

На правах рукописи

Житнюк Сергей Викторович

**Керамика на основе карбида кремния,
модифицированная добавками эвтектических
составов**

05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров
в Российском химико-технологическом университете
имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Макаров Николай Александрович,
профессор кафедры химической технологии
керамики и огнеупоров
Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Суздальцев Евгений Иванович,
начальник лаборатории высокотермостойких,
неорганических, радиопрозрачных материалов
ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие
«Технология»

доктор технических наук, профессор
Верещагин Владимир Иванович,
профессор кафедры технологии
силикатов и наноматериалов
Национального исследовательского Томского
политехнического университета

Ведущая организация: Закрытое акционерное общество
«Научно-технический центр «Бакор»

Защита состоится _____ 16 марта 2015 г. _____ на заседании
диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047
г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443) ч. в 10.00 ч. С диссертацией
можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени
Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Потапова Е.Н.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Со второй половины двадцатого столетия большое внимание уделялось разработке материалов, обеспечивающих реализацию «экстремальных» технологий, когда речь идет о высоких температурах, механических нагрузках, коррозионной, эрозионной, радиационной стойкости и т.д. Для получения изделий из таких материалов наибольшие перспективы имеют бескислородные тугоплавкие соединения – бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, которые представляют собой основу для разработки в XXI веке авангардных материалов, определяющих прогресс в технике.

Бескислородные соединения обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, электрической проводимостью или диэлектрическими свойствами, химической стойкостью. Это делает их перспективными для применения в качестве конструкционной керамики – деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущего инструмента, керамических подшипников. Керамику с электрической проводимостью используют для изготовления нагревательных элементов. Значительная прочность химической связи позволяет использовать подобные материалы в качестве легкой брони, поскольку при очень быстром механическом взаимодействии пули с броней большая часть кинетической энергии тратится на разрыв химических связей броневое материала. Сочетание высоких диэлектрических свойств с хорошей теплопроводностью дает возможность успешно применять некоторые соединения в электронной технике.

Керамика на основе карбида кремния обладает значительной механической прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности.

Основу для понимания физико-химии процессов, происходящих в ходе синтеза данных материалов создали, а также значительный вклад в разработку технологии их получения внесли В.Л. Балкевич, А.В. Беляков, А.С. Бережной, В.И. Верещагин, А.С. Власов, И.Я. Гузман, И.С. Кайнарский, Т.Я. Косолапова, Е.С. Лукин, Ю.М. Мосин, С.С. Орданьян, Д.Н. Полубояринов, Б.И. Поляк, Р.Я. Попильский, Д.С. Рутман, Г.В. Самсонов, М. Balog, M.F. Zawrah и многие другие.

Но, к сожалению, синтез керамики на основе карбида кремния требует высоких температур, и спекание без добавок при 2150 – 2200 °С не позволяет получать

беспористые изделия как из-за низких коэффициентов диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при этих температурах.

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, разработанных на основе карбида кремния, высокая энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических характеристик, но более низкой температурой спекания. Одним из основных путей решения поставленных задач является использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания.

Цель работы состоит в создании конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния, модифицированных эвтектическими добавками различной природы, обладающих температурой спекания на уровне 1850 – 1900 °С.

Научная новизна

1. Выявлены закономерности формирования микроструктуры керамики на основе карбида кремния при использовании эвтектических добавок, позволившие выбрать состав, обеспечивший понижение температуры спекания до 1900 °С.
2. Показано, что введение в состав материала наночастиц карбида кремния приводит к формированию структуры материала по типу «композит в композите». Сферическая форма и малый размер армирующих элементов приводят к тому, что упрочняющий эффект за счет отклонения трещины будет минимальным, и единственным механизмом повышения прочности оказывается упругое объемное смещение (которое можно охарактеризовать как «пиннинг») трещины.
3. Установлено и подтверждено термодинамическими расчетами, что при температурах до 1900 °С оксиды кальция, магния, алюминия, циркония и иттрия в составе эвтектики, содержащей оксид алюминия, не образуют карбидов, что делает их перспективными в качестве модифицирующих добавок при жидкофазном спекании карбида кремния.
4. Установлено, что по эффективности влияния на процессы спекания керамики на основе карбида кремния, исследованные эвтектические добавки могут быть расположены в ряд: $MnO - TiO_2 < CaO - B_2O_3 - SiO_2 < CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3 < Al_2O_3 - ZrO_2 < MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$.
5. Установлено, что фазовый и гранулометрический составы обожженного материала, содержащего модификатор $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$, не изменяются по

сравнению с показателями исходной шихты. Это позволяет предположить, что основным механизмом, отвечающим за эффективное уплотнение такого материала, является перегруппировка частиц SiC в расплаве, образующемся в результате плавления эвтектических добавок.

Практическая значимость работы определяется тем, что:

1. На основе карбида кремния с размером зерна 3 – 6 мкм при введении 30 об. % эвтектической добавки состава, мас. %: MgO – 6,1; Al₂O₃ – 43,0; Y₂O₃ – 50,9 и 20 об. % ультрадисперсного SiC после обжига в среде аргона при 1900 °С и выдержке 3 ч. синтезирована керамика с пределом прочности при трехточечном изгибе 450 ± 25 МПа, трещиностойкостью 4,2 МПа·м^{1/2}, модулем упругости 360 ГПа, твердостью по Виккерсу 18,8 ГПа, перспективная для применения в качестве конструкционной, в том числе и как бронематериал.
2. Установлено, что достичь максимальной плотности и высокого уровня физико-механических свойств возможно, используя трехфракционные упаковки при объемном соотношении крупной, средней и мелкой фракции, равном 50:30:20.
3. Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки инженеров по специальности 240304.65 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», бакалавров по направлению 18.03.01 и магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология» в ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева.

На защиту выносятся:

1. Принципы управления процессом формирования структуры керамики на основе карбида кремния посредством ее модифицирования добавками эвтектических составов.
2. Научно-обоснованный подход к выбору модификаторов на основании термодинамических расчетов, а также особенности спекания керамики на основе карбида кремния с эвтектическими добавками.
3. Методы повышения физико-механических характеристик керамики на основе карбида кремния путем регулирования гранулометрического состава.
4. Примеры применения предложенных теоретических подходов к нахождению добавок эвтектических составов для формирования материалов на основе карбида кремния, обладающих высоким уровнем заданных физико-механических свойств.

Апробация работы. Основные результаты исследований обсуждены на 7 конференциях, в том числе на VIII, IX Международных научно-технических

конференциях «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 2013, 2014 гг.; III Международной конференции по химии и химической технологии, г. Ереван, 2013 г.; XXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2014», г. Москва, 2014 г.; X региональной студенческой конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» г. Иваново, 2014 г.; XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием имени проф. Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2013 г.; XI Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2014 г.; Молодежном научно-инновационном конкурсе «Умник», г. Москва, 2013 г. Работа удостоена медали «За успехи в научно-техническом творчестве» XIII Всероссийской выставки научно-технического творчества молодежи «НТТМ», Москва, 2013 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ общим объемом 59 листов, в том числе 2 работы – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из пяти глав, включающих введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы. Содержание работы изложено на 174 страницах машинописного текста, включает 70 рисунков, 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показано, что основные задачи при создании материалов с принципиально новыми свойствами заключаются в установлении взаимосвязи в ряду состав–структура–свойства–технология; сочетании новых подходов к управлению процессами высокотемпературного уплотнения посредством научно-обоснованного выбора модифицирующих компонентов и совершенствовании имеющихся технологических принципов.

Глава 1 содержит обзор литературы, в котором показано, что одной из проблем в технологии керамики на основе карбида кремния является повышенная температура спекания, находящаяся на уровне 2150–2200 °С. При этом синтезировать беспористые изделия не удается как из-за низких коэффициентов диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при этих температурах.

Рассмотрены работы, посвященные снижению температуры спекания керамики на основе SiC, при сохранении основных физико-механических свойств. Эффективным методом решения указанной задачи является введение в состав модификаторов, в качестве которых используют эвтектические добавки.

Установлено, что карбид кремния обладает большим количеством структурных политипов. Структурные различия отражаются на свойствах, что делает тот или иной политип предпочтительным для различных практических применений.

Рассмотрены основные концепции производства керамических бронематериалов в России и за рубежом. Показано, что спекшиеся детали обходятся приблизительно в 2 – 2,5 раза дешевле горячепрессованных.

На основании аналитического обзора литературы поставлены основные задачи работы.

Глава 2 содержит характеристику исходных материалов и способы их подготовки, методы исследования свойств керамики, результаты определения физико-механических показателей, особенности выбора спекающих добавок.

Для синтеза добавок $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ исходные смеси загружали в вибромельницу, затворяли ацетоном и измельчали корундовыми шарами. Суспензии высушивали при комнатной температуре, порошки прокаливали при температуре 850 °С.

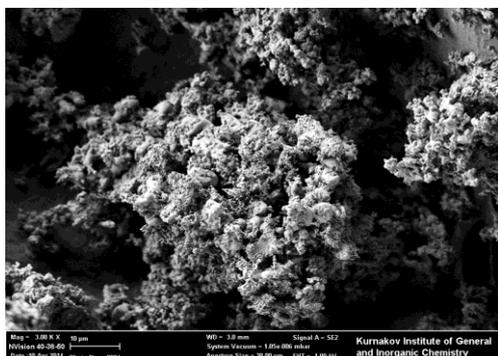
Составы используемых эвтектических композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1

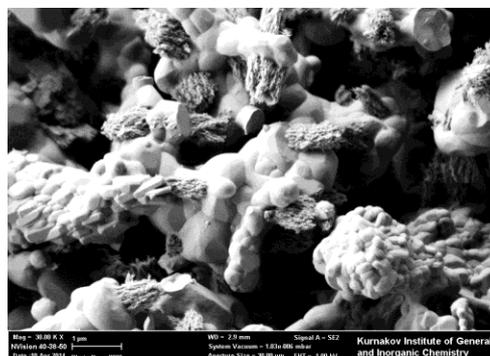
Составы добавок (мас. %) и температуры их плавления (°С)

Оксид Добавка	CaO	B ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SiO ₂	Температура плавления
CaO – B ₂ O ₃ – SiO ₂	59,2	16,0	–	–	24,8	1118
MnO – TiO ₂	–	–	35,0	65,0	–	1290

Добавка $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представлена тремя фазами. Первая – сферические частицы размером от 150 нм до 1 мкм. Вторая фаза состоит из тонких пластинок, преимущественно правильной формы, длиной 0,7 – 1,0 мкм и толщиной 50 – 70 нм. Третья представляет собой нитевидные кристаллы длиной 150 – 350 нм, диаметром в несколько нанометров (рис. 1).



a

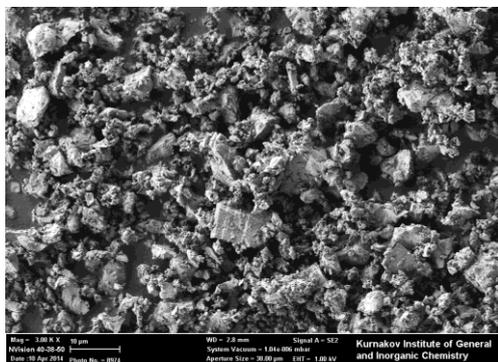


б

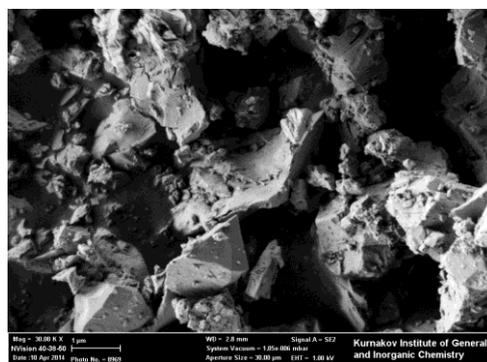
Рис. 1. Фотографии микроструктуры $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Увеличение: *a*– 3000^x, *б* – 30000^x

Порошок $MnO - TiO_2$ состоит из пластинок длиной от 1 до 4 мкм, толщина которых лежит в пределах 200 – 250 нм (рис. 2).

Определены основные свойства образцов, синтезированных с использованием этих модификаторов в аргоне при температуре 1900 °С. Результаты исследований приведены в табл. 2



a



б

Рис. 2. Фотографии микроструктуры $MnO - TiO_2$. Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 30000^x

Таблица 2

Свойства образцов исследуемых составов. Исходный порошок – α -SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	Π , %	$\sigma_{сж}$, МПа
SiC + 15 мас. % $MnO - TiO_2$	2,60	34,2	100 ± 30
SiC + 20 мас. % $MnO - TiO_2$	2,70	28,4	130 ± 24
SiC + 15 мас. % $CaO - B_2O_3 - SiO_2$	2,39	22,3	70 ± 26
SiC + 20 мас. % $CaO - B_2O_3 - SiO_2$	2,62	23,7	150 ± 24

Таким образом, использование эвтектик, содержащих оксиды бора и титана, не позволило добиться удовлетворительных прочностных характеристик.

В дальнейшем провели термодинамические расчеты, на основании которых установлено, что при температурах до 1900 °С карбидизации не подвержены CaO , MgO , Al_2O_3 и ZrO_2 . Учитывая данные этих расчетов, выбраны эвтектические композиции, составы которых и температуры плавления приведены в табл. 3.

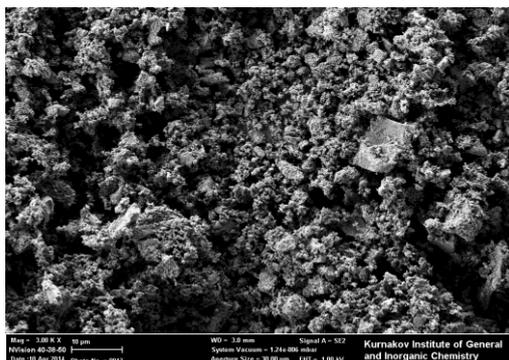
Таблица 3

Составы добавок (мас. %) и температуры их плавления (°С)

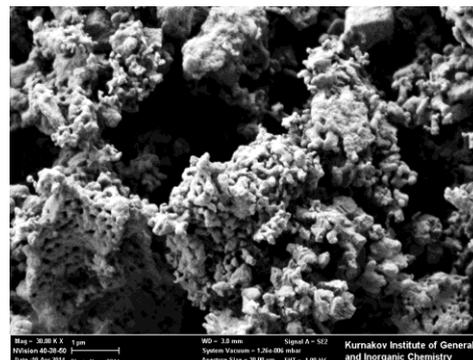
Добавка \ Оксид	Оксид					Температура плавления
	CaO	Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	ZrO_2	
CaO – $Al_2O_3 - Y_2O_3$	32,0	37,0	31,0	–	–	1675
MgO – $Al_2O_3 - Y_2O_3$	–	43,0	50,9	6,1	–	1775
$Al_2O_3 - ZrO_2$	–	35,6	–	–	64,4	1845

Для изготовления модификатора $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ исходную смесь загружали в вибромельницу, затворяли ацетоном и измельчали корундовыми шарами, порошок прокаливали при температуре 1300 °С.

Добавка представлена частицами правильной формы. Размер кристаллов всех фаз соизмерим и составляет 40 – 80 нм (рис. 3).



a

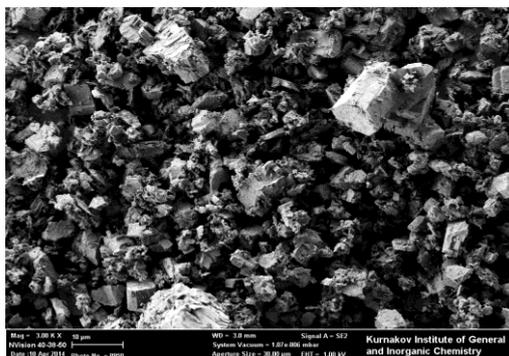


б

Рис. 3. Фотографии микроструктуры $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Увеличение: *a* – $3000\times$, *б* – $30000\times$
Синтез эвтектики $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ проводили из алюмомагнезиальной шпинели и иттрий-алюминиевого граната (ИАГ).

На основании петрографических исследований установлена оптимальная температура синтеза шпинели, которая составила $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Алюмомагнезиальная шпинель состоит из частиц размером 10 – 150 нм. Порошок представлен агрегатами неправильной формы размером 3 – 8 мкм (рис. 4).



a



б

Рис. 4. Фотографии микроструктуры $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Увеличение: *a* – $3000\times$, *б* – $30000\times$

Для изготовления ИАГ методом гетерофазного осаждения в качестве исходных материалов использовали хлориды иттрия и алюминия.

Синтезированный при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ИАГ представлен хорошо ограниченными частицами, размер которых лежит в интервале 300 – 800 нм. Некоторые из них образуют сферические агрегаты размером от 10 – 25 мкм (рис. 5).

Для изготовления эвтектической композиции в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ в качестве исходных материалов использовали хлорид алюминия и оксихлорид циркония. Способ осаждения аналогичен описанному выше. Стабилизацию диоксида циркония осуществляли, используя в качестве иттрийсодержащего компонента хлорид иттрия.

Синтезированный порошок представлен агрегатами размером от 3 до 8 мкм. Мелкие частицы в агрегатах имеют размер 600 – 800 нм, крупные – 5 – 6 мкм (рис. 6).

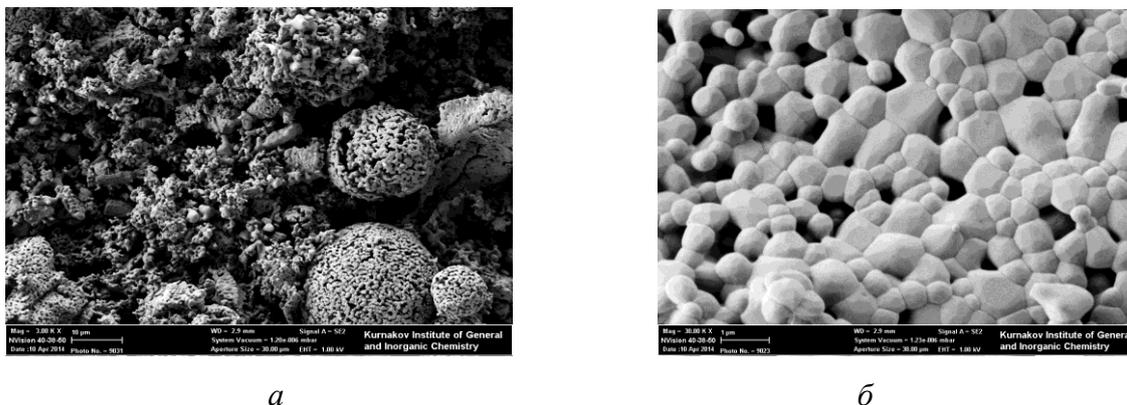


Рис. 5. Фотографии микроструктуры $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$. Увеличение: $a - 3000^x$, $b - 30000^x$

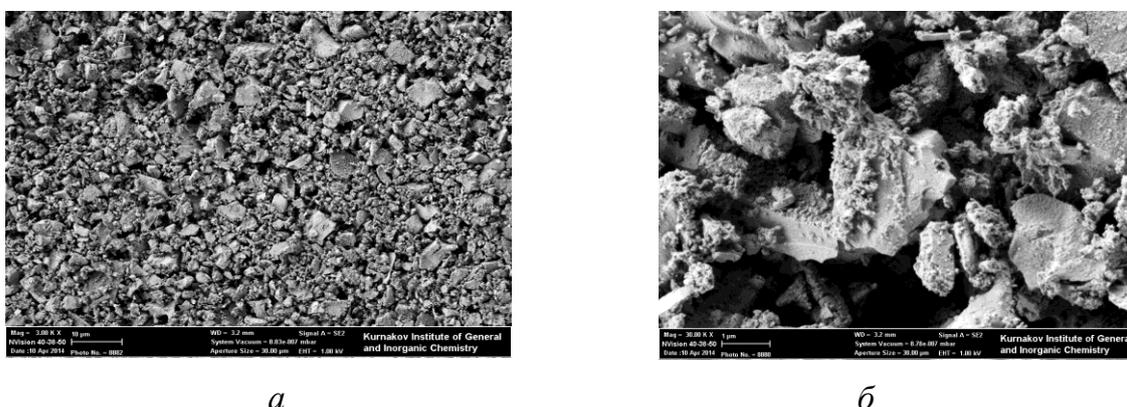


Рис. 6. Фотографии микроструктуры эвтектической композиции в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$. Увеличение: $a - 3000^x$, $b - 30000^x$

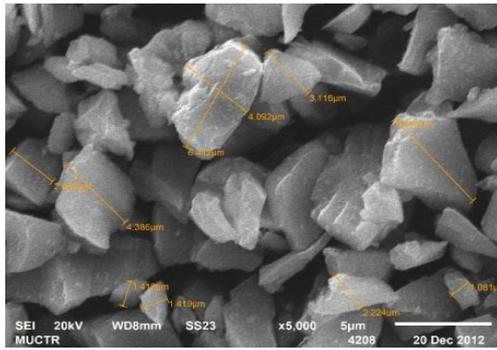
В работе использовали карбид кремния со средним размером зерен 4 – 6 мкм (рис. 7, *a*). Зерна $\alpha - SiC$ представлены равноосными пластинами.

В роли ультрадисперсной составляющей применяли нанопорошок карбида кремния со средним размером частиц 45 – 55 нм ($n-SiC$), по фазовому составу представленный $\beta - SiC$ и ~ 15 % аморфной фазы (рис. 7, *b*).

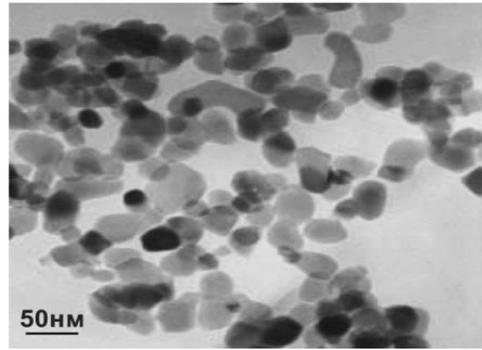
Добавки вводили в количествах 15 и 20 мас. % в порошок SiC . Исходные смеси затворяли ацетоном и измельчали корундовыми шарами. В качестве связующего для прессования использовали раствор парафина в четыреххлористом углероде.

Определены основные свойства образцов, синтезированных в среде аргона при температуре 1900 °С: открытая пористость (Π), средняя плотность (ρ) и предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$). Результаты представлены в табл. 4.

Для улучшения физико-механических характеристик керамики в дальнейшем исследовали составы с соотношением SiC :добавка, равном 70:30. Введение 30 об. % эвтектических добавок приводит лишь к незначительному уплотнению и упрочнению образцов (табл. 5).



а



б

Рис. 7. Фотографии микроструктуры карбида кремния: а – α – SiC; б – β – SiC

Таблица 4

Свойства образцов исследуемых составов. Исходный порошок – α -SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC + 15 мас. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,56	38,2	70 ± 22
SiC + 20 мас. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,58	34,4	82 ± 24
SiC + 15 мас. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,60	34,5	100 ± 20
SiC + 20 мас. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,70	28,0	120 ± 22
SiC + 15 мас. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	2,64	33,7	100 ± 24
SiC + 20 мас. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	2,69	30,0	110 ± 20

С целью дальнейшего регулирования свойств керамики, использовали трехфракционные составы (табл. 6, 7).

Таблица 5

Свойства образцов двухфракционных составов. Исходный порошок – α -SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC + CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,73	30,2	94 ± 22
SiC + MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,84	24,2	132 ± 26
SiC + Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,07	26,3	126 ± 24

Анализ зависимости уплотняемости полуфабриката от содержания *n*-SiC показывает, что наиболее высокие плотности отвечают составам трехфракционных масс, в которые введено 20 об. % *n*-SiC. Исходя из стремления максимально уменьшить количество дисперсного карбида кремния, порошок *n*-SiC вводили в систему в количестве 15 об. % (табл. 6).

Поскольку при содержании *n*-SiC в 15 об. % керамика оказывается пористой, количество дисперсного карбида кремния увеличено до 20 об. % (табл. 7).

Таким образом, оптимальной, среди исследованных, для применения в качестве конструкционной следует признать керамику, содержащую 30 об. % эвтектических добавок и 20 об. % *n*-SiC.

Для указанных составов оценены свойства, важные для конструирования бронезащиты – вязкость разрушения (K_{1C}), модуль упругости ($E_{упр}$), микротвердость (HV). Результаты представлены в табл. 8.

Таблица 6

Свойства образцов трехфракционных составов, содержащих 15 об. % *n*-SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	Π , %	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC + 25 об. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,08	9,5	200 ± 20
SiC + 30 об. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,12	8,0	220 ± 25
SiC + 25 об. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,17	7,5	310 ± 20
SiC + 30 об. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,29	5,0	350 ± 15
SiC + 25 об. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,22	8,5	300 ± 15
SiC + 30 об. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,36	6,5	285 ± 20

Таблица 7

Свойства образцов трехфракционных составов, содержащих 20 об. % *n*-SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	Π , %	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC + 25 об. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,33	1,2	355 ± 15
SiC + 30 об. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,35	1,3	380 ± 20
SiC + 25 об. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,42	0,4	400 ± 25
SiC + 30 об. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,47	0,3	450 ± 25
SiC + 25 об. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,50	0,5	380 ± 20
SiC + 30 об. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,56	0,7	400 ± 20

Таблица 8

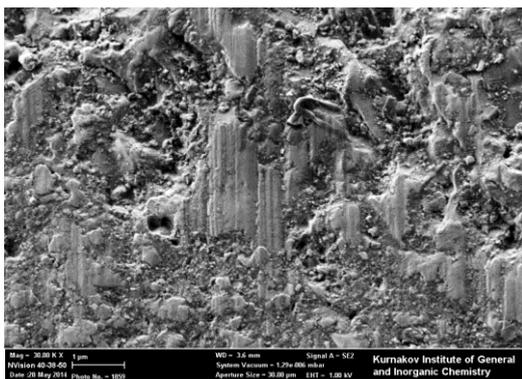
Свойства образцов, содержащих 20 об. % *n*-SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	$E_{упр}$, ГПа	HV, ГПа
SiC + 25 об. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,7	345	18,6
SiC + 30 об. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	3,8	340	18,4
SiC + 25 об. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	4,0	380	19,4
SiC + 30 об. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	4,2	360	18,8
SiC + 25 об. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,6	350	17,4
SiC + 30 об. % Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	3,7	340	17,0

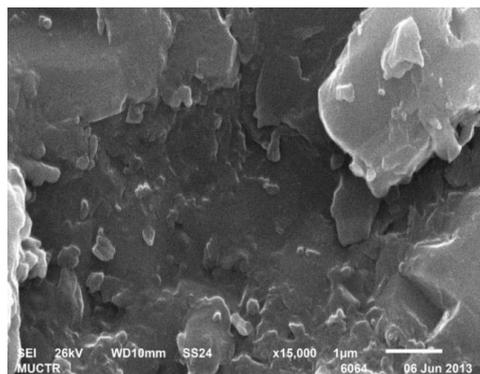
Керамика, содержащая 30 об. % добавки MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ обладает наилучшими физико-механическими свойствами и перспективна для изготовления бронематериала. Микроструктура керамики указанного состава приведена на рис. 8.

Также перспективным для использования в качестве бронематериала следует признать материал, содержащий 30 об. % Al₂O₃ – ZrO₂. Микроструктура керамики указанного состава приведена на рис. 9.

Глава 3 включает в себя обсуждение полученных результатов. Обнаружены основные различия в механизмах влияния эвтектических композиций на процесс спекания керамики на основе карбида кремния.

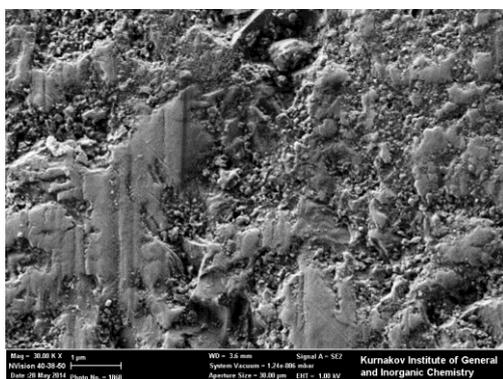


a

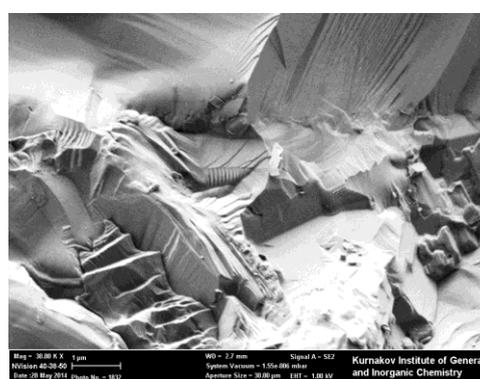


б

Рис. 8. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 30 об. % добавки $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. *a* – шлиф, $30000\times$; *б* – скол, $15000\times$



a



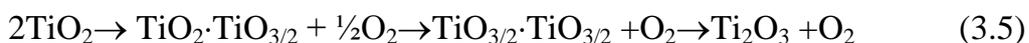
б

Рис. 9. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 30 об. % добавки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Увеличение $30000\times$. *a* – шлиф; *б* – скол

Предполагалось, что модификаторы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$, $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ окажут положительное влияние на процесс спекания за счет взаимодействия с низкотемпературной фазой кремнезема. Однако обожженные образцы обладали низкими физико-механическими свойствами. Причиной этому послужило взаимодействие оксидов, слагающих эвтектики, с CO , образующимся в ходе реакций с карбидом кремния:



Кроме того, присутствие в системе оксида поливалентного металла ведет к появлению свободного кислорода, окисляющего SiC :



Далее, на основе термодинамических расчетов найдены оксиды, не взаимодействующие с СО вплоть до температуры 2060 °С. Дальнейшую работу проводили с эвтектиками в системах CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ и Al₂O₃ – ZrO₂. Значительно меньшая механическая прочность керамики, содержащей добавку в системе CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, объясняется тем, что данная эвтектика обладает более низкой температурой плавления (1675 °С) по сравнению с MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ (1775 °С) и Al₂O₃ – ZrO₂ (1845 °С), а также меньшей вязкостью расплава в связи с высоким содержанием ионов Ca²⁺. Следовательно количество промежуточных фаз, образующихся в кальцийсодержащей керамике, превышает таковое для магний- и цирконийсодержащих материалов, что влечет за собой более низкие значения прочности.

Высокая пористость образцов, содержащих добавку CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, связана с химическим взаимодействием оксидов с карбидом кремния, протекающим с образованием газообразных продуктов:



Снижение прочности керамики, содержащей модификатор Al₂O₃ – ZrO₂, по сравнению с магнийсодержащей керамикой, связано, предположительно, с частичной дестабилизацией твердого раствора на основе ZrO₂.

Независимо от вида добавки, вводимого ее количества показатели открытой пористости ниже, а механической прочности выше для образцов, содержащих *n*-SiC, который фактически изменяет механизм разрушения материала.

Керамика в отсутствие наночастиц карбида кремния представляет собой материал структуры типа «микро/микро» – по границам частиц карбида кремния расположены частицы добавки эвтектического состава (рис. 10, *а*). В этом случае для керамики характерно интеркристаллитное разрушение.

Примем, что эвтектика сложена не несколькими фазами, а единой модельной фазой «эвтектической добавки». Таким образом, будем полагать, что добавка представляет собой не микронеоднородный, а гомогенный материал. Следовательно, в этом случае разрушение можно считать транскристаллитным, и механическая прочность материала определяется свойствами гомогенной фазы.

При введении наночастиц оказывается, что каждая из них окружена гомогенной средой эвтектической добавки. В этом случае, прочность определяется механическими свойствами системы гомогенная эвтектическая среда – *n*-SiC, представляющей собой нанокомпозит типа «микро/нано» (рис. 10, *б*).

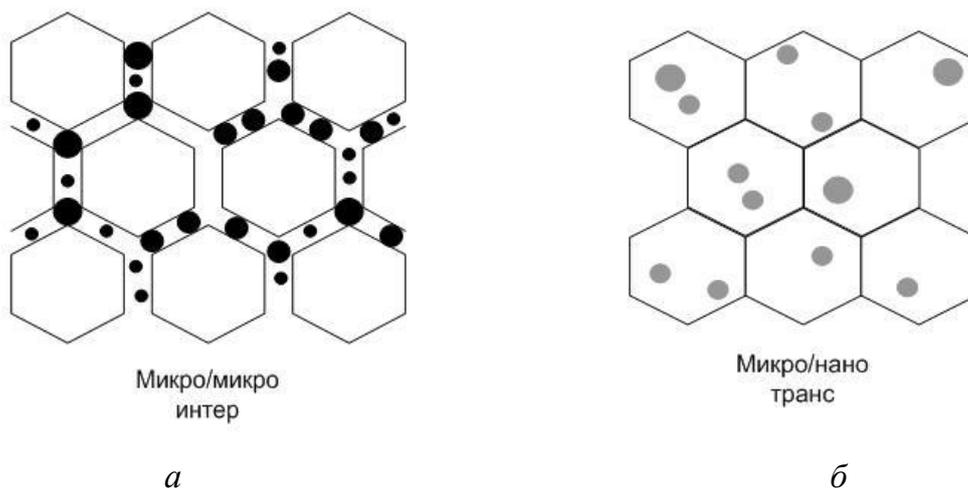


Рис. 10. Структуры материалов типа «микро/микро» и «микро-нано»

Сферическая форма и малый размер частиц n -SiC приводят к тому, что упрочняющий эффект за счет отклонения трещины будет минимальным, и единственным механизмом повышения прочности оказывается упругое объемное смещение («пиннинг») трещины.

Эффективный «пиннинг» трещины в таком нанокompозите происходит благодаря действию остаточных напряжений. Внутренние напряжения возникают в процессе охлаждения за счет различия термических коэффициентов расширения эвтектической матрицы и наночастицы, что определяет величины прочности частицы и ее границы.

В эвтектической матрице с n -SiC сжимающие напряжения внутри наночастиц могут достигать нескольких ГПа, в то же время растягивающие напряжения вокруг них – в пределах сотен МПа. Растущая трещина под действием тангенциальных напряжений отражается к ближайшей наночастице SiC. С увеличением нагрузки трещина покидает частицу и перемещается к следующей наночастице SiC (рис. 11).

Таким образом, введение в состав материала n -SiC приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». С одной стороны, композитом является дисперсионно-упрочненный нанокompозит типа «микро/нано». С другой стороны, композиционным является весь керамический материал, содержащий 50 об. % зернистого карбида кремния.

Особенности спекания керамики исследовали на материале, показавшем наилучшие механические свойства. Результаты физико-химических исследований показывают, что химический и фазовый составы алюмомагнезиальной шпинели и ИАГ не претерпевают изменений после обжига. Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом, отвечающим за уплотнение материала, является перегруппировка частиц SiC в расплаве, образующемся в результате плавления эвтектической добавки.

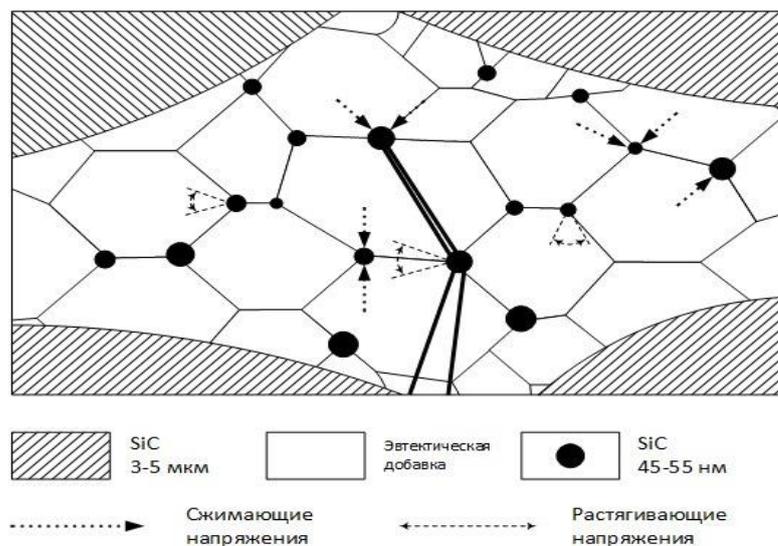


Рис. 11. Модель разрушения исследуемых материалов

Однако исключать протекание реакций на поверхности твердых частиц и перераспределение вещества в обжиге нельзя; тем не менее, детальный анализ механизма спекания требует отдельных исследований.

Выводы.

1. На основании термодинамических расчетов для ряда оксидов (MgO , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MnO), успешно применяемых в виде эвтектических составов для снижения температуры спекания керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , установлено, что при температурах до $1900\text{ }^{\circ}C$ оксиды кальция, магния, алюминия, циркония и оксид иттрия в составе эвтектики, содержащей оксид алюминия, не образуют карбиды и перспективны в качестве модифицирующих добавок при жидкофазном спекании карбида кремния.
2. Установлено, что применение промышленно выпускаемого в РФ «зеленого» карбида кремния с введением модифицирующих добавок эвтектического состава, образующих при спекании жидкую фазу, не позволяет получить плотную и прочную керамику при температурах обжига ниже $1900\text{ }^{\circ}C$. Применение ультрадисперсного карбида кремния, полученного плазмохимическим методом, позволяет при использовании оксидных эвтектических добавок активировать процесс спекания и получить высокоплотную керамику на основе SiC с высоким уровнем эксплуатационных свойств.
3. Наиболее плотные образцы при исследовании двухфракционных систем получены при соотношении крупной и мелкой фракции равном 70:30. Однако синтезировать материал с удовлетворительными физико-механическими свойствами с применением двухфракционных плотных упаковок не удается.

Достичь высокого уровня характеристик возможно только используя трехфракционные плотные упаковки при соотношении крупной, средней и мелкой фракции равном 50:30:20.

4. Введение в состав материала наночастиц карбида кремния приводит к формированию структуры материала по типу «композит в композите». Сферическая форма и малый размер армирующих элементов приводят к тому, что упрочняющий эффект за счет отклонения трещины будет минимальным, и единственным механизмом повышения прочности оказывается упругое объемное смещение (которое можно охарактеризовать как «пиннинг») трещины.
5. На основе карбида кремния с размером зерна 3 – 6 мкм при введении 30 об. % эвтектической добавки состава, мас. %: MgO – 6,1; Al₂O₃ – 43,0; Y₂O₃ – 50,9 и 20 об. % ультрадисперсного SiC после обжига в среде аргона при 1900 °С и выдержке 3 ч. синтезирована керамика с пределом прочности при трехточечном изгибе 450 ± 25 МПа, трещиностойкостью 4,2 МПа·м^{1/2}, модулем упругости 360 ГПа, твердостью по Виккерсу 18,8 ГПа, перспективная для применения в качестве конструкционной, в том числе и как бронематериал.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Житнюк С.В., Головченко И.А., Макаров Н.А., Васюхина Ю.А. Особенности создания материалов на основе карбида кремния методом жидкофазного спекания // Стекло и керамика. 2013. №7. С. 14 – 22.
2. Житнюк С.В., Макаров Н.А., Гусева Т.В. Новые броневые керамические материалы на основе карбида кремния // Стекло и керамика. 2014. №1. С. 7 – 10.
3. Житнюк С.В., Макаров Н.А., Головченко И.А., Сараев Д.С. Новые виды керамических материалов на основе карбида кремния // III Международная конференция по химии и химической технологии. – Ереван, 2013. С. 67 – 69.
4. Житнюк С.В., Макаров Н.А. Перспективы создания композиционных материалов на основе SiC и Si₃N₄, модифицированных оксидными эвтектическими добавками, с высокими физико-механическими характеристиками // VIII Межд. науч.–техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Минск, 2013. Т. 2. С. 355 – 363.
5. Житнюк С.В., Макаров Н.А., Головченко И.А., Бурдыкин Д.А., Артемкина И.М. Новые виды броневых керамических материалов на основе карбида

- кремния // VIII Межд. науч.–техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Минск, 2013. Т. 1. С. 58 – 64.
6. Житнюк С.В., Макаров Н.А. Керамика на основе карбида кремния для фильтрационных элементов // XIV Всероссийская науч.–практ. конференция им. проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2013. Т. 1. С. 32 – 33.
 7. Житнюк С.В., Макаров Н.А., Сараев Д.С. Керамика на основе карбида кремния для фильтрационных элементов // X региональная студенческая конференция с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2014. Т. 1. С. 198.
 8. Житнюк С.В. Броневого керамический материал на основе карбида кремния // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, 2014. С. 205 – 206.
 9. Модин С.Ю., Житнюк С.В., Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Макаров Н.А. Синтез керамики на основе карбида кремния методом химического осаждения // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. Т. XXVIII. №8. С. 68 – 70.
 10. Житнюк С.В., Евтеев А.А., Полатов Г.В., Макаров Н.А. Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. Т. XXVIII. №8. С. 110 – 112.
 11. Житнюк С.В., Модин С.Ю., Артемкина И.М. Синтез керамики на основе карбида кремния методом осаждения // IX Межд. науч.–техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Минск, 2014. Т. 1. С. 112 – 117.
 12. Макаров Н.А., Лемешев Д.О., Евтеев А.А., Житнюк С.В. Современные представления о взаимосвязях «Дисперсность – состав – структура – свойство» на примере создания карбидкремниевых материалов // IX Межд. науч.–техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Минск, 2014. Т. 1. С. 249 – 260.