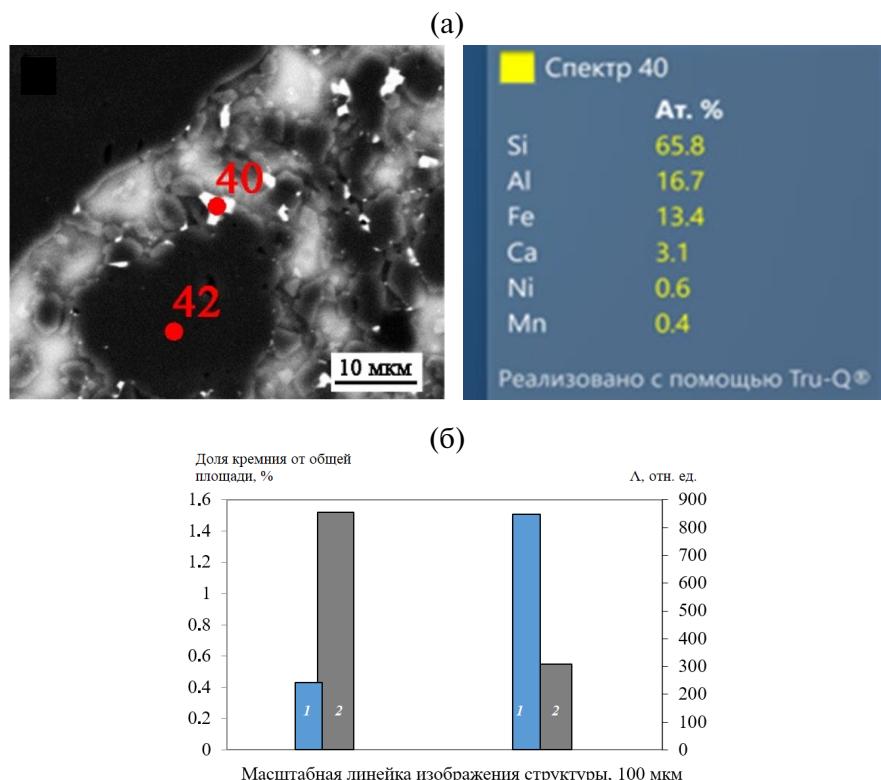


Рис. 6. Сравнение параметра лакунарности прессованных 1 и литых 2 керамик на основе реакционно-спеченного карбида кремния по кремниевым включениям с введением технической сажи 15% мас.:
 (а)—включения кремния, участок структуры литой керамики;
 (б) — зависимости распределения кремния.

кремния в спеченном керамическом материале, что приводит к прочному сцеплению каркаса. Повышение содержания углерода обеспечивает высокую удельную реакционную поверхность по границам зерен первичного карбида кремния. Равномерный рост вторичного карбида кремния во всех направлениях обеспечивает повышение однородности распределения первичного карбида кремния в спеченном материале, что подтверждается расчетными значениями лакунарности. Экспериментально определено (рис. 7), что функции изменения лакунарности по зернам первичного карбида кремния и модуля упругости в литых керамиках описываются близкими уравнениями, что обеспечивает более высокий уровень взаимосвязи «структура–свойство (прочность)» в соответствии с концепцией классического материаловедения.

Таким образом, можно сделать обобщающий вывод, что физико-механические характеристики реакционно-спеченных карбидокремниевых керамик являются на прямую чувствительными не только к параметрам дефектации структуры, но и к совокупности однородности распределения всех компонентов в объеме материала, что, во многом, определяет способ компактирования (технология прессования или литья). В свою очередь, численные параметры лакунарности позволяют оценивать однородность структуры материала в прямой связи с варьированием технологических режимов синтеза керамик (обоснование дисперсности порошков, создание композиционных порошков, качество перемешивания шихты, варьирование типа и содержания временных технологических связок, усилие формования).

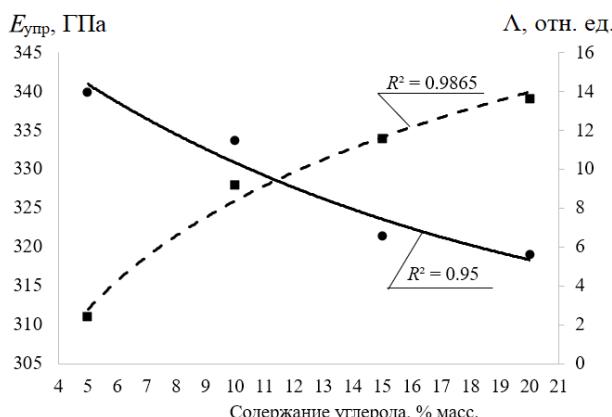


Рис. 7. Зависимость изменения лакунарности по зернам первичного карбида кремния и модуля упругости керамик от варьирования исходного содержания углерода.

Выводы. 1. Установлена взаимосвязь расчетного параметра лакунарности по первичным зернам и кремниевым включениям для литых и прессованных керамик на основе реакционно-спеченного карбида кремния с их физико-механическими характеристиками. 2. Экспериментально определено, что функции изменения лакунарности по зернам первичного карбида кремния и модуля упругости в литых керамиках на основе реакционно-спеченного карбида кремния с различным введением углерода в диапазоне 5–20% мас. имеют высокий критерий сходимости. 3. Экспериментально установлено, что численные параметры структуры с применением подходов цифрового материаловедения позволяют оценивать однородность структуры реакционно-спеченных карбидокремниевых керамик в прямой связи с варьированием технологических режимов синтеза.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30019. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей».

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silicon carbide: recent major advances. Advanced Texts in Physics / Eds. W. J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl. Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media. 2003. 899 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-18870-1>
2. Saddow S. E., Agarwal A. K. Advances in silicon carbide processing and applications. Norwood, Massachusetts: Artech House, 2005. 212 p.
3. Агеев О. А., Беляев А. Е., Болтовец Н. С. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение: «HTK Институт монокристаллов», Институт сцинтилляционных материалов / Под общ. ред. А. Е. Беляева, Р. В. Конаковой. Харьков: ИСМА, 2010. 530 с.
4. Perevislov S. N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass and Ceramics. 2013. V. 70 (7–8). P. 265.
<https://doi.org/10.1007/s10717-013-9557-y>
5. Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Lysenkov A. S. Silicon carbide liquid-phase sintering with various activating agents // Refractories and Industrial Ceramics. 2019. V. 59. P. 522.
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00265-6>
6. Perevislov S. N., Afanaseva L. E., Baklanova N. I. Mechanical properties of SiC-fiber-reinforced reaction-bonded silicon carbide // Inorganic Materials. 2020. V. 56 (4). P. 425.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520040123>
7. Гаршин А. П., Шумячев В. М., Пушкирев О. И. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2020. 182 с.
8. Shikunov S. L., Kurlov V. N. Preparation of composite materials based on silicon carbide // J. Tech. Phys. 2017 V. 87 (12). P. 1871.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2017.12.45212.2291>
9. Carter D. H. et al. SiC-MoSi2 Composites // A Collection of Papers Presented at the 13th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings.— Hoboken, N.Y., USA: John Wiley & Sons, Inc., 1989. C. 1121.
10. He Z. et al. Formation mechanism and oxidation behavior of MoSi2–SiC protective coating prepared by chemical vapor infiltration/reaction // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. T. 23. № 7. C. 2100.
11. Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA. Enceram: Menith Wood. UK, Worcester, 2011. 331 p.
12. Lysenkov A. S., Kim K. A., Titov D. D., Frolova M. G., Kargin Y. F., Petrakova N. V., Melnikova I. S. Composite material Si3N4/SiC with calcium aluminate additive // J. of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2018. V. 1134. № 1. P. 012036.
13. Переислов С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // Новые огнеупоры. 2019. № 3. С. 49.
14. Чайникова А. С., Сорокин О. Ю., Кузнецов Б. Ю. и др. Исследование образцов из реакционно-спеченного карбида кремния визуально-оптическим и радиографическим методами неразрушающего контроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. № 88 (6). С. 46.
15. Dyachkova L. N., Zvonarev E. V., Shelekhina V. M., Isupov M. A. On the issue of obtaining silicon carbide materials by reaction sintering // Inzh.-Fiz. Zh. 1997. V. 70 (2). P. 260.
16. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. P. 1107.

17. *Markov M. A., Vikhman S. N., Belyakov A. N. et al.* High-temperature bending tests of reaction-sintered silicon carbide-based ceramic materials // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. V. 96 (1). P. 16.
<https://doi.org/10.1134/S1070427223010032>
18. *Новиков Д. В.* Самоорганизация кластеров фаз в однородно неупорядоченных полимерных композиционных материалах // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 9. С. 1829.
19. *Козлов Г. В., Долбин И. В., Койфман О. И.* Фрактальная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями нанонаполнителя // Доклады Академии наук. 2019. Т. 486. № 1. С. 39.
20. *Чекуряев А. Г., Сычев М. М., Мякин С. В.* Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы BaTiO₃-фуллеренол-ЦЭПС // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 6. С. 740.