
**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ,
ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 666.3.017

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО КОМПОНЕНТА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ**

© 2024 г. Д. А. Дюскина¹, М. А. Марков¹, И. Н. Кравченко^{2, *},
А. Д. Каштанов¹, А. Д. Быкова¹, А. Г. Чекуряев¹

¹НИИ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

В статье представлены теоретические расчеты содержания остаточного кремния в структуре реакционно-спеченного карбида кремния. Экспериментально установлена зависимость предела прочности на изгиб от исходного содержания углерода. Определены рациональный фракционный состав и количество углеродной составляющей для получения карбидокремниевой керамики максимальной повышенной прочности.

Ключевые слова: карбид кремния, микроструктура образцов, прочность керамического материала, реакционное спекание, силицирование

DOI: 10.31857/S0235711924020033, **EDN:** QWLDAW

В настоящее время наиболее часто керамику на основе карбида кремния получают методом реакционного спекания (силицирования) [1–4]. Это связано с тем, что этот способ имеет ряд преимуществ: простота технологии, высокая производительность, возможность получения сложнопрофильных изделий, характеризующихся достаточно высокими физико-механическими свойствами и практически нулевой усадкой.

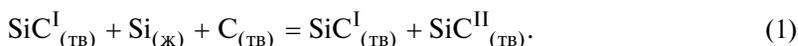
В процессе реакционного спекания заранее введенный в заготовки углерод взаимодействует с жидким кремнием с образованием вторичного карбида кремния, а оставшийся непрореагировавший кремний заполняет поры заготовки [5–7]. При этом имеющийся в конечном изделии несвязанный кремний и/или углерод негативно влияет на физико-механические свойства спеченного карбида кремния [8–10]. Таким образом, для получения материалов с максимальными физико-механическими характеристиками необходимо более точно подбирать количество вводимых в заготовку углерода и кремния для наибольшего заполнения пор вторичным карбидом кремния и минимизации количества остаточного кремния и/или углерода.

Цель исследования заключается в экспериментальном определении количества вводимой углеродной составляющей для получения реакционно-спеченного карбида кремния с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Материалы и методы исследований. Исходные смеси порошков карбида кремния различных фракций перемешивали с техническим углеродом в барабанном смесителе в течение 5 ч. Составы исследуемых порошковых смесей представлены

в табл. 1. Методом холодного одноосного прессования формовали образцы для механических испытаний размером $5 \times 5 \times 45$ мм. В качестве пластификатора использовали 2%-ный водный раствор полиэтиленгликоля.

Полученные прессованные заготовки образцов обсыпали кремнием (в количестве 70% от массы заготовки) и спекали (силицировали) в вакууме при температуре 1500°C в течение 10 мин. В процессе спекания расплавленный кремний вступает в реакцию с углеродом с образованием вторичного SiC^{II} [11]:



Полученные спеченные керамические образцы подвергали пескоструйной обработке для удаления излишков кремния с поверхности образцов. Измерение прочности при трехточечном изгибе проводили на универсальной испытательной машине ShimadzuAG-300kNX в соответствии с требованиями ГОСТ 24409–80. Фазовый состав спеченных образцов определяли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Для расшифровки дифрактограмм использовали базы данных COD и PDF-2 [12, 13]. Для изучения микроструктуры спеченных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 [14, 15].

Результаты исследований и их анализ. Рассмотрим чувствительность прочностных характеристик карбидокремниевой керамики, полученной из смеси керамических порошков экспериментальной (оптимальной по свойствам) выборки крупной/мелкой фракции, в зависимости от исходного содержания технического углерода в прессованной заготовке. Для этого следует обратиться к классическим научным работам Г.Г. Гнезина и Д.Д. Несмелова [16, 17], в которых предложен расчетный подход к определению оптимальной пористости и кажущейся плотности пористой заготовки, содержащей карбид кремния и углерод. В частности, исходя из стехиометрических соотношений компонентов, участвующих в образовании вторичного карбида кремния, а также данных о молекулярной массе карбида кремния и атомной массе углерода, предложено выражение для определения кажущейся плотности прессованной заготовки:

$$\rho = \frac{3.21}{1 + 2.33x_c}, \quad (2)$$

где ρ – кажущаяся плотность пористой заготовки, $\text{кг}/\text{см}^3$; x_c – содержание углерода в заготовке, выраженное в массовых долях.

Таблица 1. Исходные соотношения порошковых компонентов

Номер состава	Содержание карбида кремния, мас. %		Технический углерод, мас. %
	«Крупная» фракция (35–45 мкм)	«Мелкая» фракция (3–7 мкм)	
1	50	50	15
2	60	40	15
3	70	30	15
4	80	20	15
5	90	10	15
6	100	0	15

Расчетным способом можно определить, что при введении 15 мас.% технического углерода кажущаяся плотность составляет 2.38 г/см^3 . Соответственно, для полной реакции взаимодействия углерода с жидким кремнием пористость прессованной заготовки прогнозируемо должна составлять 26%. Однако в реальных условиях плотность прессовок составов № 1–6 (табл. 1) при давлении 100 МПа достигает значений $2.18\text{--}2.22 \text{ г/см}^3$, что соответствует пористости порядка 30–32%. Предположим, что в избыточном поровом пространстве сохраняется наличие свободного кремния (не связанного с углеродом во вторичный карбид кремния) после проведения реакционного спекания. Расчетный анализ показывает, что для исследуемой выборки прессованных заготовок с учетом заполнения остаточных пор кремнием наблюдается корреляция с физико-механическими свойствами спеченного керамического материала (рис. 1). При этом чем больше кремния в керамике, тем ниже ее прочность [18–20].

Однако полученный результат по определению содержания кремния применим только при условии формирования в материале двухфазной системы, без учета возможного наличия пористости и граничных фаз твердых растворов, влияющих на изменение плотности, что делает расчетную характеристику условной. На рис. 2 и 3 показана характерная структура карбидокремниевого материала с включениями кремния.

Следует отметить, что определение непосредственно твердого раствора SiC_x методом рентгенофазового анализа не представляется возможным. Однако на межфазных границах с применением электронной микроскопии можно наблюдать характерные зоны фазы кремния с небольшим содержанием углерода.

На основании анализа полученных результатов исследований можно предположить, что чем выше содержание углерода в прессованной заготовке, тем больше содержание вторичного карбида кремния в спеченном керамическом материале.

Результаты анализа уравнения кажущейся плотности (2) показывают следующее: 1) при введении 5% мас. углерода теоретически примерно 10% порового пространства заготовки заполняется SiC^{II} , плотность прессованной заготовки может достигать 2.75 г/см^3 , при формировании SiC^{II} в материале сохраняется остаточная пористость, что приводит к небольшому содержанию остаточного кремния. Плотность керамики достигает 3.10 г/см^3 ; 2) при введении 15% мас. углерода ~26%

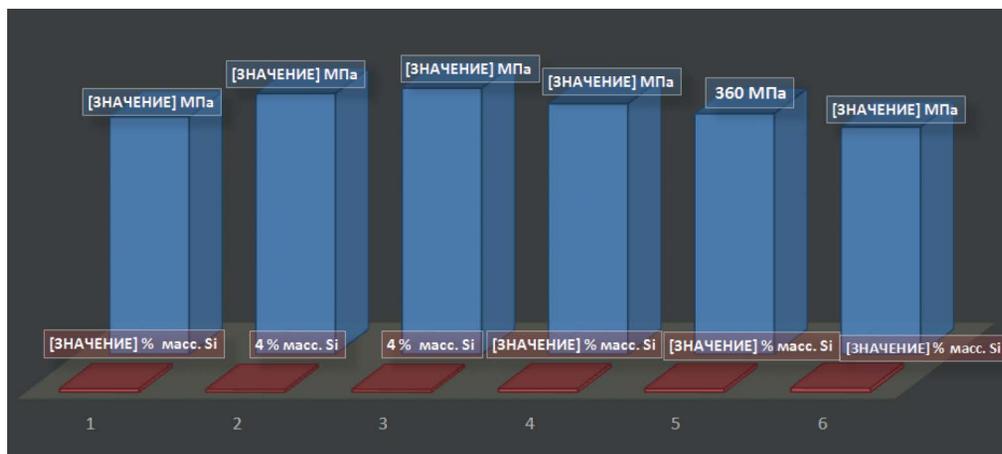


Рис. 1. Зависимость изменения предела прочности при изгибе от расчетного содержания кремния в керамических материалах, полученных из смеси керамических порошков (составы 1–6).

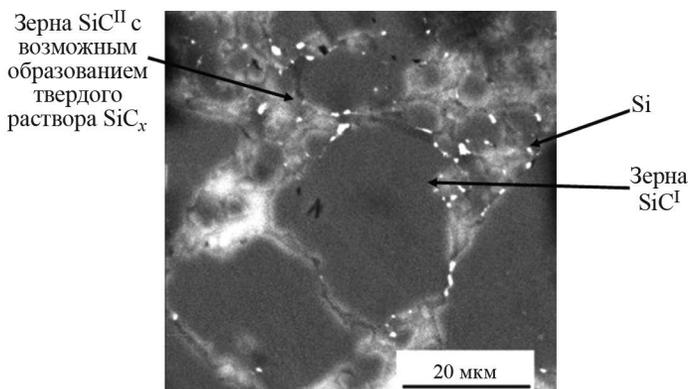


Рис. 2. Характерная структура силицированного карбида кремния (исходное содержание технического углерода 15% мас.) (табл. 1, состав 3).

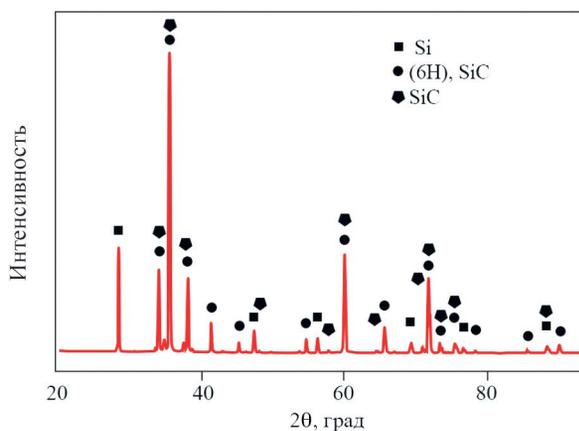


Рис. 3. Диффрактограмма реакционно-спеченного карбида кремния (табл. 1, состав 3).

порового пространства заготовки заполняется SiC^{II} , плотность прессованной заготовки может достигать 2.22 г/см^3 , при формировании SiC^{II} в материале сохраняется остаточная пористость и незначительное количество кремния. Плотность керамики достигает 3.11 г/см^3 ; 3) при введении 20% мас. углерода избыточная пористость в прессованной заготовке отсутствует, в результате чего в материале может присутствовать остаточный углерод, который уменьшает механические свойства керамического материала.

Керамический материал после спекания можно рассматривать как каркас, состоящий из зерен SiC^{I} , скрепленный за счет реакционно-диффузионного механизма «связующим наполнителем» – зернами SiC^{II} [21–23].

Применяя метод отражения обратных электронов [23], получена микроструктура карбидокремниевой керамики (рис. 4).

На рис. 5 показано изменение предела прочности при изгибе керамики от исходного содержания углерода.

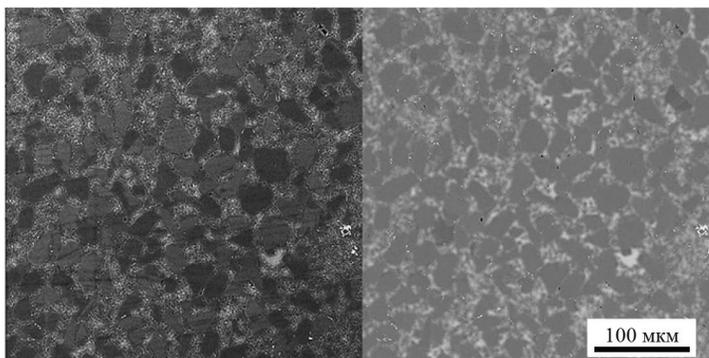


Рис. 4. Характерная микроструктура керамического карбидокремниевое материала (введение 15 мас.% исходного углерода).

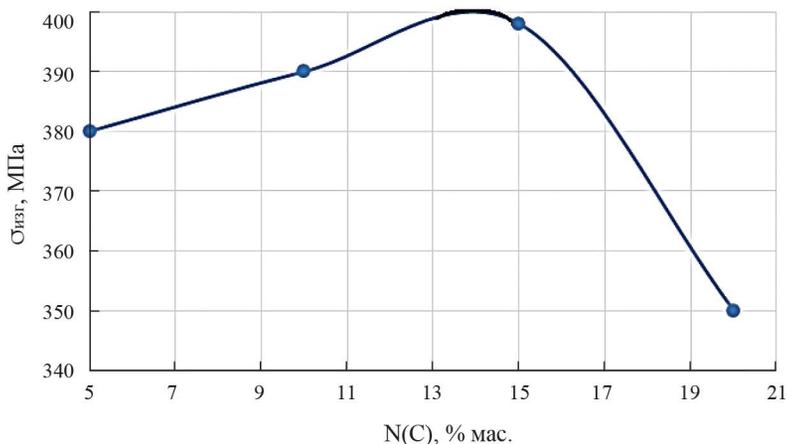


Рис. 5. Зависимость прочности при изгибе керамики от исходного содержания углерода в прессованной заготовке.

При увеличении содержания углерода в прессованной заготовке прочность керамического материала незначительно повышается. Однако при введении избытка углерода (более 15 мас.%) прочность спеченного материала уменьшается.

Выводы. 1. Проведены расчеты по определению количества остаточного кремния в реакционно-спеченном карбиде кремния в зависимости от пористости прессованной заготовки. При этом наименьшим количеством остаточного кремния (4 мас.%) с наилучшими физико-механическими свойствами (прочность на изгиб 398 ± 10 МПа) характеризуется образец состава 70/30 мас.% крупной/мелкой фракции. 2. Экспериментально установлено, что при увеличении количества вводимого исходного углерода предел прочности при изгибе повышается до определенного максимума (398 ± 10 МПа) при содержании углерода 15 мас.%, после чего наблюдается снижение прочностных характеристик карбидокремниевой керамики. 3. Определен оптимальный состав порошка, позволяющий получать плотную керамику с высокими прочностными характеристиками: 70 мас.% крупной (35–45 мкм) фракции, 30 мас.% мелкой (3–7 мкм) и 15 мас.% технического углерода.

Финансирование. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-30019.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаршин А. П., Чулкин С. Г.* Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2006. 84 с.
2. *Параносенков В. П., Чикина А. А., Андреев М. А.* Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 37.
3. *Буцык О. В., Хабас Т. А., Качаев А. А. и др.* Керамические материалы на основе карбидов кремния и бора // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 7-2. С. 182.
4. *Гаршин А. П., Шумячер В. М., Пушкарев О. И.* Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2023. 182 с.
5. *Житнюк С. В.* Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния (обзор // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). С. 79.
6. *Житнюк С. В., Сорокин О. Ю., Журавлева П. Л.* Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). С. 50.
7. *Perevislov S. N., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D.* Effect of SiC Dispersed Composition on Physical and Mechanical Properties of Reaction-Sintered Silicon Carbide // Refractories and Industrial Ceramics. 2020. V. 61. № 2. P. 211.
8. *Гаршин А. П., Шумячер В. М., Пушкарев О. И.* Керамический композиционный материал на основе карбида кремния и корунда с корундовой матрицей // Новые огнеупоры. 2014. № (1). С. 31.
9. *Перевислов С. Н., Афанасьева Л. Е., Бакланова Н. И.* Механические свойства реакционно-спеченного карбида кремния, армированного карбидокремниевыми волокнами // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 4. С. 446.
10. *Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Markov M. A. et al.* The Influence of Dispersed Composition of SiC on the Physico-Mechanical Properties of Reactive-Sintered Silicon Carbide // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2020. V. 49. № 6. P. 511.
11. *Беляков А. Н., Марков М. А., Кравченко И. Н. и др.* Исследование структурных и физико-механических свойств реакционно-спеченных керамик на основе карбида кремния // Технология металлов. 2023. № 10. С. 2.
12. *Gates-Rector S., Blanton T.* The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database // Powder Diffraction. 2019. № 34 (4). P. 1.
13. *Бурова Е. М.* База кристаллографических данных COD // Электронный научный журнал. 2021. № 9 (47). С. 14.
14. *Перевислов С. Н.* Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // Новые огнеупоры. 2019. № 3. С. 49.
15. *Чайникова А. С., Сорокин О. Ю., Кузнецов Б. Ю. и др.* Исследование образцов из реакционно-спеченного карбида кремния визуальнo-оптическим и радиографическим методами неразрушающего контроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. № 88 (6). С. 46.
16. *Гнесин Г. Г., Осипова И. И., Ронталь Г. Д. и др.* Керамические инструментальные материалы. Киев: Техника, 1991. 390 с.
17. *Nesmelov D. D., Perevislov S. N.* Reaction Sintered Materials Based on Boron Carbide and Silicon Carbide // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 9–10. P. 313.
18. *Sangsuwan P., Orejas J. A., Gatica J. E. et al.* Reaction-Bonded Silicon Carbide by Reactive Infiltration // Industrial & engineering chemistry research. 2001. V. 40. № 23. P. 5191.

19. *Wang Y.-X., Tan Sh.-H., Jiang D.-L.* The Fabrication of Reaction-Formed Silicon Carbide with Controlled Microstructure by Infiltrating a Pure Carbon Preform with Molten Si // *Ceramics international*. 2004. V. 30. №. 3. P. 435.
20. *Келина И. Ю., Ленский В. В., Голубева Н. А. и др.* Ударопрочная керамика на основе карбида кремния // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2010. № 1–2. С. 17.
21. *Lashway R. W., Seshadri S. G., Srinivasan M.* Various Forms of Silicon Carbide and Their Effects on Seal Performance // *Lubrication Engineering*. 1984. V. 40. P. 356.
22. *Scafe E., Giunta G., Fabbri L. et al.* Mechanical Behavior of Silicon-Silicon Carbide Composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 1996. V. 16. № 7. P. 703.
23. *Шварц А., Кумар М., Адамс Б., Филд Д.* Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении / Пер. с англ. С. А. Иванова. М.: Техносфера, 2014. 544 с.