

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВПО
Российский химико–технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Житнюк Сергей Викторович

**Керамика на основе карбида кремния,
модифицированная добавками
эвтектического состава**

05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
д.т.н., проф. Н.А. Макаров

Москва – 2014

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы.....	10
1.1. Получение карбида кремния и основные свойства керамики на его основе.....	10
1.2. Политипы карбида кремния	14
1.3. Особенности спекания карбида кремния.....	25
1.3.1. Основные закономерности спекания керамических материалов и факторы, на него влияющие	25
1.3.1.1. Горячее прессование керамических материалов.....	26
1.3.1.2. Спекание керамических материалов по твердофазному механизму.....	28
1.3.1.3. Спекание керамики с добавками, образующими жидкую фазу	34
1.3.1.4. Реакционное спекание керамических материалов.....	37
1.3.2. Жидкофазное спекание карбида кремния	39
1.4. Керамические бронематериалы.....	63
1.4.1. Производство броневой керамики за рубежом	64
1.4.2. Свойства бронематериалов.....	67
1.4.3. Рынки и поставщики	74
1.4.4. Российские производители броневой керамики	76
2. Экспериментальная часть	80
2.1. Цель и направления исследований	80
2.2. Исходные материалы и методы их получения	85
2.3. Методы исследований.....	94
2.3.1. Дифференциально – термический метод анализа (ДТА)	94
2.3.2. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ	94
2.3.3. Качественный рентгенофазовый анализ (РФА)	94
2.3.4. Дифференциально – сканирующая калориметрия (ДСК).....	95
2.3.5. Петрографический анализ	95
2.3.6. Определение керамических свойств образцов.....	96
2.3.7. Определение механической прочности образцов	96
2.3.8. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	97

2.3.9. Определение линейной усадки	97
2.3.10. Определение микротвердости	97
2.3.11. Определение критического коэффициента интенсивности напряжений	98
2.3.12. Определение модуля упругости.....	98
2.3.13. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	99
2.3.14. Математическая обработка экспериментальных данных.....	100
2.3.15. Методика подготовки и обжига материала	100
2.4. Изготовление спекающих добавок $MnO - TiO_2$ и $CaO - B_2O_3 - SiO_2$	102
2.4.1. Модифицирующие добавки в системах $CaO - B_2O_3 - SiO_2$ и $MnO - TiO_2$	103
2.5. Исследование свойств керамики на основе карбида кремния с эвтектическими добавками $CaO - B_2O_3 - SiO_2$ и $MnO - TiO_2$	111
2.6. Основные подходы к выбору модифицирующих добавок	112
2.7. Изготовление спекающих добавок в системах $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$, $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ и $Al_2O_3 - ZrO_2$	118
2.7.1. Модифицирующая добавка в системе $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$	118
2.7.2. Модифицирующая добавка в системе $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$	122
2.7.2.1. Синтез $MgAl_2O_4$	122
2.7.2.2. Синтез $Y_3Al_5O_{12}$ методом осаждения из водных растворов	126
2.7.3. Модифицирующая добавка в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$	131
2.8. Исследование свойств керамики на основе карбида кремния с добавками эвтектических составов в системах $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$, $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ и $Al_2O_3 - ZrO_2$	138
3. Обсуждение результатов	154
4. Выводы	165
Список литературы.....	167

«Количественные измерения химической диаграммы «состав – свойства» открывают существование особых видов фаз, дающих исследователю важные критерии для суждения о природе соединения и химического индивида»

Н.С. Курнаков

Введение

На протяжении двадцатого века керамика из изделий строительного и хозяйственно–бытового назначения превратилась в многофункциональный материал, и областями ее применения стали электротехника, электроника, машиностроение, где прочность и стойкость к хрупкому разрушению крайне важны. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что прочность керамики за последние 100 лет увеличилась в 3–5 раз.

Интерес к керамике, как к конструкционному материалу, значительно вырос и объясняется не только тем, что предел ее прочности при изгибе достиг 2000 МПа, но и тем, что она характеризуется высокой износостойкостью, твердостью, огнеупорностью, коррозионной стойкостью, в ряде случаев малой плотностью.

Концепции преобразования российской промышленности предполагают создание технологий принципиально новых материалов, обеспечивающих развитие различных секторов экономики. Последнее в полной мере относится к керамике, металлам, полимерам, стеклу, а также затрагивает композиционные материалы, создание которых принципиально возможно на их основе.

Рассматривая область керамического материаловедения, следует отметить, что керамика характеризуется совокупностью уникальных физико – технических свойств, которыми не обладает практически ни один класс материалов. По мнению ряда специалистов [1, 2], конструкционная керамика вытесняет ряд металлов и сплавов аналогичного назначения. Установлено, что на долю керамики, главным образом содержащей SiC, Al₂O₃, ZrO₂, в настоящее время приходится более 20 % мирового производства конструкционных материалов, и их роль в дальнейшем будет возрастать (рис. 1.1) [2].

Производство изделий технической керамики с 2005 по 2010 гг. в стоимостном выражении возросло более чем на 20 %. Учитывая возрастающую роль композиционных керамических материалов, следует отметить, что керамика занимает все большее количество секторов современной экономики и через несколько десятков лет ее вклад в производство конструкционных материалов сравняется со вкладом металлов, а, возможно, и превысит его.

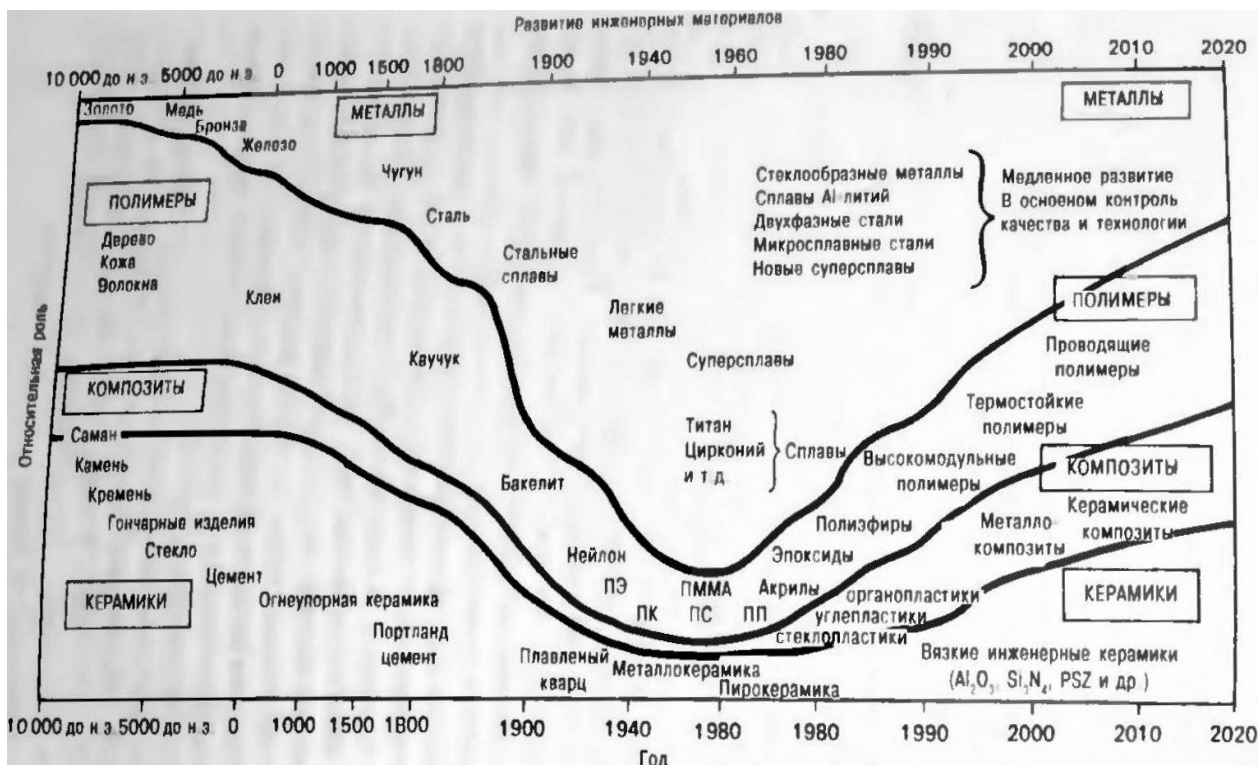


Рис. 1.1. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая изменение относительной роли основных типов конструкционных материалов с течением времени [2]

Получение новых типов высококачественных керамических изделий затруднено тем, что промышленные порошки не полностью отвечают современным технологическим требованиям. Даже при длительном измельчении используемого сырья практически невозможно получить материал с размером агрегатов менее 1 – 2 мкм [3]. Из таких порошков без применения специальных технологических приемов нельзя изготовить принципиально новые с точки зрения структуры и свойств керамические материалы.

Новые подходы к технологии получения упрочняющих компонентов, принципам выбора спекающих добавок, а также совершенствование методов

синтеза порошков и режимов термообработки позволяет значительно повысить физико–химические показатели подобных материалов.

Конструирование материалов нового поколения должно быть рассмотрено с позиций взаимосвязи в системе состав – структура – свойство – технология. Пути решения указанной задачи применительно к конкретным режимам эксплуатации изделий, несомненно, разнообразны. Тем не менее, основой для них является понимание физико – химических процессов, происходящих на основных этапах разработки керамического материала, а именно, при помоле, обеспечивающем механохимическую активацию; формовании, ответственном за формирование первичной структуры; обжиге, позволяющем реализовать микроструктуру керамики. Указанные технологические этапы главным образом отвечают за совокупность свойств материалов и изделий.

При формировании микроструктуры особого внимания заслуживают не столько методы диспергирования, сколько методы конденсации (гетерофазное осаждение, золь–гель процесс и др.), позволяющие получить узкофракционные сферические порошки микро– и наноразмеров. Последнее особенно важно, поскольку максимальный вклад в избыточную поверхностную энергию системы, которая является движущей силой при синтезе керамического материала, существенно возрастает с уменьшением размеров частиц.

Таким образом, следует заключить, что основные задачи при конструировании материалов с принципиально новыми свойствами заключаются в:

- систематическом подходе к изучению процессов, отвечающих за формирование структуры и свойств керамического материала;
- установлении взаимосвязи в ряду состав – структура – свойства – технология;
- сочетании принципиально новых подходов к выбору модифицирующих компонентов, с одной стороны, и совершенствовании имеющихся технологических принципов на всех этапах создания материала, с другой.

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 синтезирования таких элементов 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 [1 – 3].

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.

Таким образом, целью данной работы является создание 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 обменное 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. Показано, что по эффективности влияния на процессы спекания керамики на основе карбида кремния, исследованные эвтектические добавки могут быть расположены в ряд: $\text{MnO} - \text{TiO}_2 < \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 < \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 < \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

5. Установлено, что фазовый и гранулометрический составы обожженного материала, содержащего модификатор $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, не изменяются по сравнению с показателями исходной шихты. Это позволяет предположить, что основным механизмом, отвечающим за эффективное уплотнение указанного 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 $4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, 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.

1. Обзор литературы

1.1. Получение карбида кремния и основные свойства керамики на его основе

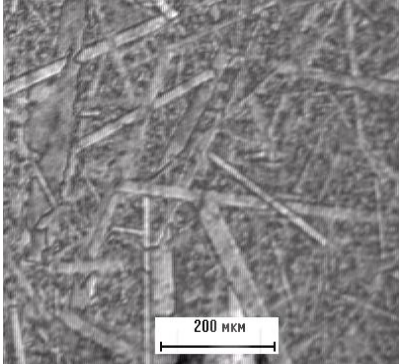
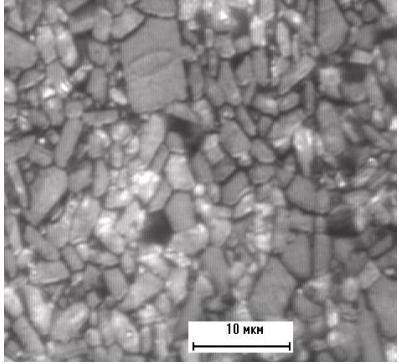
Круг веществ, из которых могут быть изготовлены конструкционные керамические материалы, ограничен соединениями с очень прочными химическими связями. Известно, что высокая энергия кристаллической решетки характерна для веществ с ковалентными или ионными сильно поляризованными связями. В составе таких соединений должны быть легкие элементы с малыми ионными радиусами и большим числом связей. В наибольшей степени этим условиям удовлетворяют следующие элементы: азот, алюминий, бериллий, бор, кислород, кремний, углерод.

В особую группу следует выделить бескислородные керамические материалы, которые состоят из соединений неметаллов с углеродом и азотом; они обладают ионно – ковалентной химической связью. В карбиде кремния, как показывают расчеты, 78 % общей энергии связи Si–C относится к чисто ковалентному состоянию, а 10 % приходится на долю смешанных состояний. Для изготовления конструкционных керамических материалов пригодны SiC и Si₃N₄, а также сложные соединения, в состав которых входят кремний, алюминий, азот и кислород [4].

Карбид кремния химически стоек. При комнатной температуре не взаимодействует с кислотами и растворами щелочей. При 200–250 °C реагирует с H₃PO₄. SiC взаимодействует с фтором, а выше 600 °C – с хлором. Реагирует с расплавами гидроксидов, карбонатов, сульфидов щелочных металлов. В окислительной атмосфере керамика на его основе может служить до 1500 – 1650 °C. Образующаяся на поверхности пленка SiO₂ замедляет дальнейшее окисление карбида кремния [5]. Основные физико – механические свойства керамики на основе SiC приведены в табл. 1.1 [6].

Таблица 1.1

Физико–механические свойства керамики на основе карбида кремния [6]

Характеристика	Материал	
	Твердофазноспекшийся карбид кремния	Жидкофазноспекшийся карбид кремния
Средняя плотность, г/см ³	3,12 – 3,17	3,21 – 3,25
Микроструктура		
Предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), МПа	350 – 450	500 – 550
Модуль Юнга (E), ГПа	390 – 420	400 – 430
Твердость по Виккерсу (HV), ГПа	23 – 28	22 – 25
Трещиностойкость (K_{IC}), МПа·м ^{1/2}	3,0 – 4,0	4,0 – 5,0
Коэффициент теплопроводности (λ), Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	90 – 130	70 – 90
Коэффициент термического расширения (α), 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	4,0 – 4,5	5,0 – 5,5

Образование бинарного соединения кремния с углеродом впервые наблюдал Берцелиус в 1824 г. В 90–х годах XIX века были найдены методы получения SiC, с некоторыми изменениями применяемые и в настоящее время: прямой синтез из элементов, воздействие на углеродистые вещества парами кремния, восстановление кремнезема углеродом и другие. Образование SiC из элементов по реакциям в конденсированных системах начинается при температуре, зависящей от условий их проведения, активности углеродистого компонента и других факторов:



Основную часть SiC получают по способу Ачесона, основанному на восстановлении SiO₂ углеродом в электрических керновых печах сопротивления при 2200 – 2700 °С. Образующиеся поликристаллические сrostки дробят, рассеивают, а полученные порошки, состоящие из α–SiC, используют в основном в качестве абразивов, для изготовления электронагревателей, огнеупоров и частично конструкционной керамики [5]. Промышленность выпускает два вида карбида кремния – зеленый и черный. В зеленом, как правило, наблюдается более высокое содержание свободного кремния, а в черном – свободного углерода. Свободный кремний обнаруживается, как правило, внутри кристаллов SiC и реже на поверхности. Зеленый карбид кремния считается более чистым, чем черный [7].

Керамика на основе карбида кремния обладает значительной механической прочностью при высоких температурах, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, существенным сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С; химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой твердостью и теплопроводностью [1–3]. Благодаря уникальному сочетанию физико–химических свойств карбида кремния, керамика на его основе широко востребована в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Керамику из карбида кремния получают различными методами [5]. Обычно технология включает в себя следующие операции: дозирование порошков заданного гранулометрического состава, смешивание со спекающими добавками,

временной технологической связкой и выгорающей добавкой (при необходимости), грануляцию шихты, прессование, сушку и обжиг. Процесс спекания изделий из карбида кремния зависит от физико–химической природы модификаторов. Без модифицирующих добавок карбид кремния спекается при температурах 2000 – 2300 °С. Уплотнение материалов ускоряется при приложении давления в процессе обжига. Карбид кремния не образует жидкой фазы при температурах до 2000 °С, и при горячем прессовании уплотнение осуществляется в основном за счет перемещения частиц и незначительной пластической деформации. Известно, что при давлении до 60 МПа и температурах ниже 2300 °С из чистого карбида кремния можно получить керамику с плотностью не выше 2700 кг/м³, пористостью не менее 16 %, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к конструкционной керамике. Интенсификации спекания карбида кремния при горячем прессовании достигают путем применения добавок, образующих жидкую фазу, смачивающую карбид кремния, что облегчает процесс перемещения частиц друг относительно друга [8].

К настоящему времени открыто более 200 кристаллических форм SiC. Политипизм в монокристаллах SiC впервые был обнаружен в 1912 г. Баумгауэром. Среди политипных модификаций карбида кремния выделяют фазы, имеющие кубическую кристаллическую структуру – β -SiC (или 3C-SiC), а также фазы, имеющие гексагональную (например, 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC) и ромбоэдрическую α -SiC-структуру (n H-SiC; 15R, 21R и др.). Основные структурные отличия политипов определяются порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении кристаллографической оси Z, типом примитивной элементарной ячейки, а также степенью гексагональности [9]. Подробнее политипы карбида кремния рассмотрены ниже.

1.2. Политипы карбида кремния

Направление, связанное с исследованием закономерностей формирования аллотропных и политипных структурных разновидностей кристаллических фаз, является одним из основных в современной физике конденсированного состояния. Область термодинамической устойчивости различных политипных фаз определяется в первую очередь такими параметрами, как температура, давление и концентрация примесей. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования [10] кристаллов карбида кремния установили, что SiC может иметь различную кристаллическую структуру – кубическую β -SiC (3C – SiC), стабильную до ~ 2000 °C, а также гексагональную (2H – SiC, 4H – SiC, 6H – SiC и n H – SiC) и ромбоэдрическую α -SiC – структуру (15R, 21R и др.), стабильную при более высоких температурах.

Разнообразные структуры карбидкремниевых фаз традиционно классифицируют как ряд различных политипных разновидностей. Все известные на сегодняшний день политипы состоят из чередующихся специфическим образом слоев с кубическим или гексагональным окружением. Позиции атомов кремния и углерода кристаллографически эквивалентны, а углы между связями близки к $109,5^\circ$. Структурные отличия политипов определяются только порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении кристаллографической оси Z, типом примитивной элементарной ячейки, а также степенью гексагональности. Степень гексагональности определяется как отношение числа гексагональных слоев (т.е. слоев, окруженных одноименными слоями) к общему числу слоев в элементарной ячейке, выраженное в процентах [9, 10].

В последние годы предпринимаются попытки экспериментального синтеза и теоретического конструирования новых карбидкремниевых материалов, структура которых не является политипной разновидностью ранее изученных карбидкремниевых фаз [10]. Кроме того, новые полиморфные модификации SiC могут обладать необычными и неизвестными на сегодняшний день свойствами, исследование которых представляет наибольший интерес в области наноматериаловедения, микро– и наноэлектроники. Механизмы образования политипных фаз не достаточно изучены, и в большинстве случаев не удается

предсказать заранее, какой политип получится при том или ином экспериментальном методе синтеза, и, следовательно, объяснить причины образования различных политипов при одинаковых термодинамических условиях.

Так, авторы работы [11] проанализировали структуру и закономерности формирования политипов карбида кремния и алмаза. Явление политипизма свойственно для слоистых и плотноупакованных структур. По характеру связей и типу кристаллической решетки такие вещества можно разделить на две группы: первая – с алмазоподобной решеткой (C, Si, SiC, ZnS, AlN, BN, B₄C и др.), в которой все связи преимущественно ковалентные; вторая – с гексагональной слоевой решеткой типа графита (C, BN и др.), где связи – ковалентные (в слоях) и Ван-дер-Ваальсовы (между слоями). Сходство между этими группами соединений заключается в том, что их структуры можно модельно рассматривать как эквивалентные, состоящие из плотноупакованных сфер равного диаметра. Переход от конкретной структуры соединения к модельному представлению происходит в результате выбора группы атомов, которая рассматривается как молекула и заменяется в структуре на сферу [11]. Например, в бинарном соединении SiC происходит замена сферами пар соседних атомов разных элементов. Сферы упакованы в слои. Каждый слой можно рассматривать как слой молекул–сфер с плотной шаровой упаковкой, так что слои лежат в плоскости XY и упаковываются в трехмерную структуру, наслаиваясь друг на друга по оси Z. Особенность замен такова, что для первой группы соединений с алмазным типом решетки замена пар атомов на сферы происходит так, что межатомная связь направлена вдоль оси Z (рис. 1.2, а), для второй группы соединений с графитоподобной решеткой сфера содержит 6 атомов, ковалентные связи между которыми ориентированы в плоскости XY (рис. 1.2, б).

Поскольку в представлении совокупности модельных сфер структуры конкретных фаз оказываются эквивалентными, то установление для них общих закономерностей формирования и последующий обратный переход от сфер – молекул к атомам позволит определить причины образования политипных модификаций различных соединений.

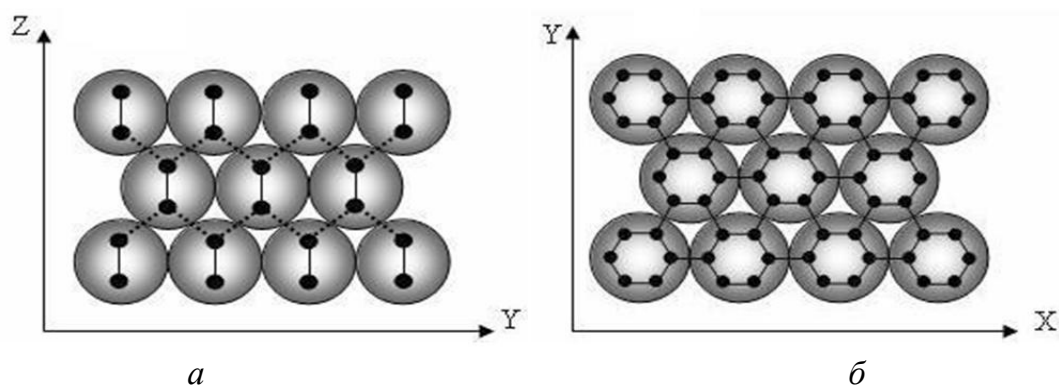


Рис. 1.2. Слой молекул с плотной шаровой упаковкой: *a* – политипы с алмазоподобной кристаллической решеткой; *б* – политипы с графитоподобной кристаллической решеткой [11]

Если первый слой сфер – молекул обозначить как слой типа А, то следующие слои можно плотно наложить таким образом, что молекулы второго слоя расположатся в позициях (*) либо (•) (рис. 1.3), это слои В и С типов соответственно.

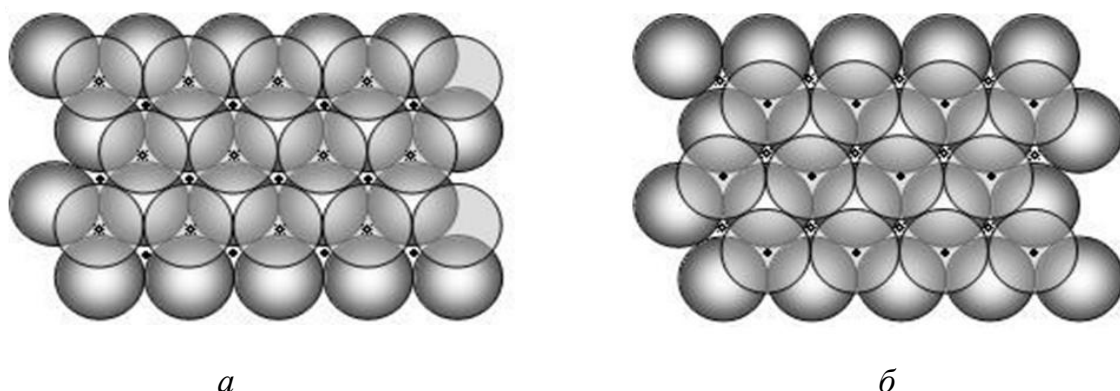


Рис. 1.3. Возможные варианты наложения слоев: *a* – позиция слоя В относительно слоя А; *б* – позиция слоя С относительно слоя А [11]

Таким образом, соседние слои при плотной упаковке не могут быть одинакового типа. Период повторяемости слоев может быть равен 2, 3, 4 и т. д. Политипы отличаются друг от друга, во-первых, порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении кристаллографической оси *Z*, во-вторых, типом примитивной элементарной ячейки, например, период повторяемости слоев политипа АВ равен 2, а его примитивная элементарная ячейка относится к гексагональной сингонии (Н), обозначение политипа 2Н; период повторяемости слоев политипа АВС равен 3, примитивная элементарная ячейка относится к кубической сингонии (С), обозначение этого политипа 3С.

В-третьих, политипы могут иметь различную степень гексагональности, численное значение которой определяют как долю гексагональных слоев, выраженную в процентах:

$$G = \frac{k}{N} \times 100\% \quad (1.3)$$

где k – число гексагональных слоев;

N – полное число слоев в элементарной ячейке политипа.

Гексагональным считается слой, у которого соседние слои имеют одинаковые обозначения (например, в последовательности слоев АВА слой В является гексагональным, так как оба соседних слоя имеют одинаковое обозначение, в то время как в последовательности слоев АВС слой В не является гексагональным, поскольку соседние слои имеют разные обозначения – А и С соответственно) [11].

В кластерах карбида кремния определены средние расстояния d между соседними молекулярными слоями, построен график зависимости межслоевых расстояний от степени гексагональности (рис. 1.4) [11].

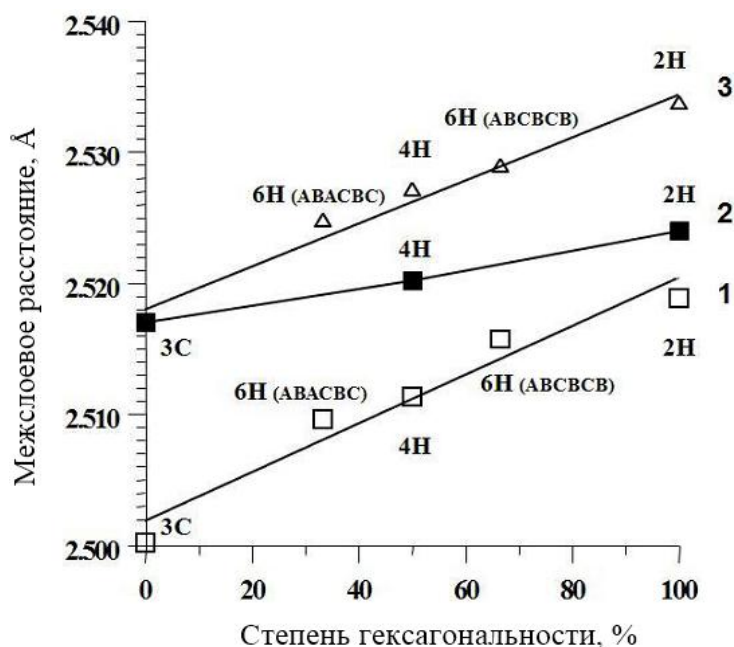


Рис. 1.4. Зависимость межслоевых расстояний SiC d от степени гексагональности политипов G (1, 2–данные моделирования, 3–экспериментальные данные) [11]

На график также нанесены экспериментальные значения межслоевых расстояний d для трех основных политипов. Установлено, что зависимость

межслоевых расстояний от степени гексагональности носит линейный характер и ход модельных зависимостей соответствует экспериментальным данным. Таким образом, установлено [11], что параметром, характеризующим отличие политипов SiC друг от друга и определяющим разницу в межслоевых расстояниях политипов, является степень их гексагональности.

Э.Н. Агалямова, Е.А. Беленков, В.А. Грешняков в [10, 11] установили, что карбидкремниевые полиморфные разновидности можно получать из наноструктур–предшественников путем их сшивки или совмещения атомов, причем все атомы в этих предшественниках должны находиться в эквивалентных кристаллографических состояниях. Модельный способ синтеза карбидкремниевых фаз, по–видимому, не может быть реализован экспериментально, но позволяет получить и описать все возможные структуры полиморфных разновидностей SiC. В случае, когда структурой–предшественником является слой SiC, в качестве предшественников были рассмотрены 3 типа SiC–листов, состоящих из: 1) 6–угольников, 2) 4– и 8–угольников, 3) 4–, 6– и 12–угольников (рис. 1.5).

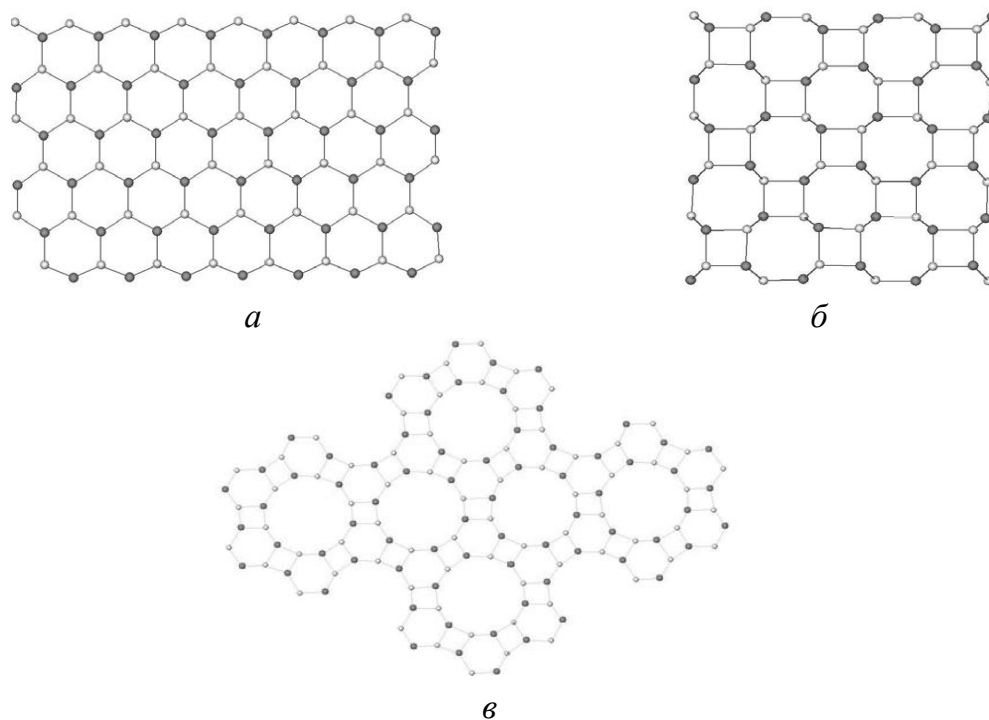
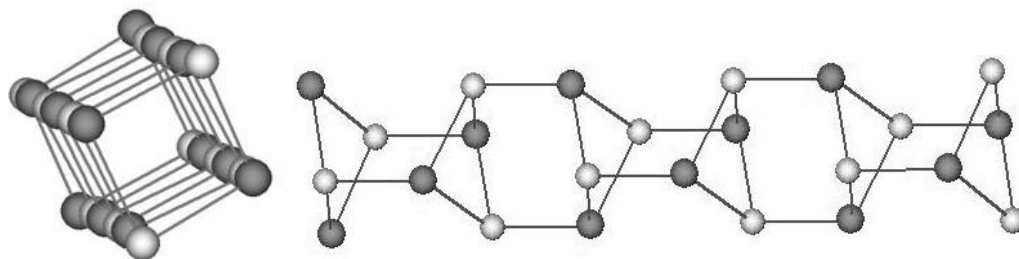
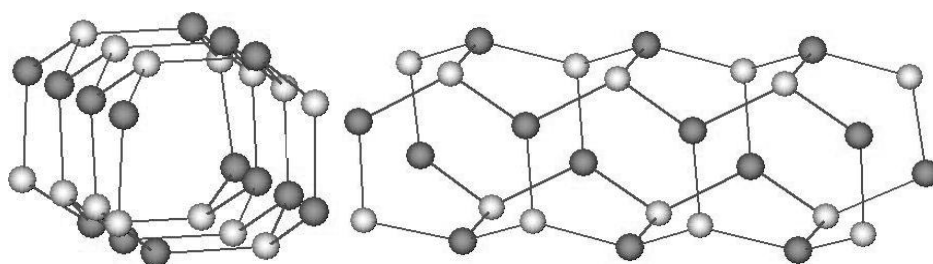


Рис 1.5. SiC–слои, состоящие из: *a* – 6–угольников; *б* – 4– и 8–угольников; *в* – 4–, 6–, 12–угольников (черным цветом обозначены атомы углерода, серым – кремния) [10, 11]

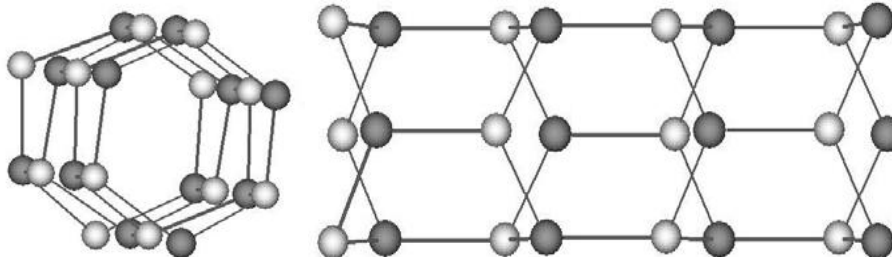
В качестве второго предшественника использовались однослойные SiC-нанотрубки. Из них карбидкремниевые фазы, в которых атомы находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях, могут быть синтезированы только из следующих шести: (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0) и (6,0) (рис. 1.6) [10].



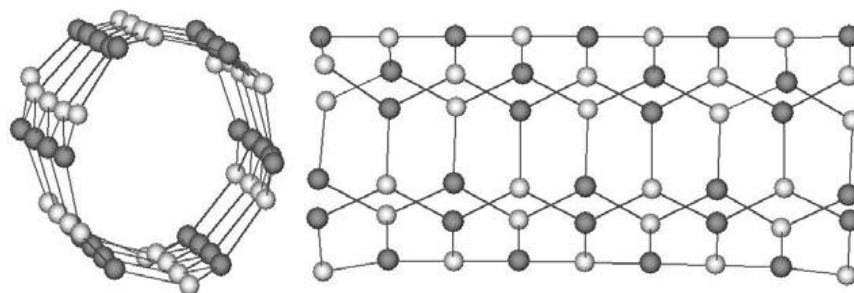
a



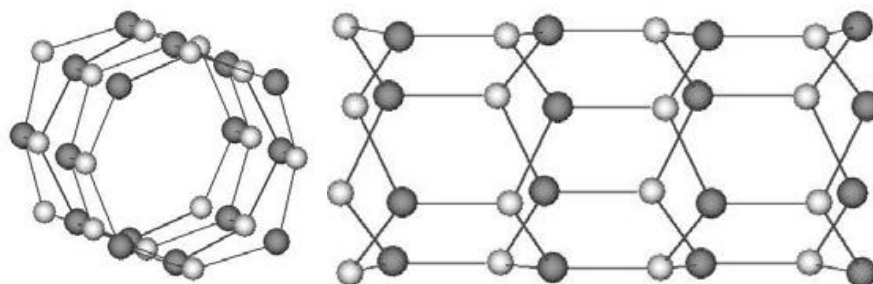
б



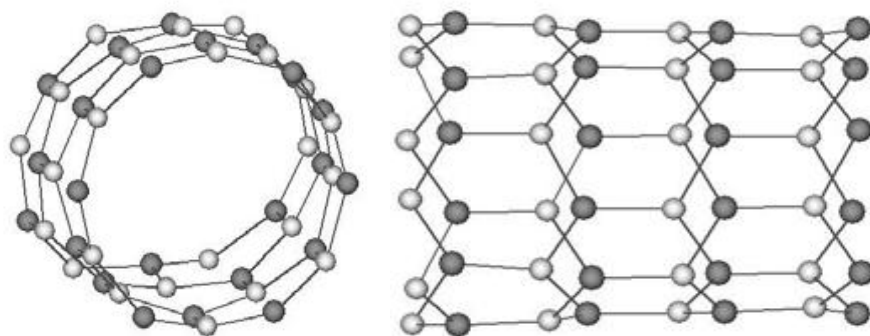
в



г



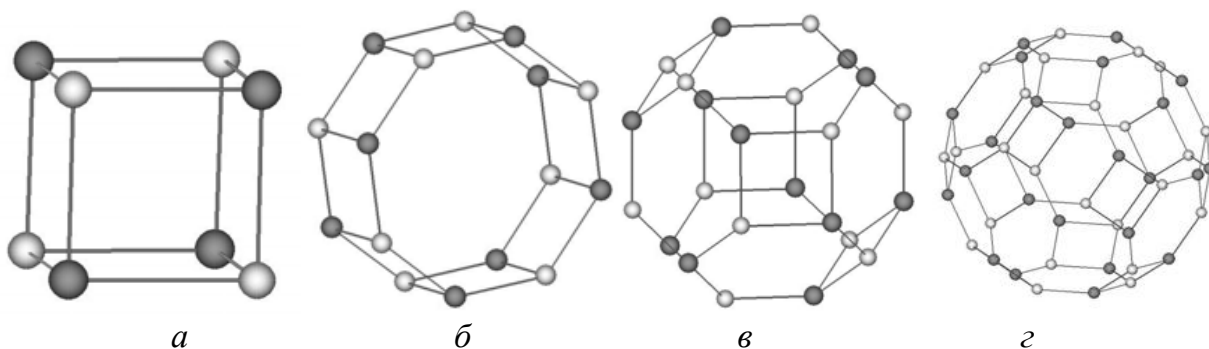
д



e

Рис. 1.6. SiC–нанотрубки: *a* – (2,0); *б* – (2,2); *в* – (3,0); *г* – (3,3); *д* – (4,0); *e* – (6,0) [10]

В качестве третьего из возможных предшественников карбидкремниевых фаз был рассмотрен ряд фуллереноподобных кластеров, а именно SiC–кластеры Si_4C_4 , Si_8C_8 , $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ (рис. 1.7) [10]. Существование кластеров с количеством атомов менее восьми (Si_2C_2 , Si_3C_3) невозможно, поскольку в этом случае нарушается порядок расположения атомов кремния и углерода в решетке (происходит соединение атомов одного сорта).



a

б

в

г

Рис. 1.7. Фуллереноподобные SiC–кластеры: *a* – Si_4C_4 ; *б* – Si_8C_8 ; *в* – $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$; *г* – $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ [10]

Таким образом, результаты моделирования новых полиморфных разновидностей карбида кремния показали, что все карбидкремниевые фазы можно разделить на три структурных семейства [11]:

- 1) L–фазы (*англ.* layer – слой) – получаемые из SiC–листов;
- 2) T–фазы (*англ.* tube – трубка), построенные на основе однослойных SiC–нанотрубок;
- 3) C–фазы (*англ.* cluster – кластер), получаемые из фуллереноподобных молекул SiC [11].

В результате теоретического анализа установлена возможность существования шестнадцати карбидкремниевых фаз, из которых 3 – L–фазы, 7 – T–фазы, 6 – C–фазы. SiC–фазы могут быть модельно получены различными способами.

Поли типы имеют немаловажное значение в формировании микроструктуры. Так, например, изучено влияние исходных порошков β -SiC и α -SiC модификаций на микроструктуру SiC, полученного жидкофазным спеканием [12]. При использовании в качестве исходного порошка α -SiC спекшаяся керамика содержала гексагональные пластинчатые зерна со средним отношением длины к диаметру 1,4; в то время как применение порошка β -SiC влечет за собой фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, который вызывает дополнительное укрупнение пластинчатых зерен SiC, где максимальное отношение длины к диаметру составляет 3,8. На основе этих наблюдений и проведенных с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов исследований предложена модель роста зерен SiC с высоким отношением длины к диаметру. В качестве исходных порошков карбида кремния использовали β -SiC и α -SiC со средним размером частиц 0,5 и 0,6 мкм, соответственно. Исследовали две партии порошков, каждая из которых содержала 73,86 мас. % SiC (β или α), 14,92 мас. % Al_2O_3 , 11,22 мас. % Y_2O_3 . В качестве добавок применяли Al_2O_3 , Y_2O_3 или $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$. Обжиг проводили при 1950 °C от 0,5 до 7,0 ч в атмосфере аргона [12]. При жидкофазном спекании получены образцы более высокой плотности и при температурах более низких (1850 – 1900 °C), чем при твердофазном спекании. В данном случае у SiC при комнатной температуре появляется ряд исключительных механических свойств, таких как высокая прочность и низкая истираемость [12]. Ползучесть и устойчивость к окислению карбида кремния, полученного жидкофазным спеканием, становятся сопоставимы с твердофазноспеченной керамикой до температуры 1300 °C, что дает возможность использовать ее в качестве высокотемпературного конструкционного материала.

В ходе исследований, проведенных в [12], фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ не происходило при выдержке менее 1 ч.; микроструктура представлена равноосными зернами. На рис. 1.8 приведены фотографии микроструктуры спекшихся образцов на основе α -SiC и β -SiC. Истинная трехмерная морфология зерна SiC представлена

шестиугольными пластинами. Пластины на рис. 1.8 (б) имеют более высокое соотношение сторон по сравнению с теми, что на рис. 1.8 (а). При использовании в качестве исходного порошка β -SiC происходил фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, и образовывалась микроструктура, характеризующаяся сильно вытянутыми пластинчатыми кристаллами.

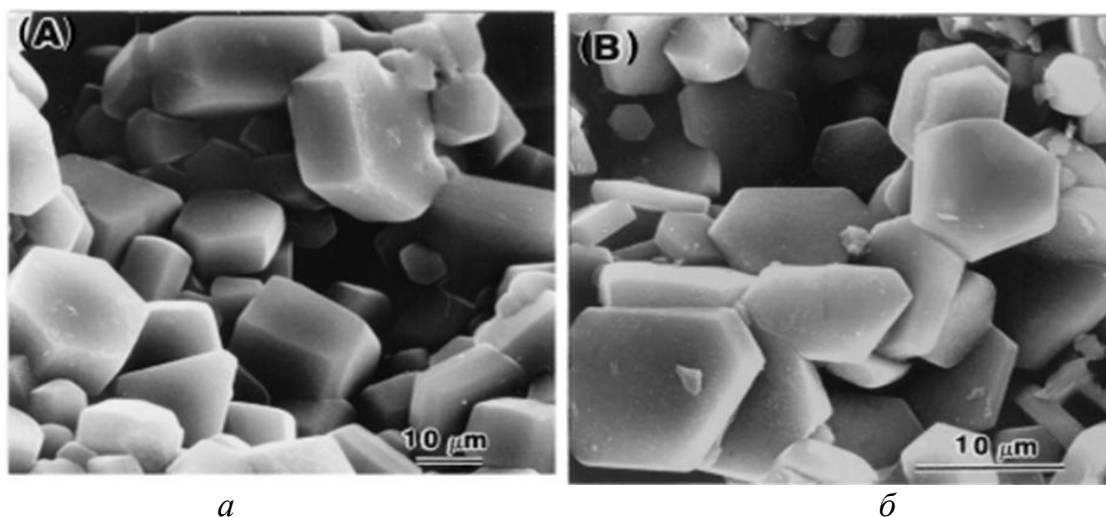


Рис. 1.8. Фотографии микроструктуры SiC, полученного жидкофазным спеканием, с различным исходным порошком: *а* – α -SiC; *б* – β -SiC [12]

На рис. 1.9 представлены фотографии микроструктуры карбида кремния, обожженного при 1950 °С (исходный порошок – β -SiC). Образец при термообработке в течение 0,5 ч имел равноосные зерна ($L/D = 1,3$) с 50 % переходом β -SiC \rightarrow α -SiC. По мере протекания процесса соотношение длины к диаметру возрастало, также увеличивалось процентное содержание α -SiC. В течение 5,5 ч произошел полный переход β -SiC \rightarrow α -SiC. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что фазовое превращение β -SiC \rightarrow α -SiC оказывает положительный эффект на рост зерен SiC [12].

Аналогичный пример влияния модификации исходного порошка на фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ рассмотрен в статье [13]. В качестве добавок использовали Y_2O_3 и AlN, обжиг проводили в атмосфере аргона и азота. В случае, когда порошок состоял только из чистой β -SiC модификации, переход не происходил при наличии в системе 10,34 мас. % Y_2O_3 и 2,95 мас. % AlN. Материал имеет однородную микроструктуру с равноосными зернами. Микроструктура с удлинёнными зернами получена из порошков SiC с соотношением $\alpha/\beta > 1:9$, когда имеет место фазовая

трансформация. Очевидно, для протекания $\beta \rightarrow \alpha$ перехода в качестве «затравки» необходимо наличие в системе некоторого количества α -SiC.

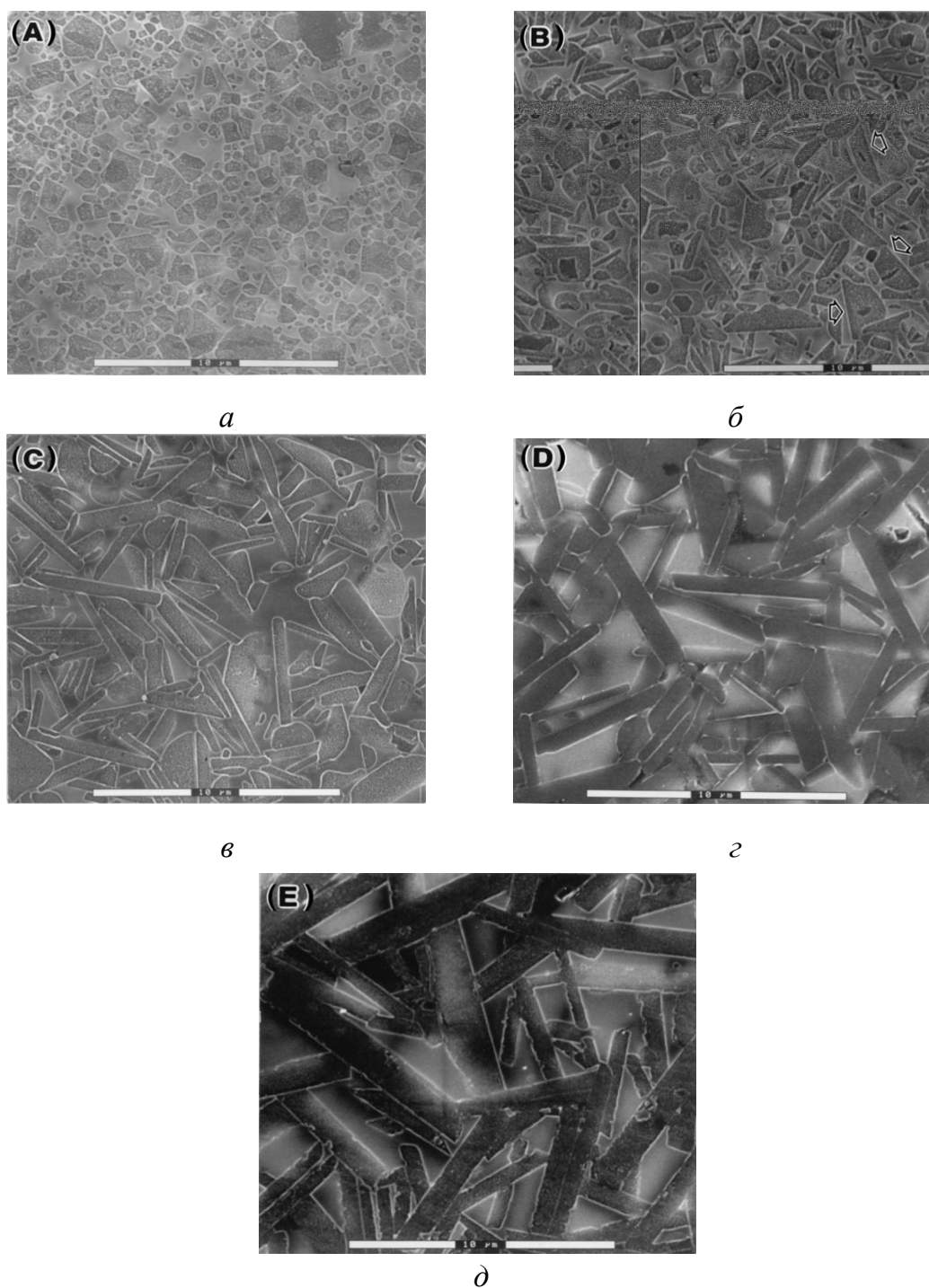


Рис. 1.9. Фотографии микроструктуры SiC, обожженного при 1950 °С (исходный порошок β -SiC) через определенные промежутки времени: $a - 0,5$; $b - 1$; $v - 3$; $z - 5$; и $\delta - 7$ ч [12]

Размер и форма зерен оказывают решающее влияние на механические свойства. Прочность керамики с пластинчатыми зёрнами \sim в 2 раза выше, чем у материала с равноосными зёрнами [13].

Таким образом, карбид кремния обладает большим количеством структурных политипов. Атомы кремния и углерода пребывают в состоянии sp^3 -гибридизации. Но, несмотря на то, что для решетки характерен одинаковый ближний порядок (атомы кремния имеют связи только с атомами углерода и наоборот), дальний порядок может отличаться, что и приводит к политипизму [14]. Эти различия принимают периодичный характер и определяют образованный политип. Структурные различия отражаются на всех свойствах, в частности температурных, электрофизических и др. Это делает тот или иной политип предпочтительным для различных практических применений.

1.3. Особенности спекания карбида кремния

Несмотря на широкую гамму керамических материалов различного назначения, 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 гораздо более низкой температурой спекания. Подобное возможно только посредством направленного управления формированием структуры керамики, основываясь на существующих взаимосвязях в цепочке состав – структура – свойство – технология, что является надежным способом интенсификации технологических процессов, снижения себестоимости и повышения качества готовой продукции.

Свойства керамики из карбида кремния во многом зависят от методов получения. Количество, состав и кристалличность фаз, располагающихся по границам зерен, оказывают значительное влияние на свойства материала и их определяют. Поскольку для высокочистых исходных порошков при обжиге не происходит эффективного спекания частиц, то в шихту обязательно вводят активирующие добавки, образующие с основным материалом относительно стабильные аморфные либо кристаллические фазы, понижающие поверхностную энергию на границе между контактирующими частицами за счет образования промежуточных прослоек.

1.3.1. Основные закономерности спекания керамических материалов и факторы, на него влияющие

Развитие теоретических основ понимания процесса спекания основано главным образом на успехах наук о конденсированном состоянии вещества – физики и химии твердого тела, кристаллофизики и кристаллохимии, теории строения жидкостей. В настоящее время разработаны различные представления о кинетике процессов спекания, основывающиеся как на теоретическом рассмотрении взаимодействия частиц, так и на эмпирической обработке экспериментальных данных о спекании.

При рассмотрении механизмов и классификации процессов спекания прежде всего учитывают состояние фаз, участвующих в массопереносе. Две основные

группы протекающих процессов подразделяют на твердофазное и жидкофазное спекание. При классификации процессов спекания также принято выделять горячее прессование и реакционное спекание.

1.3.1.1. Горячее прессование керамических материалов

Один из перспективных методов создания материалов – метод горячего прессования – обеспечивает получение керамических изделий с малым перепадом плотности по объему [15 – 18]. Горячим прессованием принято считать одновременное прессование и спекание порошков металлов, сплавов, металлических и неметаллических соединений. Данный метод спекания может быть применен для очень большого класса материалов. Прежде всего, это относится к твердым тугоплавким соединениям (карбидам, боридам, нитридам и силицидам), обладающим высокими температурами плавления, твердостью и крайне малой пластичностью [19, 20].

Основными преимуществами горячего прессования являются высокая плотность изделий, значительное снижение давлений прессования и сокращение времени спекания. Практически время спекания горячим прессованием колеблется для разных материалов от десятков секунд до десятков минут [19].

Метод горячего прессования позволяет получать материал с плотностью близкой к теоретической и высокими механическими свойствами. Прессование проводят обычно в пресс-формах из графита или нитрида бора при давлениях 10 – 50 МПа и температурах 1700 – 2000 °С. Высокая стабильность кристаллических решеток тугоплавких неметаллических соединений, связанная с наличием жестких направленных ковалентных связей, определяет низкую концентрацию и подвижность дефектов решетки, заторможенность диффузии в ней. Это затрудняет протекание процессов диффузионно – вязкого течения и повакансионного растворения, ответственных за массоперенос и уплотнение при твердофазном спекании. Учитывая вышесказанное, перед прессованием в керамику вводят активирующие спекание добавки или проводят физическое активирование (используют ультрадисперсные порошки, обрабатывают их взрывом для увеличения дефектности, удаляют с поверхности влагу и оксидные слои и т.д.) [21, 22].

Достоинством метода горячего прессования являются хорошие прочностные характеристики получаемых изделий, минимальные допуски по размерам заготовок, сокращение времени спекания, поскольку процессы прессования и спекания совмещаются. Недостатком метода является быстрый износ пресс-форм, невысокая производительность процесса [23].

Спекание карбида кремния часто проводят методом горячего прессования. В качестве примера может послужить результат синтеза материала на основе SiC, содержащего 15 мас. % добавки AlN – Re₂O₃ (Re = Y³⁺, La³⁺, Nd³⁺). Смесь порошков помещали в графитовую форму (40 × 40 мм) с использованием BN в качестве засыпки. Горячее прессование осуществляли при давлении 30 МПа в атмосфере азота. Температура спекания 1850 °С достигалась за 30 мин. Полученные образцы имеют следующие показатели: HV = 21 – 25 ГПа, K_{1C} = 3,0 – 5,0 МПа·м^{1/2}, σ_{изг} = 350 – 500 МПа [24].

Возможно спекание карбида кремния методом горячего прессования и без модификаторов. Обнаружено [25], что выдержка в течение 30 мин при температуре 1800 °С и давлении 2 ГПа приводит к образованию прочных связей между зернами SiC. Относительная плотность синтезированного материала составила более 99 % от теоретической, HV = 27 – 33 ГПа, K_{1C} = 3,5 – 3,9 МПа·м^{1/2}.

Горячее прессование получило широкое распространение, особенно в связи с расширением областей применения сплавов на основе тугоплавких металлов, а также карбидов, боридов, нитридов, силицидов, сульфидов, оксидов. Этот способ является единственным методом синтеза крупных и в то же время плотных заготовок из редких металлов: вольфрама, молибдена, тантала, циркония, карбида и нитрида бора, чистых карбидов, боридов, нитридов и силицидов редких металлов – титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, сульфидов церия и тория, гексаборидов редкоземельных и щелочноземельных металлов, при изготовлении плотных изделий из оксидов. Изделия из этих соединений находят широкое применение в различных областях техники, поскольку обладают высокими температурами плавления (2000 – 3500 °С), твердостью, часто уступающей только твердости алмаза, высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах, рядом специальных физических свойств (высокой или низкой электропроводностью,

способностью переходить в сверхпроводящее состояние при относительно высоких температурах), полупроводниковыми свойствами [19].

1.3.1.2. Спекание керамических материалов по твердофазному механизму

Особенности спекания керамики с добавками рассмотрены в значительном количестве работ [26 – 28]. Однако до настоящего времени не создано единой теории спекания. Процессы, происходящие при спекании керамических материалов с добавками разной природы различны; в каждом случае действует несколько механизмов, один из которых является преобладающим.

При рассмотрении процесса спекания керамических материалов выделяют 3 основные стадии [26]:

1. Припекание с увеличением площади контакта спекающихся зерен. Частицы сохраняют свою индивидуальность, поры – взаимосвязаны. Кинетика уплотнения на этой стадии определяется процессами, происходящими в точке контакта индивидуальных частиц. В этом случае важную роль играет не только структурное состояние, но и геометрия контактирующих зерен. Скорость деформирования или подстройки частиц на этой стадии весьма высока.

2. На этой стадии «фаза пустоты» представляет собой совокупность неизометрических пор; среднее расстояние между источниками и стоками вакансий значительно меньше линейного размера частиц. Уменьшение объема каждой из пор происходит независимо. Коалесценция возможна только в случае непосредственного столкновения пор.

3. На третьей стадии поры становятся изолированными, расстояние до стоков вакансий постепенно увеличивается вследствие протекающего параллельно процесса рекристаллизации. Залечивание индивидуальной поры происходит из-за ее диффузионного растворения в матрице. На этой стадии возможно диффузионное взаимодействие между порами, т.е. протекание процесса коалесценции.

Считается [26], что беспористую керамику можно получить только при ограничении скорости роста кристаллов. В этом случае захваченные медленно растущими кристаллами поры могут диффузионно выходить на границы. Роль ограничителя роста кристаллов выполняют модификаторы. Так, добавки, образующие твердые растворы, настолько ускоряют спекание, что процесс

удаления пор опережает рост кристаллов. Спекание на конечной стадии, при размере агрегатов исходного порошка в доли микрометра, может осуществляться подстройкой границ за счет объемной диффузии. До смыкания частиц роста кристаллов практически не происходит из-за препятствующего ему потока вакансий от пор по поверхности зерен [26].

Современные успехи в керамическом материаловедении в первую очередь связаны с развитием теории спекания и технологии нанодисперсных порошков, что позволило решить многие сложные задачи по созданию новых керамических, в том числе композиционных материалов.

Попытки объяснить и математически представить процессы, происходящие при уплотнении пористых твердых тел в области высоких температур, впервые представлены в работах Я.И. Френкеля «О вязком течении твердых тел» и Б.Я. Пинеса «О спекании в твердой фазе» [27, 28].

В первой работе впервые сформулирована идея о том, что уплотнение пористого тела обусловлено тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии системы. Во второй обоснован диффузионный механизм залечивания замкнутой поры. Одним из важнейших открытий этой статьи стало то, что уравнение Кельвина (Томсона), определяющее избыточное давление пара над изогнутой поверхностью жидкости, не содержит массы частиц, а, следовательно, применимо к объектам с нулевой массой, т.е. вакансиям кристаллической решетки.

Я.Е. Гегузиным рассмотрены общие закономерности при спекания, характеризующиеся увеличением радиуса межчастичной хорды на модельных опытах. Принципиальное допущение в этих экспериментах состоит в том, что точка соприкосновения двух контактирующих частиц неподвижна, а усадка является следствием поатомного (поионного) переноса вещества по направлению к этой точке (или повакансионного потока в противоположном направлении), которая со временем оказывается в центре контактного перешейка [26].

Таким образом, по результатам определения изменений размера контактной хорды со временем и температурой можно определить преобладающий механизм массопереноса. Для этой цели служат т.н. диаграммы спекания, впервые предложенные Эшби, расчет которых на примере спекания металлических порошков проведен М.М. Ристичем [29].

Я.Е. Гегузиным рассматривается процесс припекания как одноименных твердых тел, так и разнородных материалов, осложненный взаимной диффузией компонентов. Кроме того, им сформулированы общие принципы уплотнения пористых тел под воздействием внешнего давления, установлено влияние на припекание гравитационных и остаточных напряжений.

Гегузиным впервые введено понятие «активность к спеканию». Автором предложено считать более активным порошок, прессовка из которого при прочих равных условиях уплотняется с большей скоростью.

Для нахождения количественных характеристик активности в [26] предложено использовать модель активного материала, в которой зерно представляет собой совокупность чередующихся слоев неискаженной решетки, характеризующихся объемным коэффициентом диффузии D_0 , и тонких прослоек с повышенной диффузионной проницаемостью, свойства которых могут быть описаны поверхностным коэффициентом диффузии D_s . В этой модели предполагается, что ширина равновесного слоя составляет λ_0 , активного слоя – λ_s . Тогда справедливо выражение для эффективного коэффициента диффузии D^* :

$$D^* (\lambda_0 + \lambda_s) \approx D_0 \lambda_0 + D_s \lambda_s. \quad (1.4)$$

Поскольку $\lambda_s \ll \lambda_0$, то

$$D^* \approx D_0 + \frac{\lambda_s}{\lambda_0} D_s \quad (1.5)$$

Характеристикой активности служит безразмерный коэффициент χ :

$$\chi = \frac{D^*}{D_0} \approx 1 + \frac{\lambda_s}{\lambda_0} \frac{D_s}{D_0} \quad (1.6)$$

Необходимо отметить, что указанные соотношения справедливы только при условии, что $\lambda_0 \ll (D_0 \tau)^{1/2}$.

Развитие физическая теория спекания получила, например, в [30], где авторы разработали пространственную модель структуры порошкового тела и методику расчета процесса спекания керамики, позволяющие описать все стадии процесса. Модель учитывает влияние роста кристаллов на спекание керамических материалов и кристаллизацию стеклофазы для материалов, ее содержащих. Доказана адекватность модели и расчетной методики процесса спекания

материалов с известными механизмами массопереноса – вязким течением, объемной диффузии, вязким течением с учетом кристаллизации стеклофазы.

Коэффициент диффузии увеличивается при введении добавок, образующих твердые растворы; их количеством регулируют концентрацию дефектов. Применение специальных методов синтеза порошков дает возможность получить размеры частиц на уровне десятков нанометров, что существенно ускоряет процессы спекания.

Значительный вклад в представление о спекании внес М.Ю. Бальшин [31], который качественно рассмотрел особенности деформации ансамбля частиц и установил некоторую аналогию между процессами спекания и холодного прессования; предположил возможность скольжения частиц на начальных стадиях процесса. Он установил в случае неравноплотности прессовок явление зонального спекания, которое приводит к образованию пористости в спекшемся изделии.

В.А. Ивенсен полагал, что современное ему состояние теории спекания оправдывает возврат к феноменологическим исследованиям, цель которых – установление законов кинетики уплотнения, а также ее количественное описание [32]. Переменной величиной, наиболее полно отражающей происходящие процессы, является объем пор. Зависимость этого объема от времени изотермического спекания описывается соотношением:

$$v = v_n (qm\tau + 1)^{-\frac{1}{m}}, \quad (1.7)$$

где v_n – объем пор в начале изотермической выдержки;

τ – продолжительность изотермической выдержки;

q и m – постоянные, зависящие от температуры и свойств порошка.

Константы уравнения Ивенсена, в отличие от многих других эмпирических зависимостей, носят физический смысл: q представляет собой скорость относительного сокращения объема пор к моменту начала изотермической выдержки; m – интенсивность снижения скорости сокращения объема пор. Константа m определяется только свойствами исходного порошка в данных условиях (температура, среда обжига), поскольку скорость сокращения объема пор не зависит от начальной плотности спрессованного тела [32].

Феноменологический метод позволяет дать четкую трактовку термина «активность», под которым в этом случае фактически понимается значение константы q . Аналогично, величина t характеризует снижение активности со временем. Таким образом, можно, не прибегая к расчетам физико–химических констант, которые, порой, являются достаточно трудоемкими, количественно оценить активность к спеканию порошков, например, синтезированных различными методами.

Метод Ивенсена предполагает исследование феноменологически элементарных процессов, которые могут быть описаны относительно простыми, обобщенными зависимостями и часто с помощью эмпирических уравнений, хотя их физическая природа может быть достаточно сложной.

В теории спекания признаками феноменологически элементарных процессов являются [32]:

- подчинение простой кинетике, оцениваемой порядком реакции;
- наличие простой температурной зависимости, характеризующейся постоянной или изменяющейся по определенному закону энергией активации.

Скорость усадки по Ивенсену может быть описана уравнением:

$$\frac{dV_1/d\tau}{dV_2/d\tau} = k \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n, \quad (1.8)$$

где V_1 и V_2 – объемы пор для двух прессовок из одного и того же материала с различной пористостью;

k и n – константы.

Следовательно, одной из особенностей твердофазового спекания является постоянство относительного сокращения объема пор при одновременном спекании порошковых тел с различной начальной плотностью. Феноменологическая теория доказывает [32], что введение малых количеств добавок легкоплавкой фазы не изменяет основных принципов спекания заготовок. Отмечается, что использование легкоплавкого модификатора аналогично влиянию уменьшения размера частиц при твердофазовом спекании.

Для описания процесса спекания предлагаются структурно – энергетические критерии, например:

$$n = \frac{K_2/\Pi_2}{K_1/\Pi_1}, \quad (1.9)$$

где K_1 и K_2 – коэффициенты упаковки до и после спекания;

Π_1 и Π_2 – пористость образцов до и после спекания, соответственно.

Указанные соотношения могут быть сведены к уравнениям, предложенным Ивенсеном:

$$\frac{V_c}{V_n} = \frac{d_n(d_0 - d_c)}{d_c(d_0 - d_n)}, \quad (1.10)$$

$$V_c = m \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_0} \right); \quad v_n = m \left(\frac{1}{d_n} - \frac{1}{d_0} \right) \quad (1.11-1.12)$$

где V_n и V_c – соответственно объемы пор до и после спекания;

m – масса прессовки;

d_0 – истинная плотность вещества;

d_n и d_c – начальная плотность прессовки и плотность после спекания, соответственно.

Для высокодисперсных порошков в ряде случаев считают вероятным механизм спекания за счет скольжения частиц с последующей подстройкой границ при одновременной деформации частиц за счет объемной диффузии. Такой механизм предложен В.Д. Джонсом и развит в работах Я.Е. Гегузина [26]. В литературе [30] этот механизм представлен как один из основных при уплотнении порошков с размером частиц, составляющим десятые доли микрометра. Такое спекание вполне вероятно, т.к. силы всестороннего сжатия, возникающие за счет поверхностного натяжения в пористой системе при размере частиц около 1 мкм составляют $\sim 0,5$ МПа.

Таким образом, высокая дисперсность порошков является неременным условием изготовления высокоплотных керамических материалов при их спекании. В [26] установлена взаимосвязь между временами, необходимыми для осуществления равной степени припекания совокупности сферических частиц, начальные радиусы которых отличаются в k раз, т.е. $R_{02} = kR_{01}$. При этом, показано, что в общем случае справедлив «закон размеров»:

$$\tau_2 = k^\gamma \tau_1 \quad (1.13)$$

Величина γ имеет значения, зависящие от механизма переноса вещества: в случае вязкого течения $\gamma = 1$, переноса вещества через газовую фазу $\gamma = 2$, объемной диффузии $\gamma = 3$, поверхностной диффузии $\gamma = 4$.

Примером использования метода твердофазного спекания для синтеза материала на основе карбида кремния может послужить результат эксперимента, описанный в [33]. α – SiC с добавкой 0,5 мас. % B₄C и 1 мас. % C обжигали в среде аргона в интервале температур 2050 – 2150 °С с выдержкой в течение 15 мин при максимальной температуре. Образцы с относительной плотностью 96 % синтезированы при температуре 2050 °С. Обнаружено, что карбид бора создает вакансии, которые увеличивают коэффициент объемной диффузии в карбиде кремния и делают его равным коэффициенту поверхностной диффузии, в то время как свободный углерод препятствует рекристаллизации зерен SiC.

Авторы статьи [34] применяли метод двухступенчатого твердофазного спекания. Спрессованные изостатическим способом образцы из α – SiC обжигали в среде аргона. Температуру поднимали до 2030 °С, затем быстро снижали до 1980 °С и выдерживали при этом значении в течение 12 ч. В результате синтезирован материал, обладающий относительной плотностью 98,5 % и $K_{1C} = 3,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Обнаружено, что, применяя подобную технологию обжига, можно полностью исключить рекристаллизацию зерен карбида кремния.

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что спекание керамических материалов при высоких температурах и длительных выдержках нецелесообразно. Эффективнее изменять активность порошков, что позволяет в ряде случаев снизить температуру спекания на 300 – 400 °С и получать керамику с плотностью 98 – 99 % от теоретической.

1.3.1.3. Спекание керамики с добавками, образующими жидкую фазу

Кинетика процессов, происходящих во время спекания при наличии жидкой фазы, существенно зависит от пористости полуфабриката, количества жидкости, линейного размера частиц, смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. Она также зависит от того, появилась ли жидкость вследствие плавления легкоплавкого компонента смеси или контактного плавления.

Заслуга в теоретическом осмыслении спекания в присутствии жидкой фазы принадлежит Кингери [35]. Именно он впервые обосновал возможность полного уплотнения пористых заготовок при наличии менее 35 об. % жидкой фазы в системе. В этом случае спекание не прекращается в момент максимального стягивания тугоплавких частиц, поскольку происходит растворение контактных участков и дальнейшее сближение центров зерен. В итоге объемное содержание кристаллических фаз в материале составляет 80 – 90 % вместо 60 – 65 % для случая, когда расплав не растворяет частицы.

Согласно Кингери, необходимым условием спекания является смачивание частиц твердой фазы и проникновение жидкости между этими частицами. В результате действия капиллярных сил обжигаемая заготовка оказывается под давлением, эквивалентным гидростатическому давлению, приложенному ко всей системе. В точках контакта частиц, разделенных тонкими прослойками жидкости, давление выше, чем среднее гидростатическое давление, приложенное ко всей системе. Это приводит к повышению химического потенциала вещества спекаемой фазы в точках контакта.

В случае, когда жидкая фаза появляется вследствие плавления малого количества добавки, при условии растворения тугоплавкого компонента в легкоплавком, последовательность процессов может быть представлена совокупностью явлений перегруппировки, растворения – осаждения и формирования твердого каркаса (твердофазового спекания) [26].

Для описания кинетики процесса на стадии растворения – осаждения, Кингери вывел уравнение:

$$\frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} = \left(\frac{6k_2 \delta DC_0 \mathcal{V}_m}{k_1 RT} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{4}{3}} \tau^{\frac{1}{3}}, \quad (1.14)$$

где $\Delta \ell / \ell_0$ и $\Delta V / V_0$ – линейная и объемная усадки образца, соответственно;

k_1 и k_2 – геометрические константы;

δ – толщина жидкой пленки между твердыми частицами;

D – коэффициент диффузии;

C_0 – растворимость твердой фазы в жидкой;

γ – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ;

V_m – молярный объем растворяемой твердой фазы;

R – газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 r – первоначальный радиус частиц;
 τ – продолжительность процесса.

Соотношение (1.14) применимо для сферических частиц при диффузионном контроле скорости переноса вещества. Для многих систем характерен призматический габитус частиц, которые могут соприкасаться гранями или ребрами. Для этого случая Кингери пришел к аналогичному соотношению, но с другими геометрическими константами и показателями степени при r и τ :

$$\frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} = \left(\frac{2k_4 C_0 \gamma V_m}{k_3 RT} \right)^{\frac{1}{2}} r^{-1} \tau^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

где k_3 и k_4 – геометрические константы.

Процесс перегруппировки детально изучен В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич и И.А. Лавриненко на прессовках порошков взаимно – нерастворимых металлов с резко отличающимися температурами плавления. Общая особенность кривых усадки при температуре, превышающей температуру плавления, состоит в том, что быстрая усадка сменяется практически ее полным прекращением. Такой ход кривых объясняется тем, что процесс перестройки системы в отсутствии взаимной растворимости твердой и жидкой фаз является определяющим. Ускорение процесса может быть достигнуто лишь повышением температуры, которое приводит к уменьшению краевого угла смачивания и к проникновению расплава в зазор между частицами [36].

Таким образом, анализ современного состояния теории и практики спекания порошковых тел позволяет выявить основные направления их развития.

Физика спекания основана на фундаментальных закономерностях массопереноса и в качестве исходных параметров оперирует основными физико–химическими свойствами вещества – коэффициентами диффузии, вязкости, параметрами кристаллической решетки, поверхностным натяжением, мольным объемом и др. При этом используют главным образом плоские модели, что не всегда адекватно уплотнению реальной заготовки. Тем не менее, физическая теория спекания обеспечивает принципиальную возможность прогнозирования результата спекания.

Феноменологический подход позволяет адекватно описать весь процесс уплотнения заготовки при спекании. В его рамках разработаны методы математического моделирования на основе экспериментального изучения спекания реального полуфабриката. Это описание не учитывает количественно механизмы переноса, лимитирующие спекание, что не всегда дает возможность выявить способы интенсификации процесса. В этом случае также отсутствует возможность прогноза результата спекания ранее не исследованного материала.

Спекание реальных порошков представляет особую проблему. Если в этом случае формально применять выводы, полученные при исследовании моделей, то определить основные процессы оказывается невозможным, поскольку уплотнение реальных порошков связано с неравновесным состоянием спекающейся системы. Поэтому, полученные из чисто теоретических соображений результаты нередко расходятся с экспериментальными данными, определяя лишь общее направление процессов спекания. Этого, естественно, совершенно недостаточно для разработки рациональных режимов обжига материалов и изделий в производстве, сознательного управления процессом спекания, а, следовательно, для получения на основе различных исходных компонентов спекшихся материалов с наперед заданными свойствами, структурами, эксплуатационными характеристиками. Для решения данной проблемы часто применяют различные экспериментальные формально – кинетические методы исследования процессов спекания реальных систем.

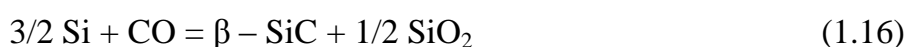
1.3.1.4. Реакционное спекание керамических материалов

Реакционное спекание – это процесс снижения пористости заготовки за счет заполнения пор конденсированными продуктами химических реакций, протекающих при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном состоянии. При этом обязательным условием является увеличение молярного объема новообразований по сравнению с молярным объемом реагирующих исходных конденсированных фаз заготовки, то есть положительный объемный эффект реакции [5].

Как правило, для реакционного спекания лимитирующей стадией является транспорт газообразных или жидких продуктов внутрь обжигаемого тела.

Материал, получаемый при обжиге заготовки из карбида кремния в смеси с углеродом в парах или расплаве кремния называется самосвязанным карбидом кремния. В первых работах по реакционному спеканию (1962 – 63 гг.) [37, 38] исследование проводили в широком интервале температур, вплоть до 1700 °С, с целью установления основных закономерностей, имеющих место в ходе реакционного спекания карбида кремния. Было установлено, что процессы, способствующие образованию связки и ведущие к уплотнению и упрочнению материала, протекают в интервале 1000 – 1450 °С. Дальнейшее нагревание в коксовой засыпке приводит к разрушению структуры, а в других засыпках положительного эффекта не дает. Также немаловажным является то, что с уменьшением содержания кремния в шихте доведение реакции до конца облегчается, поэтому его количество должно быть ограничено 25 – 60 %. При более высоком его присутствии продукты реакции ограничивают доступ газообразных компонентов вглубь материала.

Для достижения максимальной плотности и прочности самосвязанного карбида кремния режим обжига должен быть подобран таким образом, чтобы обеспечить полный перевод свободного кремния в продукт реакции. При этом процесс реакционного спекания зависит от взаимодействия элементарного кремния с компонентами газовой фазы. Обнаружено [37, 38], что в среде CO и N₂, а также в смеси этих газов, образуется несколько продуктов реакции. В начальной стадии реакционного спекания, проходящей в наружных слоях изделия, кремний шихты реагирует с оксидом углерода по реакции:



Продуктами этой реакции являются кубическая модификация карбида кремния и кристобалит. При этом взаимодействия кремния с азотом еще не наблюдается. С увеличением температуры и времени выдержки преобразование проходит и в более глубоких слоях наряду со следующей реакцией:

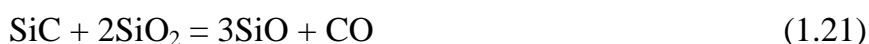


В данном слое оставшийся кремний дает дополнительное количество карбида кремния и оксинитрид кремния. Одновременно часть кремния реагирует непосредственно с азотом с образованием α и β – нитрида:



В наиболее глубоких слоях в основном идет образование нитрида кремния. Вероятно, это связано с тем, что более активно кремний взаимодействует с оксидом углерода (II), поэтому по мере продвижения смеси CO и N₂ внутрь изделия в первую очередь потребляется CO. Затем часть CO и N₂, в наиболее глубоких слоях в газовой фазе остается все меньше оксида углерода (II), и реакционное спекание определяется в основном реакцией кремния с азотом [38].

Выше 1500 °C начинается потеря массы, которая связана с образованием и удалением летучего SiO [37]:



Таким образом, существует ряд факторов, оказывающих влияние на уплотнение материала в ходе реакционного спекания, в частности характер термообработки и состав газовой среды.

Следует отметить, что обычно относительная плотность изделий, полученных реакционным спеканием, не превышает 0,85 – 0,90, а механическая прочность изделий, полученных горячим прессованием, значительно выше.

1.3.2. Жидкофазное спекание карбида кремния

Наиболее важными технологическими факторами, контролирующими процесс жидкофазного спекания SiC, являются: свойства исходного порошка карбида кремния, атмосфера обжига (азот или аргон), количество и состав жидкой фазы, время и температура обжига, методы активации порошка [39].

Свойства исходных порошков во многом определяют их поведение при спекании. Установлено, что с увеличением дисперсности степень взаимодействия повышается. Так как запас поверхностной энергии тем больше, чем больше суммарная поверхность частиц, то процесс спекания ускоряется с увеличением их дисперсности и шероховатости, при этом плотность и прочность изделий возрастают. При одной и той же плотности механические и электрофизические свойства изделий после спекания тем выше, чем выше дисперсность исходного порошка.

Шероховатость поверхности частиц и дефектность кристаллического строения способствуют усилению диффузионной подвижности атомов, что

позволяет получать более плотные и прочные изделия. Структура спекшихся из тонких порошков изделий может отличаться наличием большого числа крупных зерен, выросших в результате рекристаллизации при спекании [40].

Прочность SiC – керамического материала зависит от его формы (β - или α -) и морфологии зерен [41, 42]. Механическая прочность SiC 3C не так высока, как у 6H-SiC, так как спекшийся 6H-SiC состоит из удлиненных или полиэдрических зерен, а 3C-SiC из сферических зерен, образующих сцепленную структуру. Эта взаимосвязанная структура сферических частиц повышает трещиностойкость керамики [43].

Одной из основных проблем керамического материаловедения является задача повышения трещиностойкости. Существует два принципиально различных подхода к решению этой проблемы и снижению склонности к разрушению при докритических нагрузках.

Первый состоит в создании такой структуры материала, которая включала бы элементы, препятствующие распространению трещины, изменяющие ее траекторию или затупляющие вершину, тем самым снижая концентрацию напряжений. Второй путь – рассеяние энергии у вершины трещины, т.е. так называемый «эффект экранирования напряжений». Процессы, препятствующие распространению трещины, включают ее взаимодействие с границами раздела и порами.

Границы могут способствовать ограничению роста трещины до критического размера, а также переориентировать и тормозить ее распространение. В этом отношении перспективно введение добавок, работающих по принципу второй фазы либо образующих в пограничной области субструктуры, препятствующие ее дальнейшему распространению (взаимосвязь состав – структура – свойства).

Рассеяние энергии у вершины трещины может быть реализовано путем создания микротрещиноватых структур, в результате полиморфных превращений метастабильных фаз, при «вытягивании» элементов структуры из материала матрицы у вершины трещины, за счет необратимой пластической деформации фазы, введенной в хрупкую матрицу.

Эффект перекрытия трещины мостиками связи реализуется в однофазной крупнозернистой керамике, а также в композиционных материалах, упрочненных пластичными частицами, нитевидными кристаллами или волокнами [44].

В статьях [45, 46] описана комбинация Al_2O_3 и Y_2O_3 в качестве добавки, микроструктура которой представлена удлиненными зернами. Она привлекла особое внимание благодаря способности обеспечивать залечивание трещин или их отклонение от первоначального направления.

Авторы статьи [47] обжигали два материала на основе SiC, именуя их S1 и S2, которые содержали постоянное количество Al_2O_3 , Y_2O_3 (7 и 2 мас. %, соответственно), но различное количество CaO (1 и 3 мас. %). Плотность конечного материала составила более чем 95 % от теоретической плотности. Испытания проводили в интервале температур $1750 \div 1900$ °C. Уплотнение происходило за счет образования жидкой фазы между Al_2O_3 , Y_2O_3 и CaO. Получена микроструктура с удлиненными и равноосными зернами со средним размером частиц менее 10 мкм. Определены такие механические свойства, как твердость, модуль упругости и трещиностойкость, значения которых представлены в табл. 1.2.

Обнаружено [47], что с увеличением температуры обжига до 1800 °C механические свойства увеличиваются, а затем уменьшаются при 1900 °C. Максимальными значениями K_{IC} , HV и E обладали образцы, обожженные при 1800 °C. При увеличении температуры до 1900 °C происходит уменьшение плотности. Предполагается, что это связано с увеличением улетучивания SiO и CO при повышении температуры обжига до 1900 °C.

Таблица 1.2

Механические свойства образцов [47]

Механические свойства	Температура обжига, °C					
	1750		1800		1900	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	4,10	3,90	5,70	4,20	4,50	4,00
HV, ГПа	20,70	19,20	23,20	22,12	22,60	20,00
E, ГПа	290,00	280,00	410,00	380,00	330,00	310,00

Температура термообработки также оказывает решающее влияние на степень восстановления прочности и степень залечивания трещин в материале. После отжига на воздухе при оптимальной температуре трещина почти полностью исчезает, а прочность восстанавливается до величины прочности исходных образцов. Кроме того, простая термообработка керамики SiC, обожженной с CaO–Al₂O₃–Y₂O₃, на воздухе при 1100 °С в течение 1 ч приводит к дальнейшему увеличению прочности до величины 1050 МПа [48]. В указанной работе качестве исходных порошков использовали α–SiC, β –SiC, AlN, Er₂O₃, Y₃Al₅O₁₂, Al₂O₃, Y₂O₃ и CaO (99,9 % чистоты). В табл. 1.3 приведен состав партий и режимы обработки материалов.

Термообработка в воздушной среде длилась 1 ч при различных температурах в диапазоне от 1200 °С до 1500 °С для SC1, от 1100 °С до 1300 °С для SC2, и от 1000 °С до 1200 °С для SC3. Микроструктура трех исследуемых материалов показана на рис. 1.11. Значения трещиностойкости и прочности на изгиб при комнатной температуре приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.3

Состав партий и режим обработки карбида кремния [48]

Наименование образца	Состав партии, мас. %	Относительная плотность, %	Режим обработки	
			Горячее прессование	Обжиг
SC1	77,98 β–SiC + 0,79 α–SiC + 11,40 AlN + 19,82 Er ₂ O ₃	99,0	1900°С/1ч/25МПа/N ₂	2000°С/6ч/25МПа/N ₂
SC2	85,60 β–SiC + 0,90 α–SiC + 13,50 Y ₂ Al ₅ O ₁₂	98,9	1810°С/1ч/25МПа/Ar	1910°С/6ч/25МПа/Ar
SC3	86,64 β–SiC + 0,87 α–SiC + 7,05 Al ₂ O ₃ + 4,08 Y ₂ O ₃ +1,36 CaO	98,5	1810°С/1ч/25МПа/Ar	1910°С/4ч/25МПа/Ar

Большое значение имеет скорость подъема температуры в обжиге. При быстром подъеме в крупногабаритных изделиях может наблюдаться местное различие в величине усадки из-за неравномерности прогрева, что приводит к искажению формы изделия [40].

Выдержка отпрессованных изделий при постоянной температуре обжига вызывает сначала резкий, а затем более медленный рост плотности, прочности и иных свойств. Максимальная прочность достигается за довольно короткое время и при дальнейшем увеличении времени изотермической выдержки остается практически неизменной. На практике выдержка в обжиге варьируется от нескольких десятков минут до нескольких часов в зависимости от температуры, состава и требуемой плотности изделия, его размеров и других факторов.

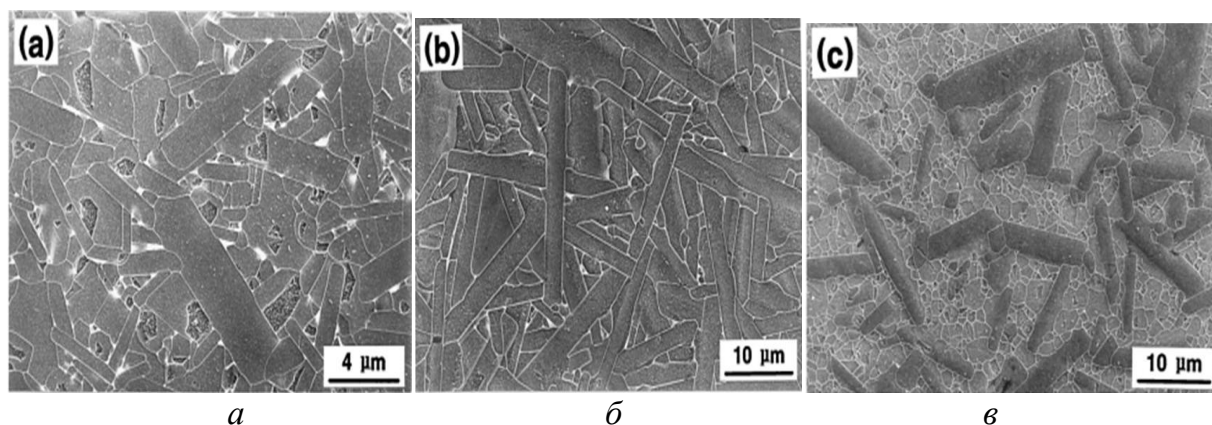


Рис.1.11. Микроструктура карбида кремния с добавками: *a* – SC1, *б* – SC2, *в* – SC3 [48]

Таблица 1.4

Значения трещиностойкости и прочности при изгибе [48]

Материал	Прочность на изгиб, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
SC1	717 ± 46	5,9 ± 0,45
SC2	636 ± 12	8,0 ± 0,52
SC3	721 ± 35	7,0 ± 0,47

В статье [49] рассматривается влияние времени обжига на свойства керамического материала на основе карбида кремния в различных атмосферах (рис. 1.12, 1.13).

В атмосфере аргона рост зерна происходит на протяжении всего времени спекания, в отличие от обжига в азоте. Твердость SiC линейно уменьшается с увеличением времени обжига в атмосфере аргона, но лишь незначительно – в атмосфере N₂.

Таким образом, атмосфера обжига существенно влияет на свойства. Сравнение результатов спекания, проводимого в различных средах, свидетельствует о том, что обжиг в восстановительной среде позволяет достичь большей плотности, чем в нейтральной среде. Это объясняется химическим воздействием восстановительной среды на оксидные пленки, приводящим к их уничтожению. Благодаря этому активируется миграция атомов материала к контактному участку соприкасающихся частиц [40].

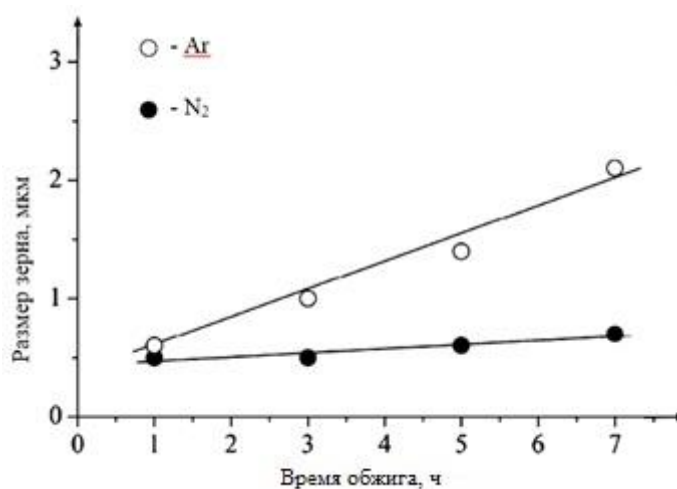


Рис. 1.12. Изменение размера зерна с течением времени обжига [49]

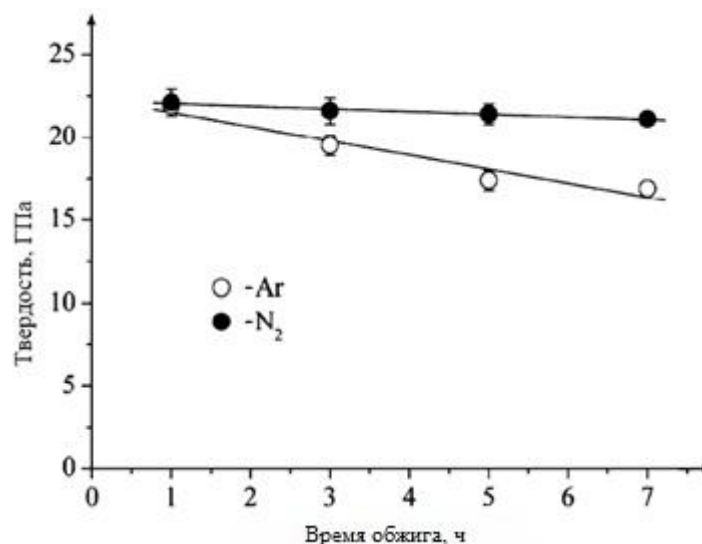


Рис. 1.13. Изменение твердости с течением времени обжига [49]

Полно и быстро происходит спекание в вакууме, которое по сравнению с обжигом в нейтральной среде в большинстве случаев начинается при более низких температурах и дает возможность получить изделия более высокой плотности [40].

В ходе исследования [39] в среде N₂ наблюдали более высокую потерю массы и больший рост зерен при спекании, чем в среде Ar. Эти явления могут быть объяснены более высокой температурой спекания в среде N₂. Было замечено, что при спекании материала в атмосфере N₂, количество азота в нем увеличивается на 1 мас. %, а потеря массы связана с уменьшением содержания кислорода.

Жидкофазное спекание SiC в среде Ar зависит от фазовых соотношений между карбидом кремния и спекающими добавками, например, оксидом иттрия и оксидом алюминия. Значительное влияние оказывают степень смачивания SiC жидкой фазой и растворимость в ней карбида кремния. Показано, что SiO₂, присутствующий на частицах SiC в виде пленки диоксида кремния, играет очень разные роли в процессе спекания по сравнению, например, с порошком Si₃N₄. Существует конкуренция между процессом спекания и реакциями разложения, в результате которых происходит потеря массы. Наиболее важными реакциями разложения являются:



Реакция (1.22) может быть предотвращена путем введения углерода, как например, при спекании SiC с В и С. При добавлении углерода протекает следующий процесс:



Когда материал спекается в среде N₂, может протекать следующая реакция:



При спекании в атмосфере N₂ образуется AlN, который должен растворяться в зернах SiC согласно фазовой диаграмме SiC–AlN. После охлаждения AlN выделяется из раствора и осаждается на границах SiC.

Следовательно, предпочтительно спекание в среде Ar, чем в среде N₂; в качестве предотвращающей разложение добавки должно быть использовано надлежащее количество углерода. Использование С в качестве добавки не оказывает отрицательного влияния на скорость спекания и микроструктуру спекшихся материалов.

Для материалов на основе SiC, полученных жидкофазным спеканием, важным является то, что их микроструктура обязательно характеризуется наличием вторичной фазы по границам зерен в тройных точках. Выбор спекающих добавок влияет на многие свойства, важные для применения керамики в качестве конструкционного материала. Одним из ведущих свойств является устойчивость к окислению за счет образования оксида кремния на границе контакта с агрессивной средой. Окисление происходит не только прямой диффузией кислорода в объем с образованием SiO₂, но также обратной диффузией катионов металлов от межкристаллитной фазы и их последующей реакции с частью образовавшегося SiO₂ [50]. Поскольку именно пленка диоксида кремния обуславливает высокую устойчивость карбида кремния к окислению, весьма интересно провести исследование этой пленки, получить представление о ее происхождении, превращениях в ней различных фаз SiO₂ и ее влиянии на процесс окисления. Ранее предполагалось, что пленка на поверхности окисленного SiC представляет собой аморфный диоксид кремния. Позднее с помощью электронной дифракции были обнаружены кристаллы кристобалита [51, 52].

Использование жидкофазных спекающих добавок может значительно интенсифицировать процесс синтеза керамического материала, повысить степень

его уплотнения. При жидкофазном спекании возрастает сцепление составляющих систему зерен, облегчается перемещение частиц твердой фазы, а смачивающая жидкая фаза приводит к увеличению скорости диффузии компонентов.

Распространенными спекающими добавками являются оксиды алюминия и иттрия с массовым соотношением оксида алюминия к оксиду иттрия больше единицы. Обычно модификаторы вводят в количестве 5–15 мас. %. Чем выше их содержание при спекании, тем выше его скорость. Другими спекающими добавками могут быть: смесь оксида магния и оксида алюминия, оксиды редкоземельных металлов с оксидом алюминия, оксид алюминия, сиалон или оксид иттрия с нитридом алюминия. Обнаружено, что оксид церия (IV) является более дешевой, но менее эффективной спекающей добавкой по сравнению с оксидом иттрия. В свою очередь, La_2O_3 является менее дорогостоящей добавкой, но при использовании La_2O_3 вместо Y_2O_3 приходится увеличивать температуру спекания в среднем на 50 °С [39].

Однако, добавки, используемые для интенсификации процесса спекания, неизменно становятся вторичными фазами в конечном керамическом материале и обычно понижают его механические свойства при высоких температурах. Из этого неблагоприятного эффекта следует сделать вывод о том, что желательно вводить как можно меньшее количество добавок. Кроме того, эффективность модификаторов в значительной степени зависит от однородности их распределения [53].

Увеличение количества спекающих добавок может способствовать как испарению жидкой фазы, так и к реакции между SiC и модификаторами, что приводит к неполному уплотнению [54].

Известно, что разница в химической структуре границ зерен между оксидными и бескислородными составляющими приводит к различиям в термоупругих свойствах на границах фаз и силах химической связи между зернами SiC и фазовыми границами, что приводит к разнице межфазных сил. Отчетливая граница препятствует возникновению поверхностного сцепления, которое является основной предпосылкой для преодоления трещинообразования в материале [55].

Разработке материалов на основе карбида кремния, полученного методом жидкофазного спекания, с использованием оксидных добавок в последние

годы посвящено значительное количество работ. Так, в статье [56] изложены результаты исследований по получению высокоплотных материалов на основе карбида кремния при температурах 1800 – 1900 °С. В качестве спекающих добавок использовали смесь оксидов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, образующих двойную эвтектику $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой 1775 °С.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ [56] установлены 4 двойные эвтектические точки (рис. 1.14) на линиях разрезов между $\text{MgO}\text{--Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (э8), $\text{MgO}\text{--YAlO}_3$ (э9), $\text{YAlO}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ (э10) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ (э11), температуры и составы которых представлены в табл. 1.5.

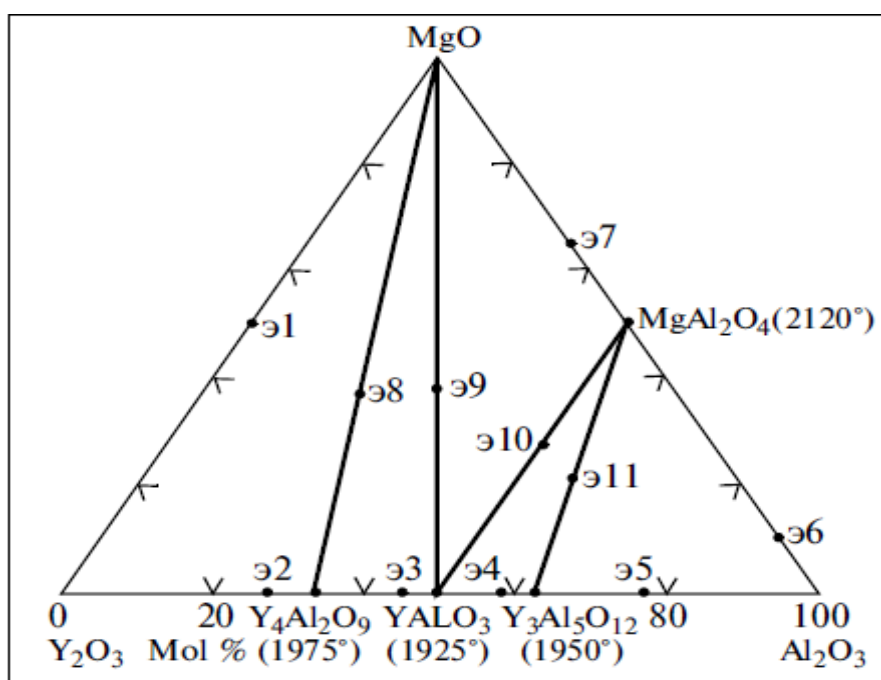


Рис. 1.14. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ [56]

В работе использовали порошок $\alpha\text{-SiC}$ со средним размером частиц $d_{\text{cp}} = 0,8$ мкм, а также порошки Al_2O_3 , Y_2O_3 и MgO , которые имели средний размер частиц $d_{\text{cp}} = 1,2; 0,8$ и $0,6$ мкм.

Для изучения влияния оксидных добавок, взятых в соотношениях, обеспечивающих получение эвтектики в тройной системе $\text{MgO}\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, на уплотнение материала, при спекании были выбраны 4 состава с различной концентрацией оксидов. Расчетные плотности этих материалов, модифицированных эвтектическим составом э11, приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.5

Характеристики эвтектических точек системы MgO—Al₂O₃—Y₂O₃ [56]

Номер квазибинарной эвтектики	Температура, °С	Состав компонентов, мол.%		
		MgO	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
э8	1790	37,0	42,0	21,0
э9	1740	38,0	31,0	31,0
э10	1760	27,5	22,5	50,0
э11	1775	21,0	21,0	58,0

Таблица 1.6

Концентрация компонентов и теоретическая плотность SiC-керамики, легированной оксидными добавками [56]

Номер состава	Концентрация компонентов, мас.%		Теоретическая плотность ρ_T , г/см ³
	α -SiC	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -MgO	
1	95	5	3,25
2	90	10	3,30
3	85	15	3,34
4	80	20	3,38

Образцы обжигали в высокотемпературной вакуумной печи с графитовыми нагревателями и футеровкой в атмосфере особо чистого аргона. Структура материала представлена мелкими зернами (рис. 1.15), преимущественно правильной огранки. Размер частиц твердой фазы зависит от скорости нагревания, длительности изотермической выдержки, количества и состава жидкой фазы.

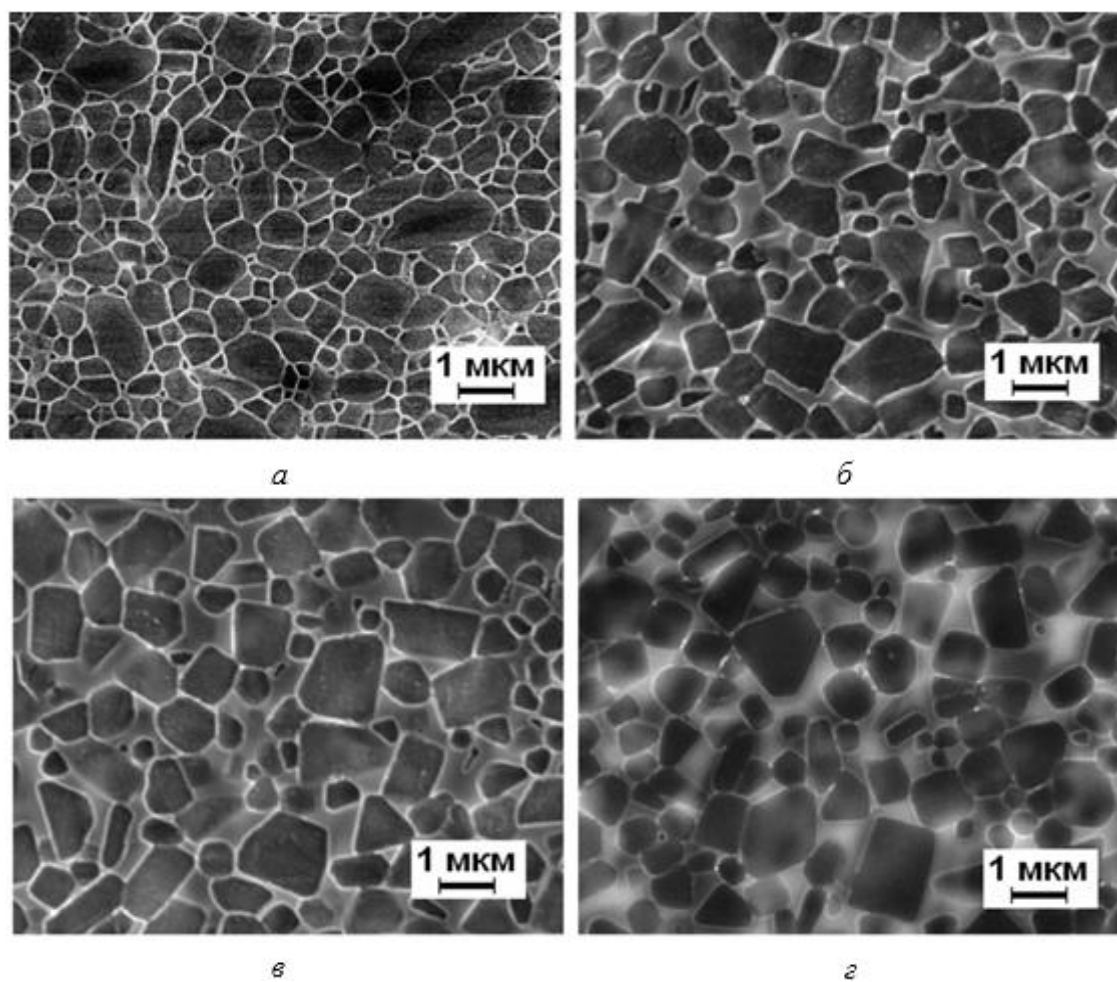


Рис. 1.15. Микроструктура спекшихся карбидкремниевых материалов, полученных методом активированного спекания при температуре 1860 °С: *а* – состав 1; *б* – состав 2; *в* – состав 3; *г* – состав 4 [56]

При минимальном количестве оксидной добавки частицы карбида кремния смачиваются тонким слоем оксида, не позволяющем оптимизировать процесс жидкофазного уплотнения, что приводит к высокой пористости и низким механическим свойствам.

С ростом концентрации оксидов до 10 мас. % возрастает количество жидкой фазы, что способствует активному уплотнению по механизму скольжения частиц SiC по межзеренным границам. Увеличение количества оксидов до 15 – 20 мас. % интенсифицирует процесс уплотнения материала, а также приводит к незначительному росту зерен карбида кремния. Важным параметром для керамических материалов является пористость, ее величина значительно снижает механические свойства (табл. 1.7).

Свойства керамики на основе SiC с добавкой Al₂O₃–Y₂O₃–MgO [56]

Номер состава	Температура спекания, °С	Пористость П, %	Размер пор, мкм		Размер зерна d _{max} , мкм
			Максимальный	Минимальный	
1	1800	12,4	2,0	0,7	1,0
	1830	8,5	1,8	0,8	1,2
	1860	6,0	2,4	0,7	2,0
	1900	9,6	4,0	1,0	2,6
2	1800	11,0	1,9	0,6	1,0
	1830	5,5	2,3	0,6	1,2
	1860	1,4	3,5	0,9	1,6
	1900	7,8	4,1	1,1	2,9
3	1800	10,0	2,3	0,5	1,1
	1830	4,3	2,5	0,6	1,5
	1860	1,0	3,1	0,9	1,8
	1900	7,0	4,2	1,0	3,2
4	1800	7,9	3,1	0,5	1,2
	1830	3,2	3,5	0,7	1,9
	1860	1,0	4,0	0,9	2,1
	1900	1,9	4,7	1,0	3,7

По итогам исследований установлена оптимальная температура спекания композиции SiC–MeO (Me = Al, Mg, Y), которая составляет 1860 ± 10 °С, обеспечивая получение высокоплотной мелкокристаллической структуры материала с равномерным распределением компонентов [56].

Синтезированные в работе материалы обладали высоким уровнем механических свойств: прочностью при изгибе не ниже 660 ± 15 МПа, коэффициентом трещиностойкости $K_{IC} \geq 5,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} и твердостью $HV \geq 18,5 \pm 0,3$ ГПа [56].

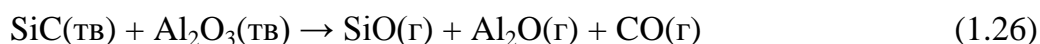
В статье [57] описаны результаты исследования образцов, содержащих постоянное количество Al₂O₃, Y₂O₃ (7 и 2 мас. %, соответственно) и различное

количество CaO (1 и 3 мас. %, соответственно) в качестве модифицирующих добавок. Спекание до относительной плотности > 95 % происходит в интервале температур 1750 – 1900 °С.

Уплотнение с участием жидкой фазы, образованной Al₂O₃, Y₂O₃ и CaO, приводило к получению мелких удлиненных и равноосных зерен со средним размером ≤ 10 мкм. Твердость, модуль упругости и трещиностойкость зависели от температуры обжига и микроструктуры. При повышении температуры до 1800 °С механические свойства возрастали, после чего, при ее увеличении до 1900 °С – снижались; максимальную трещиностойкость, микротвердость и модуль упругости показали образцы, обожженные при 1800 °С.

В зарубежной литературе [58] изложены результаты жидкофазного спекания карбида кремния с добавками AlN–Y₂O₃, Al₂O₃–Y₂O₃ и SiO₂–Y₂O₃. Средний размер частиц всех порошков равен около 0,75 мкм. Общее содержание добавок составляло 20 об. %, причем в каждой системе количество Y₂O₃ было 35 об. %. Отпрессованные образцы обжигали при температурах 1900, 2000 и 2100 °С в атмосфере аргона. Микроструктура данных материалов приведена на рис. 1.16.

Многообещающие результаты получены для образцов с добавкой AlN–Y₂O₃, обожженных при температуре 2000 °С, которые проявляют наименьшие потери массы (около 6 %) и наиболее высокий средний предел прочности при изгибе – около 433 МПа. Образцы с добавками Al₂O₃–Y₂O₃ и SiO₂–Y₂O₃ характеризуются высокими потерями массы, из-за реакции Al₂O₃ и SiO₂ с матрицей SiC с образованием газообразных веществ, таких как Al₂O, YO, SiO и СО. В результате указанных процессов происходит истощение жидкой фазы, что приводит к ухудшению показателей плотности и механических свойств:



Сходство химических и физических свойств редкоземельных оксидов (РЗО) с Y₂O₃ привело Балоба [59] к идее заменить Y₂O₃ другими РЗО. Работа посвящена керамике на основе SiC, полученной путем модифицирования его Y₂O₃, Yb₂O₃, Sm₂O₃ и AlN, что соответствует сокращениям: SC–YYb, SC–YSm, SC–YbSm. В табл. 1.8 приведены составы исследуемых образцов.

Составы исследуемых образцов [59]

Образец	Состав, мас. %				
	SiC	AlN	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
SC–YYb	87	3	4,6	5,4	–
SC–YSm	87	3	3,9	–	6,1
SC–YbSm	87	3	–	5,3	4,7

Образцы прессовали методом горячего прессования при температуре 1850 °С в течение 1 ч при механической нагрузке 30 МПа в атмосфере Ar + N₂, далее отжигали при 1900 °С в течение 10 ч в той же атмосфере.

Получены относительно высокие значения плотности, что подтверждает возможность использования этих добавок для жидкофазного спекания карбида кремния (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Значения плотности для горячепрессованных и обожженных образцов [59]

Образцы	Относительная плотность, %	
	Горячепрессованные образцы	Обожженные образцы
SC–YYb	96,5	94,3
SC– YSm	95,8	93,8
SC–YbSm	94,5	93,0

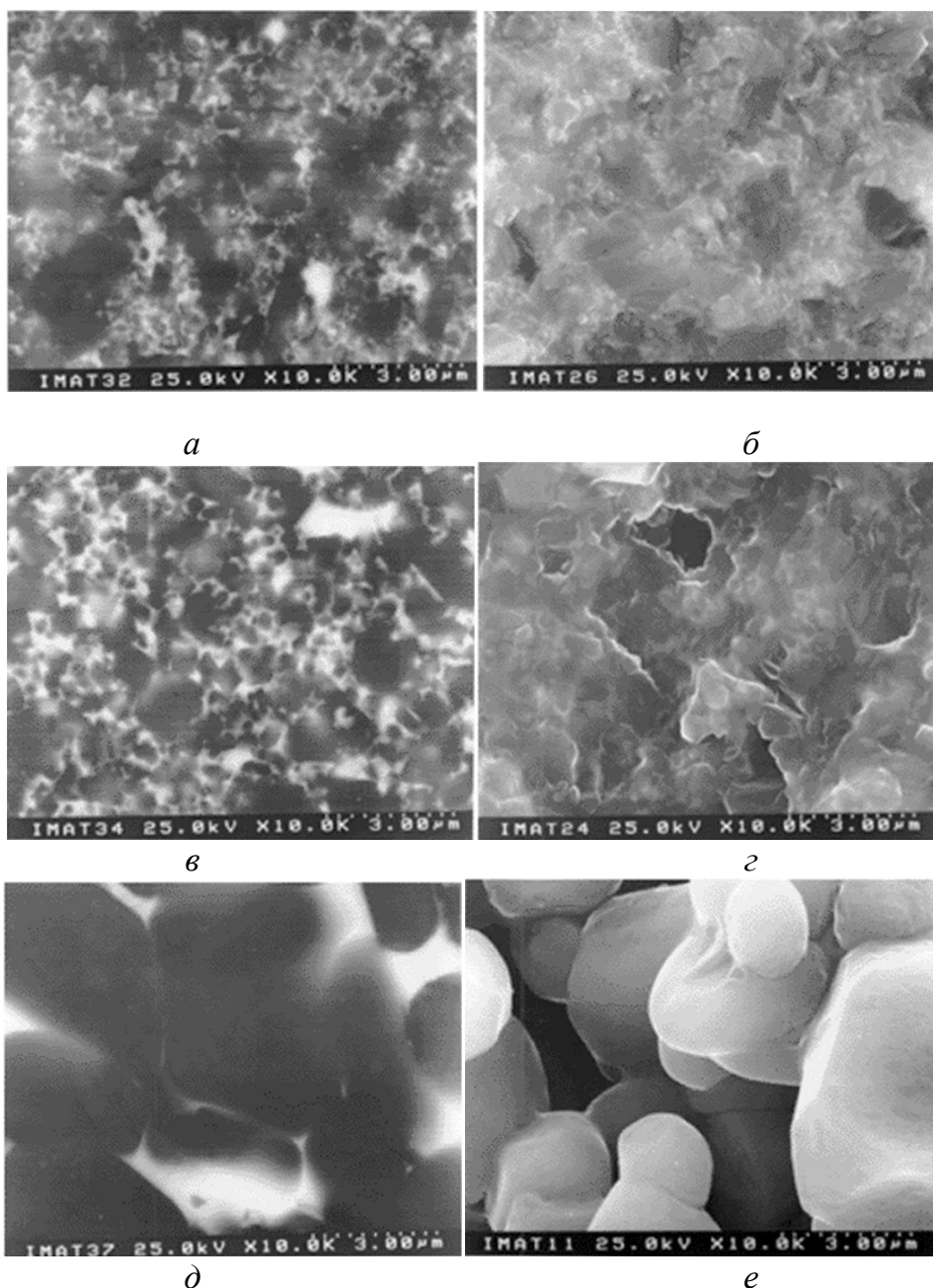


Рис. 1.16. Микроструктура (слева) и поверхность излома (справа) образцов с добавками $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ (*a, б*), $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ (*в, з*), $\text{SiO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (*д, е*) [58]

На рис. 1.17 и рис. 1.18 представлена микроструктура полученной керамики. Данные исследования показали, что обжиг после горячего улучшает механические свойства материала. Образцы с большим содержанием удлиненных зерен имеют более высокую трещиностойкость, и, наоборот, образцы с тонкодисперсной структурой обладают более высокой прочностью.

Известно [60], что горячим прессованием с последующим обжигом под давлением получена упрочненная керамика SiC при использовании AlN и Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) в качестве спекающих добавок. Керамика имеет микроструктуру,

представленную удлиненными зернами α -SiC и межзеренным пространством в виде стекловидной фазы.

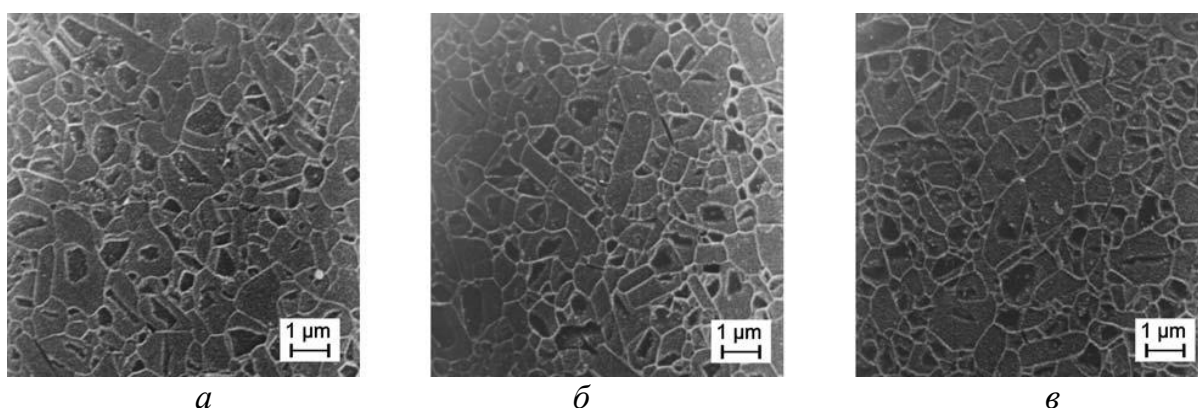


Рис. 1.17. Микроструктура горячепрессованных образцов *a* – SC-YYb; *б* – SC-YSm; *в* – SC-YbSm [59]

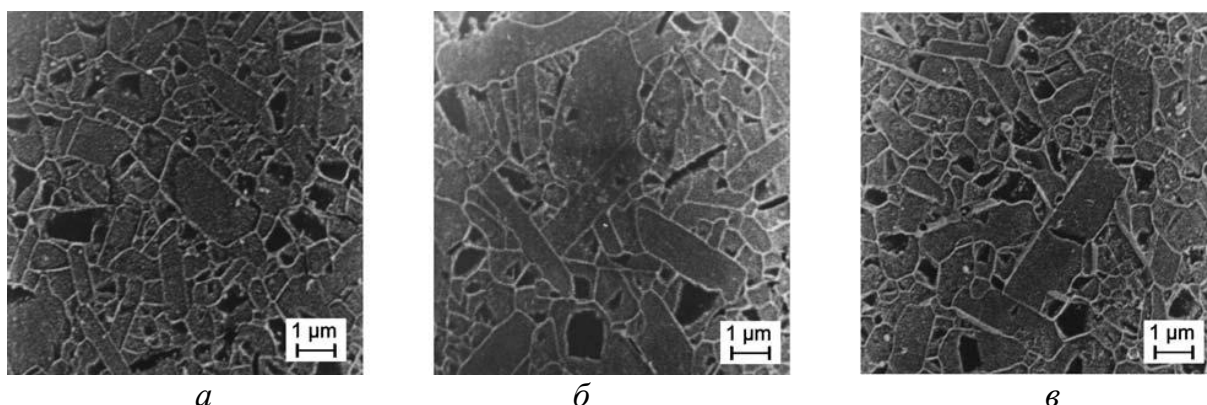


Рис. 1.18. Микроструктура образцов, обожженных после горячего прессования: *a* – SC-YYb; *б* – SC-YSm; *в* – SC-YbSm [59]

Авторы [60] анализировали высокотемпературную прочность (1600 °С) карбидкремниевой керамики с добавками (AlN + Er₂O₃) и (AlN + Y₂O₃). В качестве исходных порошков использовали α -SiC, β -SiC, AlN, Y₂O₃ и Yb₂O₃ (99,9 % чистоты). Средний размер частиц порошков α -SiC и β -SiC 0,45 и 0,27 мкм, соответственно; площадь удельной поверхности порошков 15,0 и 17,5 м²/г, соответственно. Шихту подвергали горячему прессованию при температуре 1900 °С в течение 1 ч при давлении 25 МПа в атмосфере азота. Далее, горячепрессованные материалы были обожжены при температуре 2000 °С в течение 6 ч под давлением 25 МПа.

В табл. 1.10 приведены относительные плотности обожженных материалов. Горячепрессованные и обожженные материалы с добавками AlN и Re₂O₃ характеризуются плотностью выше 98,0 %. Процесс спекания сопровождается

образованием SiO_2 , что способствует уплотнению посредством жидкофазного спекания. В ходе исследований установлено, что микроструктура материалов представлена удлиненными зернами, причем у образцов с введением Y^{3+} , что соответствует составу SCY, более тонкая, чем при наличии Yb^{3+} (SCYb) (рис.1.19) [61]. На рис. 1.20 показаны результаты определения предела прочности при изгибе.

Таблица 1.10

Характеристика спеченных материалов [61]

Наименование образца	Состав партии, мас. %	Относительная плотность, %	Кристаллическая фаза	
			главная	побочная
SCY	85,6 % $\beta\text{-SiC}$ + 0,9 % $\alpha\text{-SiC}$ + 2,9 % AlN + 10,6 % Y_2O_3	98,1	$\alpha\text{-SiC}$	$\beta\text{-SiC}$
SCYb	78,9 % $\beta\text{-SiC}$ + 0,8 % $\alpha\text{-SiC}$ + 2,7 % AlN + 17,6 % Yb_2O_3	98,6		
SCEr	79,6 % $\beta\text{-SiC}$ + 0,8 % $\alpha\text{-SiC}$ + 2,7 % AlN + 16,9 % Er_2O_3	98,9		

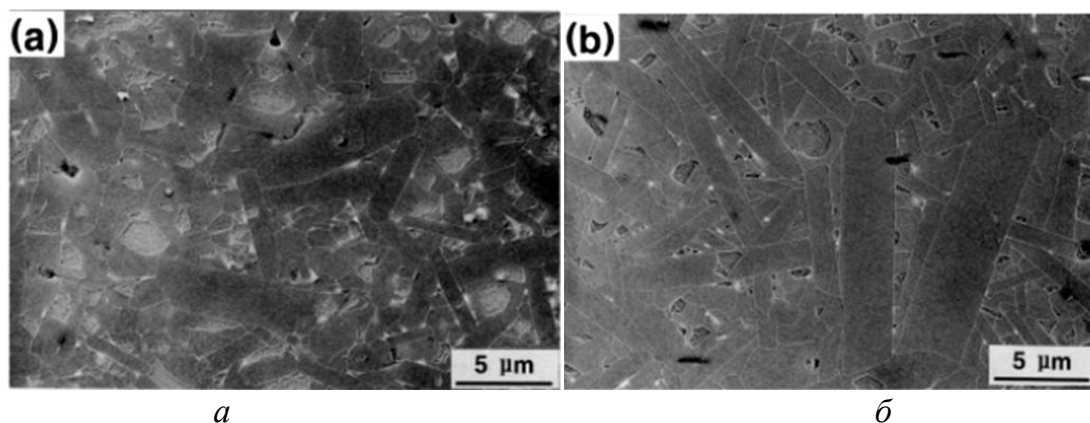


Рис.1.19. Микроструктура SiC с добавками: *a* – SCY и *б* – SCYb [61]

Во многих работах сообщается об ухудшении свойств жидкофазноспеченной керамики SiC при высоких температурах вследствие наличия остатков стекловидной фазы, которая неизбежно присутствует в этой керамике [62, 63]. Остаточное количество межзеренной стекловидной пленки благоприятно влияет на стойкость керамики при низких температурах, но ограничивает свойства при температурах выше температуры размягчения [64].

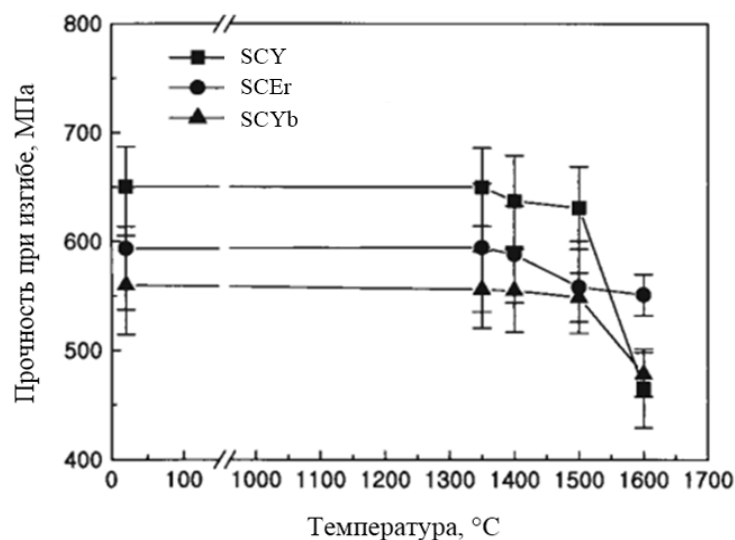


Рис. 1.20. Изменение прочности при изгибе с ростом температуры [61]

Керамика SCY характеризуется постоянной прочностью 650 МПа от комнатной температуры до 1350 °C. При 1400 °C прочность при изгибе уменьшается до 630 МПа, эта величина сохраняется до 1500 °C. SCYb проявляет постоянную прочность 550 МПа до 1500 °C. При 1600 °C для SCY и SCYb показатели прочности резко уменьшаются до 460 МПа, поскольку происходит размягчение межзеренной фазы [61].

В [65] рассмотрено получение плотной керамики горячим прессованием порошка β -SiC при 1880 °C и давлении 30 МПа с использованием в качестве спекающей добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Характер спекания и микроструктура полученного материала зависят от типа и количества жидкой фазы, образующейся в результате взаимодействия добавок с SiO_2 , присутствующим в исходных порошках. Исследован процесс окисления жидкофазноспеченного SiC при введении добавок $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) по экспериментам в атмосфере кислорода при 1075 – 1400 °C в течение 22 ч. Из указанных добавок наиболее распространена $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$, но и другие комбинации Al_2O_3 , AlN с Y_2O_3 или иными редкоземельными оксидами одинаково эффективны для уплотнения карбида кремния [66, 67].

Полученные образцы имели прочность при изгибе при 20 °C и 1000 °C ~750 МПа и ~550 МПа, соответственно. Падение прочности при 1300 °C обусловлено размягчением межзеренной фазы. Для высокоплотных материалов

трещиностойкость и твердость составили соответственно 2,95–3,17 МПа·м^{1/2} и 21–23 ГПа.

В соответствии с диаграммой состояния Al_2O_3 – Y_2O_3 , между Al_2O_3 и Y_2O_3 существуют три эвтектических точки. Авторами [68] была выбрана добавка с формированием низкотемпературной эвтектики между Al_2O_3 и $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (иттрий–алюминиевый гранат (ИАГ)), которая имеет температуру плавления около 1760 °С. На рис. 1.21 показано влияние количества добавки на усадку при 1850, 1900, 1950 и 2000 °С.

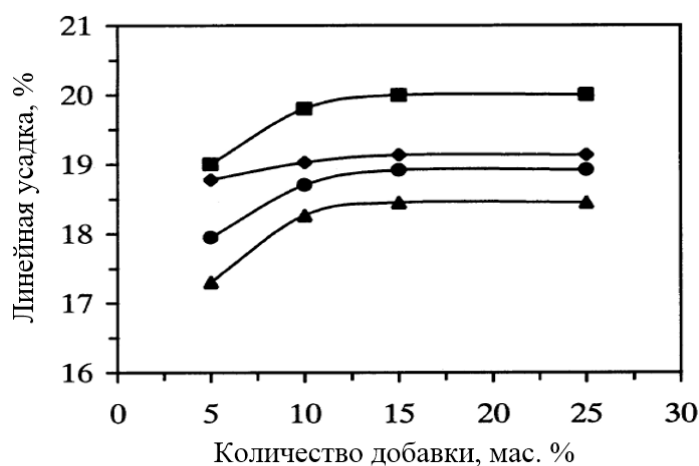
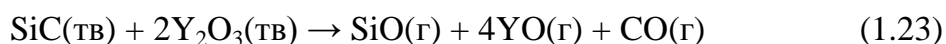


Рис. 1.21. Линейная усадка SiC керамики с добавкой Al_2O_3 – Y_2O_3 при 1850 °С (треугольные метки), 1900 °С (круглые метки), 1950 °С (ромбовидные метки) и 2000 °С (квадратные метки) [68]

Установлено [68], что состав добавок и температуры спекания сильно влияют на уплотнение и свойства керамики. В этом случае, SiC зерна полностью смачиваются жидкой фазой, таким образом, ускоряется процесс растворения–осаждения. Кроме того, высокая температура обжига приводит к снижению вязкости жидкости, что способствует ускорению переноса частиц SiC в жидкости. На рис. 1.22 представлена зависимость плотности спекшихся образцов от содержания добавки при различных температурах.

Интересно отметить, что зависимость плотности от содержания добавки не симбатна значениям усадки. Самая высокая плотность была достигнута при содержании Al_2O_3 – Y_2O_3 10 мас. %, в то время как максимальная усадка достигнута при 25 мас. % той же добавки. Это расхождение авторы [68] связывают

с реакциями между SiC и добавками. Наиболее возможными и важными реакциями являются:



Выход газообразных продуктов, таких как SiO, Al₂O, YO и CO, в процессе спекания может привести к формированию пор, что способствует снижению плотности. Испарение жидкой фазы при температуре спекания может также привести к снижению плотности спекшейся керамики. Увеличение количества спекающих добавок может способствовать как испарению жидкой фазы, так и к реакции между SiC и добавками, что приводит к неполному уплотнению [69].

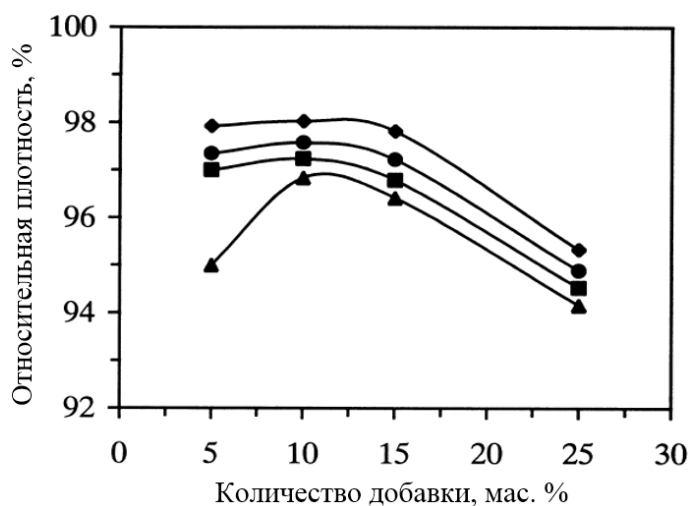


Рис. 1.22. Относительная плотность SiC керамики с добавкой Al₂O₃-Y₂O₃ при 1850 °C (треугольные метки), 1900 °C (круглые метки), 1950 °C (ромбовидные метки) и 2000 °C (квадратные метки) [68]

Во время обжига как испарение жидкой фазы, так и реакции между SiC и добавками могут привести к потере массы. Как показано на рис. 1.23, потеря массы керамики возрастает с увеличением содержания добавки и температуры обжига.

В некоторых источниках сообщается [69, 70], что мелкозернистая структура может привести к высокой твердости. Это подтверждено авторами [69, 70]. На рис. 1.24 показано, что твердость увеличивается с уменьшением температуры спекания (т. е. с уменьшением размера зерен). С другой стороны, твердость падает с повышением содержания добавки, потому что большое количество спекающих

добавок может привести к относительно высокой объемной доле межзеренных фаз, которые имеют более низкую твердость, чем зерна SiC.

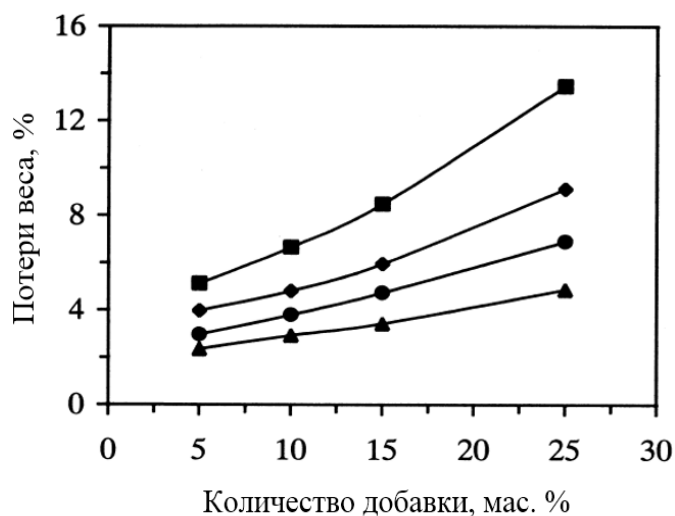


Рис. 1.23. Изменение потери массы карбидкремниевой керамики с ростом содержания добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при 1850 °C (треугольные метки), 1900 °C (круглые метки), 1950 °C (ромбовидные метки) и 2000 °C (квадратные метки) [68]

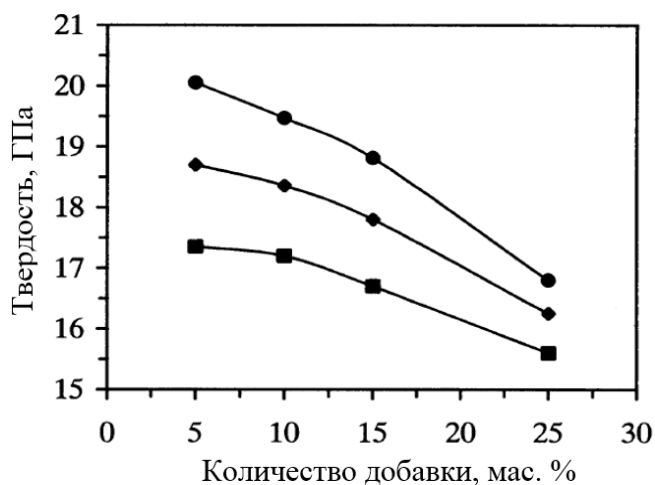


Рис. 1.24. Изменение твердости карбидкремниевой керамики с ростом содержания добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при 1900 °C (круглые метки), 1950 °C (ромбовидные метки) и 2000 °C (квадратные метки) [69]

На рис. 1.25 приведено изменение предела прочности при изгибе керамики с добавкой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ от температуры обжига. При комнатной температуре прочность составила более 450 МПа во всем диапазоне содержания добавок. При температуре обжига 1950 °C достигнута прочность более 650 МПа при введении 5 мас.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Это может быть связано с равномерно

распределенной, равноосной и мелкозернистой микроструктурой керамики. Рентгеноструктурный анализ показал, что большая часть межкристаллитной фазы представлена иттрий–алюминиевым гранатом (ИАГ).

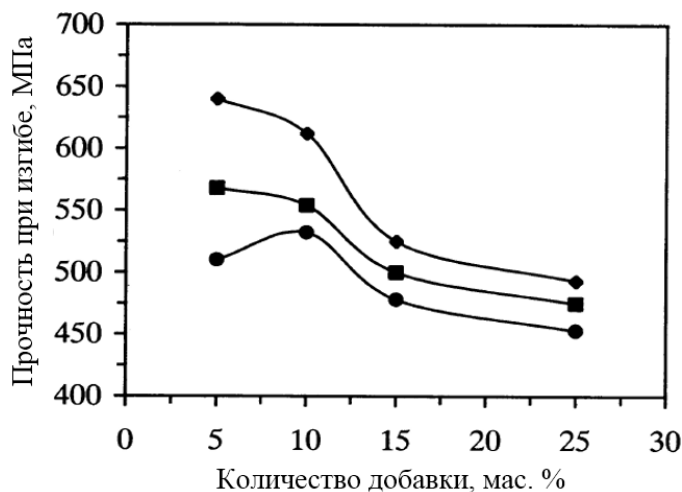


Рис. 1.25. Изменение прочности при изгибе карбидкремниевой керамики с ростом содержания добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1900 °С (круглые метки), 1950 °С (ромбовидные метки) и 2000 °С (квадратные метки) [69]

Так как коэффициент термического расширения ИАГ ($8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) больше, чем у SiC ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), остаточные растягивающие напряжения при охлаждении будут генерироваться на границе между SiC и ИАГ. Это может ослабить межфазные границы, что приводит к межкристаллическому растрескиванию. Однако микротрещины рассеивают энергию деформации и не дают возможности распространения основной трещине, что приводит к увеличению трещиностойкости.

Использование редкоземельных элементов вместе с оксидом и нитридом алюминия позволяет получать карбид кремния методом жидкофазного спекания [70]. Эти добавки образуют жидкую фазу при температурах 1850 – 1900 °С, что позволяет снижать температуру спекания. При охлаждении жидкая фаза кристаллизуется до алюминатов или оксинитридов (в случае AlN). Добавки сильно изменяют механические свойства материала по сравнению с керамикой, полученной твердофазовым методом. Может быть достигнуто повышение трещиностойкости до 100 % и увеличение прочности на изгиб до 70 % по сравнению с реакционноспекшимся карбидом кремния (SiSiC).

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что жидкофазное спекание керамики из карбида кремния с участием эвтектических добавок является перспективным для получения материалов с высокими физико–механическими свойствами при значительно более низких энерго–, ресурсо– и материальных затратах.

1.4. Керамические бронематериалы

Традиционно при разработке бронезащиты использовали специальные высокопрочные стали и сплавы. Они отличаются высокой твердостью и прочностью, относительно низкой стоимостью и при достаточной толщине способны эффективно противодействовать динамическому воздействию от различных поражающих факторов.

К существенным недостаткам такой брони следует отнести высокую поверхностную плотность (масса бронеелемента, отнесенная к его площади поверхности). По сравнению с современной керамической броней при равной бронестойкости, масса металлической брони в 2–3 раза выше.

Твердые и достаточно хрупкие материалы, такие как керамика, зачастую более эффективны в области бронезащиты, чем сталь или сплавы алюминия. С точки зрения защитных свойств и массы на единицу площади композитная броня, т.е. внешний керамический материал на прочной, но гибкой подложке, превосходит сталь и другие металлы. Повышение качества керамической брони крайне важно для использования в защитных средствах личного состава, авиационной и ракетной технике, транспортных средств.

Защита личного состава или персонала служб безопасности, а также их транспортных средств и оборудования от повреждения пулями, шрапнелью или другими видами снарядов – сложная техническая задача. Военные события в Ираке, Афганистане и т.п. показали важность вложения средств в современные виды брони. Помимо баллистических свойств, т.е. способности останавливать пули и шрапнель, броня должна быть максимально легкой, иметь определенную гибкость. Кроме того, важна как можно более низкая себестоимость.

По сравнению с другими видами керамики, карбид кремния обладает уникальными свойствами: высокими твердостью, износостойкостью, теплопроводностью, огнеупорностью, прочностью; при этом его плотность в 2,5 раза ниже, чем у стали. Важнейшим показателем является его относительно низкая стоимость.

1.4.1. Производство броневой керамики за рубежом

Общеизвестно, что вооружение и броня находятся в постоянном противоборстве: кто кого превзойдет. На начало конфликта в Ираке военный персонал США использовал броневые керамические пластины для защиты от стрелкового оружия (англ.: small arms protective inserts, SAPI) в составе брони Interceptor. В мае 2005 г., из-за высоких потерь 2004 г., командование ВС США потребовало замены брони SAPI на более эффективную. Усиленные плитки (англ.: Enhanced SAPI, ESAPI) имеют повышенную толщину и массу (табл. 1.11). Средняя масса одной плитки составляет около 2,5 кг. Плитки ESAPI защищают от шрапнели, пуль калибром 9 мм и другого крупнокалиберного вооружения, в т.ч. бронебойных (англ.: armor-piercing, AP) сердечников. Среди других элементов защиты можно назвать защиту для горла, воротниковой области и паха, дельтовидных мышц и вспомогательные элементы. В табл. 1.11 приведены размеры и масса керамических пластин ESAPI.

Таблица 1.11

Размеры и масса пластин ESAPI

Типоразмер	Габариты, см (толщина 8 мм)	Масса, кг
Экстремелкий (Extra small)	18,4 × 29,2	1,70
Мелкий (Small)	22,2 × 29,8	2,08
Средний (Medium)	24,1 × 31,8	2,50
Крупный (Large)	26,0 × 33,7	2,85
Экстракрупный (Extra large)	28,0 × 35,6	3,25
Боковые плитки (Side plate)	15,0 × 20,0	1,00

В 2007 г уровень стандартов бронежилетов был снова повышен до уровня X-SAPI (повышенный уровень защиты от пуль с твердосплавным сердечником). Масса плит X-SAPI на 10 % выше, чем у ESAPI, а уровень баллистической защиты и других свойств выше, при сохранении прежней себестоимости.

Типичная толщина керамической плитки для защиты от разных видов вооружений составляет: 4 мм для пистолет–пулеметов и пистолетов; 5,5 мм для мелкокалиберных винтовок; 6 – 7 мм для АК 47 и других автоматов, и 8 – 10 мм для различных бронебойных снарядов (НАТО 7,62 мм и пр.). В ряде оптимальных современных керамических бронесистем плитка из SiC или B₄C толщиной 6,5 мм на подложке из кевларового композита той же толщины способна остановить бронебойный снаряд калибра 7,6 мм при выстреле с близкого расстояния с начальной скоростью 800 м/с. Если использовать вместо керамики сталь, то потребовался бы слой толщиной 10 мм, масса которого втрое больше. Плитка из Al₂O₃ толщиной 6,0 мм на соответствующей подложке может выдержать пулю калибра НАТО 5,56 мм при выстреле с близкого расстояния с начальной скоростью свыше 1000 м/с. В этом случае при использовании стали потребовалась бы плитка толщиной 10 мм.

Оптимальным материалом для плиток X-SAPI является горячепрессованный карбид кремния. Испытания брони X-SAPI были назначены на 2008 г. с запуском в производство в начале 2009 г., тем не менее, в процессе производства отмечались значительные задержки. ВС США заказали броню ESAPI и X-SAPI (без ограничений по срокам и объемам) на общую сумму 6 млрд. долларов. Эта сумма распределилась на трех поставщиков: BAE Systems (2,8 млрд. долл.), Ceradyne (2,4 млрд. долл.) и Protective Group (1,2 млрд. долл.). Начальные заказы поставщикам составляли по 500 комплектов плиток X-SAPI и ESAPI. Предполагается, что ВС США могут приобрести 1 млн. плиток X-SAPI в течение 5 лет.

Компания Ceradyne планировала поставить для ВС США X-SAPI к концу 2009 г. в количестве 120 000 комплектов. В настоящий момент у ВС США есть в запасе 2 млн. плиток ESAPI, произведенных 12 разными компаниями. При этом ресурс таких плиток до потребности в замене составляет около 4 лет.

Помимо Ceradyne и BAE, существует множество других потенциальных производителей: Superior Graphite, Morgan, CeramTec ETEC, MCubed Technologies, Schunk, Saint-Gobain, CoorsTek, и др. Можно только догадываться, какие компании будут осуществлять поставки керамики группам The Protective Group. Schunk,

MCubed Technologies и Saint-Gobain, которые производят броню из реакционноспеченного карбида кремния и бора.

Компания ArmourWorks высказывала опасения, что более крупные и медленные снаряды смогут пробивать современную керамическую броню.

Если оценивать по массе (с учетом брони для транспорта), то на рынке керамической брони по-прежнему преобладает оксид алюминия, а по стоимости господство принадлежит карбиду кремния. Спрос в США на броню из спеченного и горячепрессованного SiC в 2008 г. оценивался примерно в 150–200 млн. долл.в, (в т.ч. броня для личного состава и для транспорта), а основными поставщиками являются Ceradyne, BAE Systems, Saint-Gobain, CoorsTek и Morgan. В массовом выражении это соответствует около 1200 т/год. Примерно две трети приходится на броню для транспорта, треть – на бронежилеты. Рост указанной суммы трудно прогнозировать – он зависит от политических факторов. Указанное особенно верно для плиток X-SAPI для бронежилетов.

Выбор наиболее экономически выгодной брони зависит от множества факторов. Например, войска быстрого реагирования могут быть направлены к месту действий по воздуху вместе с транспортом. Броню часто сбрасывают отдельным десантом, и личный состав должен самостоятельно осуществить навеску брони в считанные часы после высадки. В таких условиях важным критерием является минимальная масса и возможность быстрого и простого крепления брони. Комплекты навесной брони для легких БТР производства BAE (Armor Holdings) и The Protective Group стоят около 50000 долларов.

Среди БТР можно назвать четырехколесный Guardian и восьмиколесный Stryker. Такие БТР обычно имеют броню толщиной 14 мм для защиты от мелкокалиберных вооружений. Броню можно усилить для защиты от более тяжелых орудий. Боевая бронированная машина Stryker успешно использовалась в Ираке; армии США и Великобритании в аналогичных конфликтах в будущем будет использоваться больше такой техники и меньше танков. К достоинствам БТР Stryker можно отнести повышенную гибкость и маневренность, а также простоту авиадоставки по сравнению с танками.

Броня для БТР обычно намного дешевле и собирается из пластин правильной формы: шестигранников или квадратов, для покрытия заданной

площади. Мелкие элементы позволяют избежать распространения повреждений на большую площадь; при этом важно, что разрушенные фрагменты остаются зафиксированными на подложке. Несмотря на спад интенсивности конфликтов в Афганистане и Ираке, ожидается сохранение высоких темпов роста рынка БТР, т.к. есть спрос на улучшенные легкие БТР, устойчивые к минам или засадам.

США и НАТО планируют использовать комплекты керамической навесной брони для большинства крупных грузовиков на действительной службе. Риск применения кустарных взрывных устройств или мин против БТР потребовал изменений в конструкции транспорта. Для единых тактических легких транспортных средств США сейчас применяется V-образный корпус. Великобритания также вкладывает средства в легкие разведывательные дозорные машины. В Италии в 2001 г. разработан новый БТР Puma.

В штурмовых шлемах ВС США современной конструкции часто используются защитные элементы из карбида бора. Керамическая броня также иногда применяется для защиты от ножевых ранений – для этого достаточно плиток толщиной 2 мм.

1.4.2. Свойства бронематериалов

В целом, рассеяние энергии высокоскоростной пули приводит к притуплению ее наконечника, дроблению и фрагментации керамики в точке попадания, следовательно, крайне важны следующие свойства бронематериала: твердость и упругость. Попадание вызывает сжимающие ударные волны в снаряде и слое керамики. Скорость распространения ударной волны возрастает вместе с ростом соотношения «упругость/плотность» (E/ρ), и потому в керамике этот показатель может быть в 3 раза выше, чем в стальном снаряде. Сжимающие ударные волны, пройдя сквозь толщу материала до конца, превращаются в растягивающие ударные волны и возвращаются обратно. Волны проходят в снаряд и частично его разрушают. Между керамикой и материалом подложки образуется трещина; после этого происходит локальная деформация подложки, в которой собираются образовавшиеся керамические осколки. В течение 15 микросекунд большая часть энергии пули или снаряда рассеивается либо за счет разрушения и деформации материала брони, либо в виде разлетающихся фрагментов

разрушенного снаряда. Обычно 40 % энергии снаряда рассеивается в виде разлета осколков, в основном – осколков самого снаряда [71].

Несмотря на то, что в редких случаях при боевых действиях возможно попадание снаряда точно в уже «пробитую» точку брони, что, конечно же, представляет большую опасность, броня вполне выдерживает однократные попадания в точки, отстоящие на несколько сантиметров друг от друга. Для защиты от множественных попаданий более эффективна мозаичная структура из нескольких керамических плиток, а не единый керамический монолит.

Скорость прохождения ударной волны в бронематериале зависит от его плотности и модуля упругости. Часто очень хрупкие материалы, такие как SiC или стеклокерамика, оказывают лучшее защитное действие, чем можно было бы ожидать из простых расчетов прохождения ударной волны. В табл. 1.12 приведены свойства ряда керамических бронематериалов. Твердость важна при определении исходного разрушения снаряда. Высокая скорость распространения звуковой волны важна по двум причинам: 1) энергия попадания быстро рассеивается по большой площади; 2) растет степень разрушения самого снаряда. Чем больше разница в скорости распространения звуковой волны в материале снаряда и в бронематериале, тем сильнее будет разрушен снаряд. В стали скорость распространения звука составляет около 4,9 км/с, в карбиде кремния 10–11 км/с, в карбиде бора 13–15 км/с (табл. 1.12).

Броню из карбида бора можно изготавливать путем горячего прессования или спекания; спекание намного дешевле: цена составляет 60–70 % от стоимости горячепрессованных изделий, но максимальный размер спекшихся изделий ограничен: только до 100×100 мм. Горячепрессованные плитки могут иметь размер 300×300 мм и более. Кроме того, ряд компаний и научных центров пробовали получать карбид бора методом свободного спекания, однако, для этого необходимы очень дорогие, тонко измельченные, порошки. При их уплотнении и спекании происходит сильная усадка, что ограничивает размеры и затрудняет контроль формы изделий.

Ученые из Технического университета шт. Джорджия (США) разработали метод свободного спекания карбида бора. Для эксплуатации новой технологии создана компания Verco Materials. Основное достоинство метода – возможность

получения изделий сложной формы путем компрессионного спекания (sinter/HIP), что позволяет достаточно дешево получать броню для защиты рук и ног. На эти разработки в области нанопорошков карбида бора администрация DARPA выделила грант в 885000 долл. США сроком на 4 года.

Таблица 1.12

Свойства керамических бронематериалов

Материал	Модуль упругости E, ГПа	Плотность	Скорость волны, м/с	Твердость, HV, кг/мм ²	Относительная стоимость за единицу объема (крупные плитки)
Стеклокерамика (силикат лития)	90	2,50	~6,000	580	>1,5
85% Al ₂ O ₃	250	3,45	8,510	970	—
99% Al ₂ O ₃	375	3,92	9,580	1720	0,5 – 1,5
Нитрид алюминия	330	3,30	10,000	1100	—
Карбид кремния (SSS)	400	3,2	~11,010	2800	4,0 – 5,0
Карбид кремния (HS)	370	3,2	~10,000	2700	5,0 – 6,0
Диборид титана	570	4,48	11,330	3350	> 12,0
Карбид бора	450	2,50	13,420	4800	5,0 – 7,0

При изготовлении бронезилов керамические плитки крепятся на подложку из пропитанного смолой волокнистого композита. Содержание смолы невелико, чтобы повысить склонность материала к расслоению, и тем самым, улучшить рассеяние энергии при попадании снаряда. Спектр используемых смол и волокон достаточно широк: стекловолокно, Kevlar, Dyneema, Twaron или полиэтиленовые волокна; основной критерий – прочность на единицу массы.

Иногда керамику крепят на стальную или алюминиевую пластину, но при этом чаще всего используют гибкий промежуточный слой композита, смягчающий удары. Металлическая подложка существенно улучшает защиту при многократных попаданиях, но при этом, она весит намного больше.

Там, где требуется минимальная масса, например, в сфере брони для вертолетов, чаще используются карбид бора и карбид кремния. SiC стоит дешевле, чем горячепрессованный карбид бора, но у SiC выше плотность, и иногда – слабее защитные свойства. В бронировании самолетов с постоянной геометрией крыла необходимо защищать большие площади, поэтому там часто используется SiC из-за его относительной дешевизны по сравнению с B₄C.

Недавно обнаружены проблемы у брони из B₄C при попадании снарядов с высокой энергией. Снижение ожидаемого защитного действия объясняется образованием слоев аморфного материала в точке попадания (около 2 нм), что облегчает развитие крупных трещин [72].

Последующие исследования показали, что проблему можно решить, изменив состав или размер зерна бронематериала.

Финансируемая армией США работа показала, что насыщенные бором горячепрессованные карбидные композиции (по сравнению с B₄C), например, при мольном соотношении B:C = 7:1, имеют существенно более высокую трещиностойкость и твердость (табл. 1.13). Ожидаются дальнейшие подробные исследования баллистических свойств этого материала.

Горячепрессованный диборид титана плотнее карбида бора, но высокий модуль упругости и твердость делают его перспективным для бронирования транспортных средств. Этот крайне дорогой материал, он способен выдерживать попадания очень тяжелых снарядов, таких как бронебойные противотанковые снаряды с вольфрамовым или урановым наконечником, наиболее опасные для брони.

Компания MCubed Technologies запатентовала легкие бронематериалы на основе реакционноспеченного SiC (RBSC). Он стоит дешевле и имеет плотность ниже, чем у горячепрессованного SiC. Та же компания производит и реакционноспеченный карбид бора (RBBC) с плотностью 2,57 г/см³, что на 15 % ниже, чем у спеченного SiC. Компания MCubed Technologies заявляет, что RBBC

не уступает по защитным свойствам горячепрессованному карбиду бора. MCubed Technologies также владеет технологической лицензией от компании Lanxide на различные метало–керамические композиции с пропиткой, а также разработала различные способы синтеза на базе СВЧ–нагрева [73].

Таблица 1.13

Сравнение основных механических свойств горячепрессованного карбида бора (B_4C) и насыщенного В карбида бора ($B:C>7$)

Параметр	B_4C	Насыщенный бором карбид бора
Модуль Юнга, ГПа	462	434
Твердость, HV, ГПа	$23,7 \pm 1,0$	$24,8 \pm 1,2$
Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	$3,2 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$
Прочность при изгибе, МПа	387	556
Модуль Вейбулла	5,5	12,3

Другие оригинальные сочетания твердых фаз предлагает компания ВАЕ Systems Advanced Ceramics, которая описывает свой материал как сочетание карбида кремния и бора [74].

Свойства бронематериалов компании Saint–Gobain приводятся в табл. 1.14 [75].

Сверхбыстрый рост спроса на керамическую броню для войск США, практически в шесть раз за 2004–2007 гг, не смог сохраниться на том же уровне и рухнул в 2008–2009 гг. Высокая себестоимость и большая масса существующих на сегодняшний день материалов – серьезный недостаток. Полный бронекompлект весит свыше 12 кг.

Согласно прогнозам, применение спекшихся материалов, таких как SiSiC, в ближайшие несколько лет будет расти быстрее, чем горячепрессованных. Плитки для бронезилетов нового поколения, X SAPI, проектируются для защиты от пуль высокой скорости с вольфрамовым сердечником. При этом плита из спеченного карбида кремния сохранит практически ту же толщину (8 мм), что и у E–SAPI и потяжелеет не больше чем на 10 %.

Таблица 1.14

Керамические бронематериалы производства группы Saint-Gobain [75]

Физические свойства	Единица измерения	Hexoloy спеченный	CRYSTAR RB реакционноспеченный	Silit SKD реакционноспеченный	Norbide горячепрессованный	T ₁₉₆ (Al ₂ O ₃)	T ₁₉₈ (Al ₂ O ₃)	TZ3 (Al ₂ O ₃ -ZrO ₂)	Saphikon (Сапфир)
Основная фаза	–	SiC	SiC	SiC	B ₄ C	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Плотность	г/см ³	3,13	3,10	3,05	2,51	3,75	3,80	4,00	3,97
Твердость (по Кнупу, нагрузка 100 г.)	кг/мм ²	2800	н/о	н/о	2800	2000	н/о	н/о	2200
Прочность на изгиб при 20 °С (образец: балочка 3×4×45 мм)	МПа	380	200	250	425	300	320	320	760–1035

Продолжение таблицы 1.14

Прочность на сжатие, при 20 °С	МПа	1600	850	850	3900	>2000	>2000	>2000	2000
Прочность на диаметрально сжатие при 20 °С (образец: диск диаметром 20 мм и толщиной 5 мм)	МПа	80	60	60	100	70	70	75	70
Модуль упругости при 20 °С	ГПа	410	300–380	300–380	440	300	380	340	435
Модуль Вейбулла		10	10	10	–	–	–	–	–
Число Пуассона		0,14	0,19	0,19	0,18	0,15	n/a	n/a	0,27– 0,30
Трещиностойкость при 20 °С, метод SENB	МПа·м ^{1/2}	4,60	4,0	4,0	3,1	4,0	3,5	5,8	–

1.4.3. Рынки и поставщики

Примерная цена типичных комплектов плиток для бронезилов составляет: карбид бора – 500 долл. США, карбид кремния – 300 долл. США, оксид алюминия – 70–100 долл. США. Цены на плитки из оксида алюминия могут быть существенно ниже, что указывает на их неевропейское и неамериканское производство, т.е. вероятно, это продукция Израиля, Китая или Индии. Плитка из карбида бора обычно весит 2,5 кг, для остальных материалов эта цифра выше. Для бронезилов, как минимум, требуются передняя и задняя плитка с композитной подложкой. Жесткая цельная конструкция ограничивает подвижность и может причинять неудобства носящему человеку. С другой стороны, цельная керамическая броня часто является самой легкой, и способна выдерживать множественные попадания. Плитки также могут встраиваться в безрукавку с подложкой. Такая конструкция с множественными плитками обеспечивает больший комфорт для носящего ее человека.

Сектор керамических бронематериалов включает производителей керамики, и те компании, которые встраивают керамические плитки в комплекты брони. Две эти сферы деятельности редко сочетаются в одной компании, хотя есть и исключения: Ceradyne и BAE Systems Advanced Ceramics (в прошлом Cercom) в США. Компания Armor Works из г. Tempe, шт. Аризона, поставляет вкладыши E-SAPI, а также специализируется на защите вертолетов и других военно-транспортных средств, таких как ВМКТС (амер. HMMWW, высококомбинированное многоцелевое колесное транспортное средство) и быстроходных ударных машин (амер. FAV). При поступлении недавних больших заказов они объединились с заводами компании Morgan AM&T в шт. Пенсильвания для поставок керамических плиток для боковых вставок бронезилов. CoorsTek, CerCo и CeramTec ETEC – крупные поставщики броневых плиток из оксида алюминия для рынка США.

К 2006 г. итальянская компания Bitossi стала крупнейшим европейским поставщиком плиток из оксида алюминия, обогнав Morgan и ETEC (сейчас: CeramTec ETEC). Израильская керамическая компания Rami (сейчас – часть Saint-Gobain) также широко представлена на европейском и американском рынках. Среди других европейских поставщиков CoorsTek и Sintec (теперь это часть Kennametal). Есть также и поставщики из стран бывшего Восточного блока.

Американские производители: Saint-Gobain, Ceradyne и BAE (Cercom) являются крупными поставщиками керамических бронематериалов как в Европе, так и в США; особенно в части более дорогих и экзотических видов керамики: горячепрессованных боридов и карбидов.

Saint-Gobain является поставщиком броневых плиток из спекшегося α -SiC (например, размером 100×100 мм). Saint-Gobain также изготавливает плитки из реакционноспеченного карбида бора. К 2008 г. компания Saint-Gobain закончила расширять мощности завода по производству SiC-бронематериалов в г. Niagara Falls; В Европе Saint-Gobain продала завод в немецком Менхенгладбахе компании CoorsTek, но сохранила за собой завод по производству брони из SiC в Редентале. Цена на плитки из карбида бора сильно снизилась в 2004–2007 гг., в основном, благодаря снижению размера. Saint-Gobain также продает готовую шихту для производства спекшегося SiC по цене \$ 25–30 за кг.

Крайне мало европейских фирм имеют специализированные горячие прессы: только ESK Ceramics (теперь часть группы Ceradyne), Sintec (часть группы Kennametal) и шведская AC Cerama (теперь часть CoorsTek). Керамические плитки производства американских фирм BAE (Cercom), Morgan или Ceradyne импортируются в Европу для производства соответствующих средств бронезащиты. В 2007 г. компания Haldenwanger, европейский филиал группы Morgan в Германии, стала производить небольшие количества брони из Al_2O_3 и SiC. Плитки также выпускаются подразделением Morgan – Carbon Division, а бронезилеты собирает филиал Morgan – компания NP Aerospace в Ковентри (Великобритания). Керамическую броню из карбида бора европейским клиентам поставляют Saint-Gobain, CoorsTek, Sintec и Morgan Advanced Ceramics. Существенно более маленький спрос на керамическую броню из диборида титана удовлетворяют компании Ceradyne и Saint-Gobain.

Армированный углеродным волокном SiC производства SGL Carbon способен, по заявлению производителя, выдерживать многократные попадания в одну и ту же точку. Керамика под названием Tancor рекламируется как материал для пуленепробиваемых автомобилей, кораблей и самолетов. Рынок легковых и грузовых пуленепробиваемых автомобилей в настоящее время интенсивно расширяется, особенно в США.

Компания Superior Graphite также поставила промышленное производство керамической брони из SiC. Британская компания Cera Dynamics Ltd производит стеклокерамическую броню. Ее плитки встраивают в композитные бронезащитные материалы компания Meggitt и другие фирмы.

Общий европейский спрос (ЕС–27) на керамические бронематериалы оценивается примерно в 40–50 млн. €, около половины из этого приходится на корундовую керамику. Прогноз предполагает нестабильный, но плавно растущий спрос, несмотря на общее сокращение оборонных расходов во многих европейских странах. Во многих государствах ощущается растущая потребность защищать солдат, персонал службы безопасности, полицию и транспорт.

В целом по Европе ожидаемый темп роста рынка на период 2010–2016 гг. оценивается в 1–2 % годовых, что составит примерно 45–55 млн. € в 2016 г. Компания Ceradyne утверждает, что поставила 80 % всей брони в 2006 г для бронезащитных жилетов. Сейчас доля рынка Ceradyne упала ниже 50 %. Поставки порошков карбида бора от ESK Ceramics в Ceradyne превысили 500 т. С 2007 г. мощности ESK Ceramics по производству карбида бора составили 850 т. Большая часть производимого порошка направляется на элементы бронезащитных жилетов. Первые заказы на плитки X-SAPI были размещены в компании Ceradyne и у других поставщиков в 2009 г., последующие – только в 2011 г.; эти заказы были крайне немногочисленны.

Рост американского спроса в 2011 г. ожидается выше уровня 2010 г. (около \$ 250 млн.); но в период 2010–2016 гг. рост оценивается на уровне 2 % в год, т.е. 280 млн. долл. к 2016 г. В 2011 г. ожидается, что выручка Ceradyne составит 120 млн. долларов или 40–50 % от всего объема; за Ceradyne следуют BAE Systems и Saint-Gobain.

1.4.4. Российские производители броневой керамики

Керамическую броню в России активно начали применять с середины 80–х гг. XX в. В связи с конфликтом в Афганистане на заводе «Ильич» (г. Ленинград) начали производство корундовой брони, а на «Лужском абразивном заводе» (Ленинградская область) производство горячепрессованных материалов на основе карбида бора. В 90–е гг., во время конфликта в Чечне, из-за плохого финансирования армии Министерство обороны РФ (МО РФ) приняло решение

перейти на корундовую броню для бронежилетов. Для военной техники основным материалом брони являлась и является стальная броня. В 2000–е гг., когда у МО РФ появилось финансирование, стали разрабатывать броню из карбида кремния. Основным производителем брони из реакционно–спеченного карбида кремния (SiSiC) является «Центральный научно–исследовательский институт материалов» (ОАО «ЦНИИМ»). Производство керамических бронеплиток началось в ОАО «ЦНИИМ» в 2004 г. Сейчас ОАО «ЦНИИМ» производит 15 т/год продукции из карбида кремния. Максимальная загрузка производственного оборудования до 25–30 т/год [76].

С 2010 г. остро стал вопрос снижения массы керамической брони, и возникла идея возвращения к карбиду бора, отходя от дорогого метода горячего прессования к более дешевому реакционному спеканию. Реакционноспеченные материалы на основе карбида бора примерно в 1,5 раза дешевле горячепрессованных. Выходу на промышленные объемы препятствует отсутствие в России сырья – карбида бора.

Несмотря на вышесказанное, карбидная броня занимает 25–30 % объема выпуска керамической брони, остальное – корундовая. Главное ее преимущество – низкая цена. В ближайшие годы выпуск будет расти примерно на 3–5 % в год до 50–60 % для карбидной керамики (примерно к 2020 г.). Главным поставщиком в Сибири корундовых бронематериалов является ООО «НЭВЗ–Союз» (г. Новосибирск). Стоимость продукции примерно 1500–2000 руб./кг, в то время как аналогичная продукция в ООО «Алокс» (г. Санкт–Петербург) стоит примерно 2500 руб./кг. В Европейской части России существует много фирм, производящих корундовую керамическую броню. В Санкт–Петербурге это ОАО «Ильич» и ООО «Алокс». По сравнению с ООО «НЭВЗ–Союз», ОАО «Ильич» и ООО «Алокс», производят примерно 30 % от продукции новосибирцев.

Выводы

1. В последнее десятилетие в мире отмечается растущий интерес к жидкофазному спеканию одного из наиболее широко используемых видов конструкционных материалов – керамики на основе карбида кремния. Для спекания карбида кремния перспективно применять оксидные добавки. Регулирование состава, структуры и свойств жидкости позволяет управлять процессами растворения и кристаллизации отдельных фаз, формированием требуемой кристаллической структуры с целью получения керамики с наперед заданными свойствами, поскольку свойства ионов (атомов), объединенных в ансамбль с наноразмерами, существенным образом отличаются как от характеристик индивидуальных ионов, так и от параметров макросистем.
2. Эвтектические составы в силу минимальных температур плавления в соответствующих системах, наличия структурированных элементов в жидкости, несущих «генетическую» память о кристаллических фазах эвтектики, упорядоченного мелкокристаллического строения весьма перспективны с точки зрения управления процессом формирования структуры керамического материала в ходе высокотемпературной термообработки. Следовательно, массоперенос при спекании материала можно регулировать посредством оптимизации состава, структуры и свойств жидкой фазы, что возможно при наличии знаний о физико-химии процессов высокотемпературной обработки материалов.
3. Спекание реальных порошков представляет особую проблему. Если применять формально в этом случае выводы, полученные при исследовании моделей, то определить основные процессы оказывается невозможным, поскольку уплотнение реальных порошков всегда связано с неравновесным состоянием спекающейся системы. Поэтому, полученные из чисто теоретических соображений результаты нередко расходятся с экспериментальными данными, определяя лишь общее направление процессов и механизмов спекания. Этого совершенно недостаточно для разработки рациональных режимов обжига материалов и изделий в производстве, сознательного управления процессом спекания, а, следовательно, для получения спекшихся материалов с наперед заданными свойствами, структурами, эксплуатационными характеристиками. Для решения данной

проблемы часто применяют различные экспериментальные формально – кинетические методы исследования кинетики процессов спекания.

4. Керамические детали из плотного SiC могут быть использованы в качестве брони для средств индивидуальной защиты и легкой бронетехники; для изготовления роторов, газовых турбин, накладок на поршни, подшипников, фильер, высокотемпературных теплообменников, форсунок, горелок и т. д. С целью предотвращения окисления на поверхность изделий могут быть нанесены оксидные покрытия, которые зачастую содержат редкоземельные элементы. Для эффективного практического применения броневой керамики к защите военной техники, наряду с созданием керамических материалов с высокими физико–механическими характеристиками, не уступающим таковым у лучших мировых производителей, необходим выпуск изделий широкого ассортимента, а именно, различных размеров и геометрий.

5. Сочетание высокой теплопроводности и низкого коэффициента термического расширения определяет высокую термостойкость карбида кремния. Он способен выдерживать десятки термоударов до 1000 – 1300 °С. Карбид кремния работает без потери физико–механических свойств до температуры 1350 °С, что позволяет использовать его во всех известных процессах нефтепереработки. Большое значение имеет химическая стойкость SiC к продуктам нефтехимии. За рубежом в химической индустрии очень широко используются изделия из карбида кремния, в частности, при высоких температурах.

6. Применение в качестве броневых материалов LPSSiC–керамики (Liquid–Phase–Sintered Silicon Carbide), по механическим свойствам преобладает над SiSiC (Silicon Infiltrated Silicon Carbide) и RBBC–материалами (Reaction Bounded Boron Carbide), что делают возможным повышение класса бронестойкости этой керамики при одинаковой толщине брони, либо снижение плотности брони при сохранении уровня бронестойкости. Карбидная броня может быть изготовлена горячим прессованием или спеканием. Спекшиеся детали обходятся приблизительно в 2–2,5 раза дешевле горячепрессованных. Пластины из реакционно–спеченного карбида кремния могут иметь размеры 300×300 мм и более, из жидкофазноспеченного – 200×200 мм.

2. Экспериментальная часть

2.1. Цель и направления исследований

Идея о необходимости системного подхода к изучению взаимосвязи между химическим составом материалов и их измеряемыми физико – химическими свойствами принадлежит Н.С. Курнакову. Для отображения этой взаимосвязи использована геометрическая интерпретация в виде диаграммы «состав – свойство». Под руководством Н.С. Курнакова исследованы такие объекты, как растворы и смеси неорганических солей, расплавы металлов, смеси органических соединений, горные породы и минералы. Подобный системный подход получил название «физико – химический анализ» [77]. Один из первых важнейших результатов системного подхода – метод термического анализа, получивший в настоящее время развитие в виде дифференциально – термического анализа; один из первых регистрирующих свойство приборов – термоэлектрический пирометр, названный именем Н.С. Курнакова.

Роль физико – химического анализа в современном материаловедении трудно переоценить. Развитие указанного направления определялось, во–первых, значительным объемом накопленных экспериментальных данных, а во–вторых, проникновением методов математического моделирования в химию и химическую технологию.

Идеи о физико – химическом анализе впоследствии были развиты А.В. Николаевым [78], исследовавшим вместе с сотрудниками четырех– и пятикомпонентные экстракционные и сорбционные системы. Анализ бинарных систем «экстрагент – вода» привел к открытию твердых гидратов кластерной природы.

Существенный скачок теория физико – химического анализа получила в работах И.В. Тананаева, который рассматривал положения этой теории как научную основу материаловедения [79]. Именно он обосновал необходимость введения в уже общепринятую двучленную формулу «состав – свойство» дополнительных важнейших параметров – «структура» и «дисперсность». Под «структурой» Тананаев понимал структурные дефекты (вакансии и дислокации), под «дисперсностью» – размеры частиц, начиная от молекул и заканчивая монокристаллами. Тананаевым показано, что «если ранее для суждения о

возможности вещества быть материалом служила фазовая диаграмма в сочетании с диаграммами состав – свойство соответствующих систем, то в настоящий период ведущим положением следует считать четырехчленную формулу физико–химического анализа, в которую входят структурные характеристики и дисперсность, как факторы, влияющие на свойства материалов. В таком виде физико – химический анализ становится всеобъемлющим». Четырехчленная формула Тананаева и по сей день является парадигмой для широкого круга материаловедов. Однако следует сказать, что «тетраэдр Тананаева» за прошедшие десятилетия претерпел ряд качественных уточнений.

Так, В.Б. Лазарев с сотрудниками исследовал физико – химические и термодинамические свойства, кинетику кристаллизации и массоперенос в полупроводниковых материалах, введя в указанную выше формулу пятый член – «параметры технологии» [80]. На взаимосвязи состава и свойств материалов с технологией указывает и Г.В. Самсонов [81].

В текущем столетии А.Д. Верхотуров в качестве одного из составляющих пятичленной формулы, в дополнение к обоснованным ранее формулам, предложил использовать такой параметр, как «условия эксплуатации». Соответственно, его пятичленная формула выглядит, как «условия эксплуатации – состав – структура – технология – свойства» [82].

Введение в практику материаловедческих исследований принципов физико–химического анализа, его систематическое развитие сыграли основополагающую роль в развитии знаний о материалах, а также позволили создавать материалы с наперед заданными физико – химическими свойствами.

Обобщая накопленный опыт, следует отметить, что в конечном итоге «тетраэдр Тананаева» трансформировался в октаэдр «дисперсность – состав – структура – свойство – технология – условия эксплуатации».

Указанная формула физико – химического анализа учитывает взаимовлияние дисперсности частиц, слагающих материал, его химического состава, структурных особенностей, свойств, технологии получения и областей применения. По нашему мнению, существует еще один параметр, не учитываемый шестичленной формулой. Он затрагивает дисперсность, состав, структуру и свойства основных исходных компонентов, используемых для изготовления того или иного вида

материалов; а также свойства и тип модифицирующих добавок. Поэтому, с нашей точки зрения, в общую формулу физико – химического анализа следует ввести параметр, обобщенно называемый «исходные компоненты».

Проиллюстрируем важность этого параметра на примере керамики, получаемой на основе одного из наиболее широко используемых бескислородных материалов – карбида кремния. В качестве регулирующего структуру и свойства керамики компонента, отвечающего за параметр «исходные материалы», выбраны добавки эвтектического состава различной природы.

Известно, что для современной техники необходимо создание новых материалов, обладающих совершенной структурой и высоким уровнем свойств. Это, несомненно, относится к полимерам, стеклу, керамике, металлам и композитам на их основе.

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 синтезирования таких элементов 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. Это стало возможным потому, что во второй половине XX века была изучена физико – химическая природа указанных веществ, их электронное строение, механические свойства; разработаны разнообразные методы синтеза, активированного спекания керамики из всех классов тугоплавких веществ [83].

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. Диффузионные процессы в кристаллах бескислородных соединений, по сравнению с оксидами, происходят очень медленно, благодаря значительной доле ковалентности и прочности химической связи. Этим объясняют превосходные показатели прочности и низкую ползучесть кристаллов при высоких температурах [5], а также проблемы с твердофазным спеканием подобных материалов.

Из обзора литературы следует, что одним из наиболее широко используемых бескислородных материалов является карбид кремния. 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 [1 – 3].

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.

Керамику на основе карбида кремния в ЕС получают методами реакционного спекания (SiSiC), жидкофазного спекания (LPSSiC). Перспективной является керамика на основе карбида бора, полученная методом реакционного спекания (RBBC).

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. Кроме того, в эвтектических системах при получении керамики формируются специфические межфазные границы, эффективно регулирующие свойства керамики [83].

Таким образом, целью данной работы является создание конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния, модифицированных эвтектическими добавками различной природы, обладающих температурой спекания на уровне 1850 – 1900 °С.

Принципиальной особенностью метода получения таких керамических материалов на основе SiC является использование нанопорошков оксидных эвтектических составов, подготовленных специальными химическими методами (например, химическое осаждение), которые подвергают длительному смешению и механоактивации совместно с бескислородными соединениями для получения однородной высокоактивной к спеканию смеси порошков.

Совместное использование оксидных эвтектических добавок и нанодисперсного порошка карбида дает возможность создать материалы с улучшенными физико – техническими характеристиками в условиях интенсивных внешних воздействий различной природы. Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, тогда как нанодисперсный порошок карбида кремния позволяет достигнуть максимально плотной упаковки частиц при формовании образцов, что придает спекшемуся материалу наибольшую прочность, твердость и трещиностойкость. В данной работе в качестве таких добавок использовали эвтектики в системах MnO – TiO₂, CaO – B₂O₃ – SiO₂, CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, Al₂O₃ – ZrO₂ и MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃.

Работу проводили в двух направлениях – синтез оксидных добавок эвтектических составов и всесторонняя оценка их свойств, а также разработка составов материалов на основе карбида кремния, модифицированных указанными добавками и нанодисперсными частицами SiC.

2.2. Исходные материалы и методы их получения

Список материалов, используемых в работе, приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

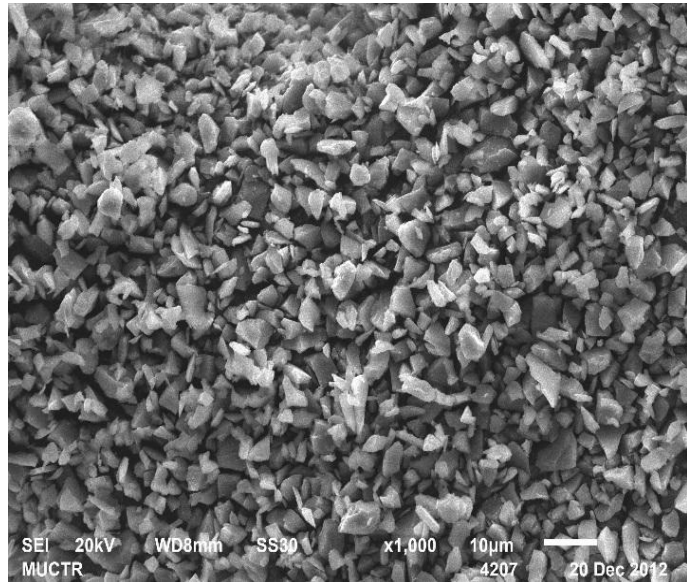
Исходные материалы

Наименование	Формула основного вещества	Марка	ГОСТ, ТУ	Завод – Изготовитель
Карбид кремния	SiC	хч	ГОСТ 26327 – 84	ООО «Микрон» г. Волжский
Нанокарбид кремния	n-SiC	хч	CAS # 409–21–2	Nanostructured & Amorphous Materials, Houston, Texas, USA
Карбонат кальция	CaCO ₃	хч	ГОСТ 4530–86	Завод «Красный химик» г. Санкт–Петербург
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	осч 18–1	ТУ 6–09–1473–81	Донецкий завод химреактивов
Хлорид иттрия	YCl ₃ ·6H ₂ O	хч	CAS # 10025–94–2	ООО «Ланхит» г. Москва
Гидроксикарбонат магния	Mg(OH) _x (CO) _y	осч 6–3	ТУ 6–09–01–699– 87	Завод «Красный химик» г. Санкт–Петербург
Хлорид алюминия	AlCl ₃ ·6H ₂ O	ч	ГОСТ 3759 – 85	Донецкий завод химреактивов
Кислота борная	H ₃ BO ₃	хч	ТУ 9656 – 85	ООО «Лабтех» г. Москва
Карбонат кальция	CaCO ₃	хч	ГОСТ 4530–86	Завод «Красный химик» г. Санкт–Петербург

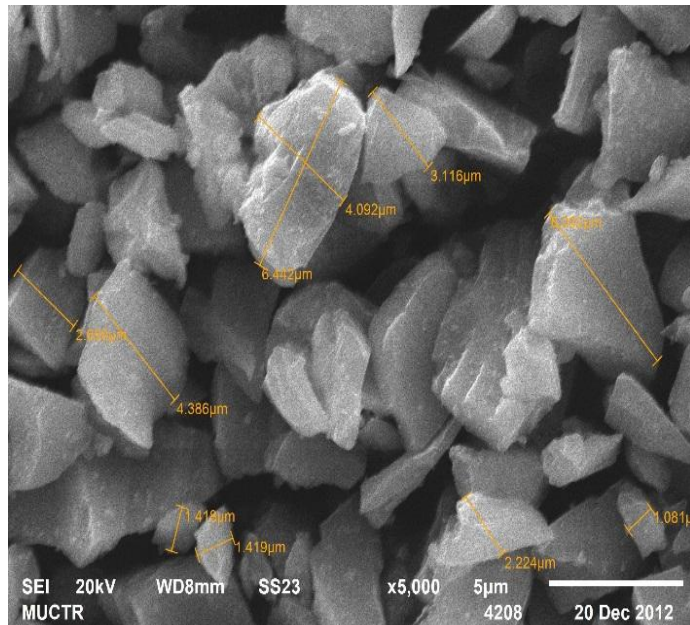
Оксид кремния	SiO ₂	чда	ГОСТ 9428 – 80	Подольский металлургический завод
Оксид титана (рутил)	TiO ₂	P-02	ГОСТ 9808 – 84	Завод “Красный химик”, г. Санкт–Петербург
Карбонат марганца	MnCO ₃ ·6H ₂ O	хч	ГОСТ 7205–77	Завод «Красный химик» г. Санкт–Петербург
Оксихлорид циркония 8–и водный	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	хч	ТУ 48–0502–66/0–84	ВЛГМК, г. Вольногорск

В качестве сырья использовали карбид кремния со средним размером зерен 4 – 6 мкм, микроструктура которого приведена на рис. 2.1. Зерна SiC представлены равноосными пластинами. С целью уменьшения размера частиц карбида кремния, был предпринят его сухой помол железными шарами в течение 72 ч. Соотношение мелющие тела : материал составляло 3:1. Таким образом, удалось измельчить материал до среднего размера зерен 3 мкм. Дальнейший помол к уменьшению размера частиц не приводил (рис. 2.2 – 2.3). В последующей работе, для составления композиций, использовали измельченный порошок SiC.

В роли ультрадисперсной составляющей применяли нанопорошок карбида кремния со средним размером частиц 45 – 55 нм. В табл. 2.2 представлены результаты химического анализа нанокарбида кремния, на рис. 2.4. – 2.5 приведены результаты рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. На дифрактограмме наблюдаются узкие интенсивные дифракционные пики, что свидетельствует о хорошо окристаллизованной и однородной фазе β – SiC. Кроме того, SiC содержит ~ 15 % аморфной фазы.



a



б

Рис. 2.1. Микроструктура SiC 3–4 мкм: *a* – 1000^x; *б* – 5000^x

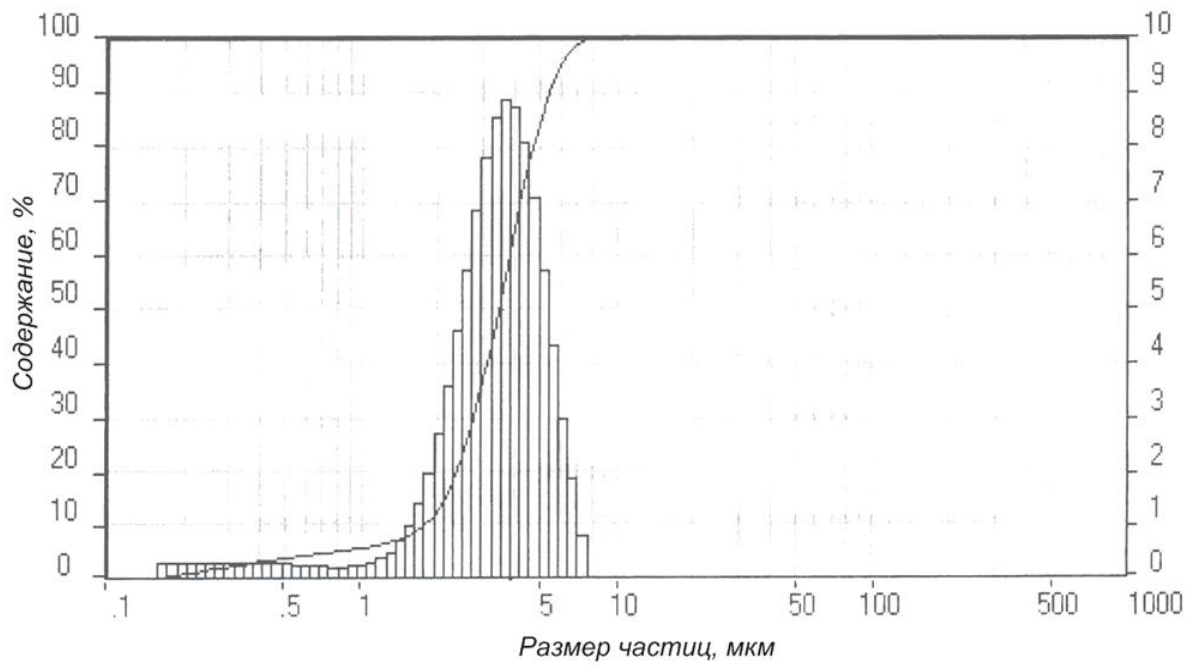


Рис. 2.2. Распределение частиц карбида кремния до помола

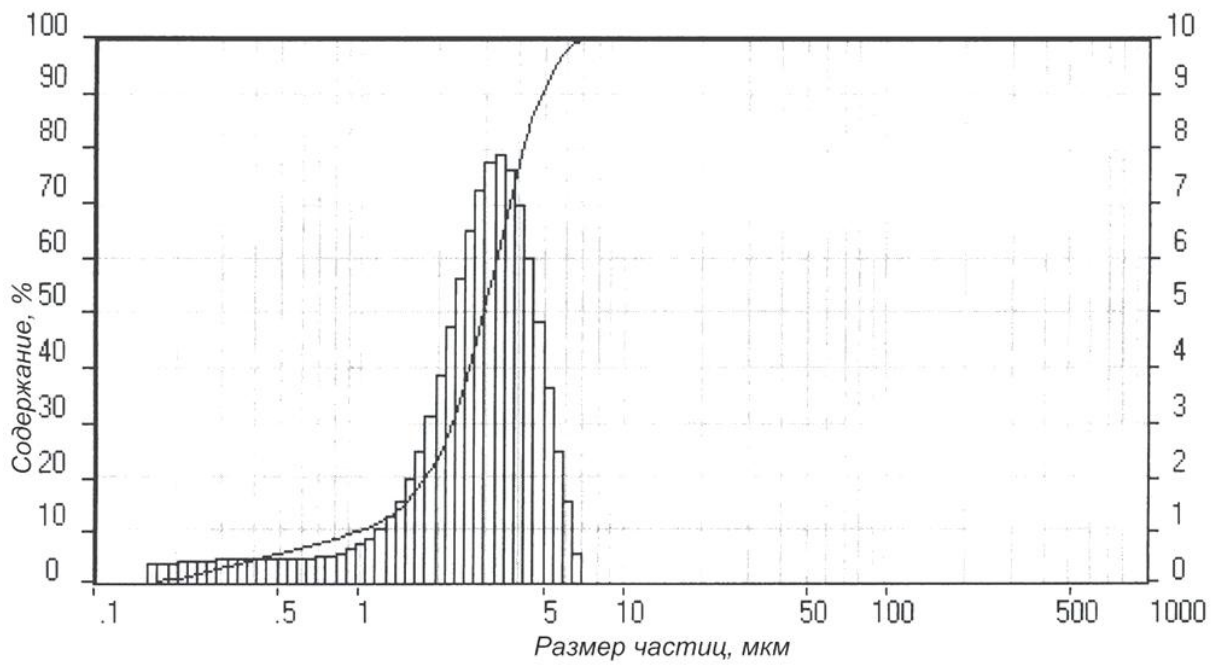
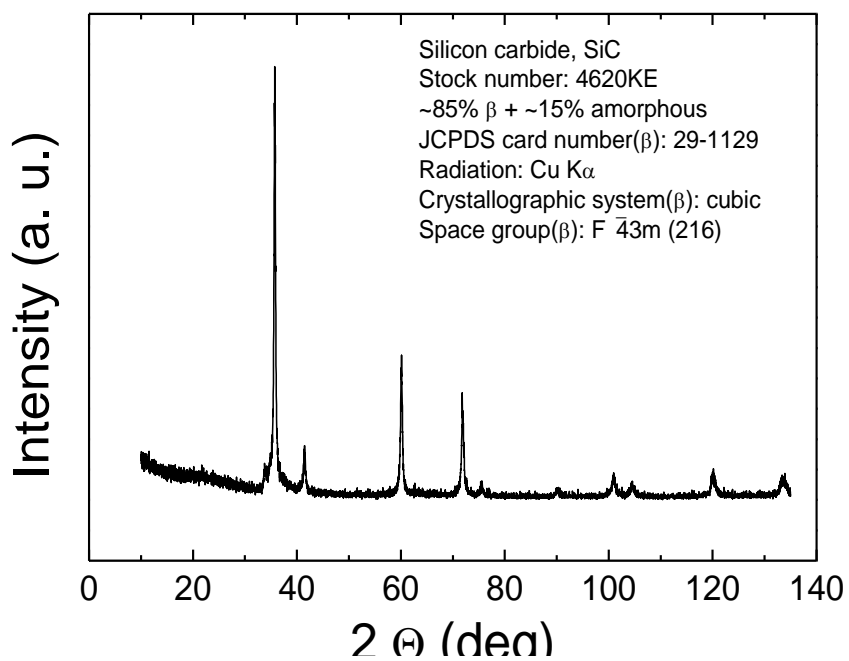


Рис. 2.3. Распределение частиц карбида кремния после помола

Результаты химического анализа *n*-SiC

Компонент	Содержание, ат. %
<i>n</i> -SiC	> 97,5
Si	< 0,15
Cl	< 0,15
C	< 0,75
O	< 1,25

Рис. 2.4. Рентгенофазовый анализ порошка *n*-SiC

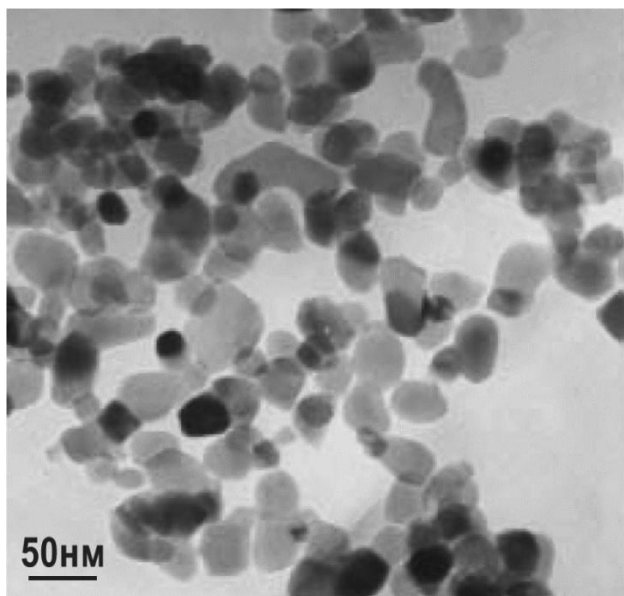


Рис. 2.5. Результаты ПЭМ n -SiC

Ниже приведены результаты СЭМ для остальных используемых исходных материалов (рис. 2.6 – 2.10).

Карбонат кальция представлен частицами неправильной формы и рыхлыми агрегатами. Размер индивидуальных частиц составляет ≤ 1 мкм, размер агрегатов колеблется в пределах от 3 до 10 мкм.

Пластинчатые частицы гидроксида иттрия имеют неправильную форму. Длина пластин колеблется в пределах от 20 до 30 мкм, а ширина – от 8 до 10 мкм. В ряде случаев они образуют крупные агрегаты по типу «слоеного пирога».

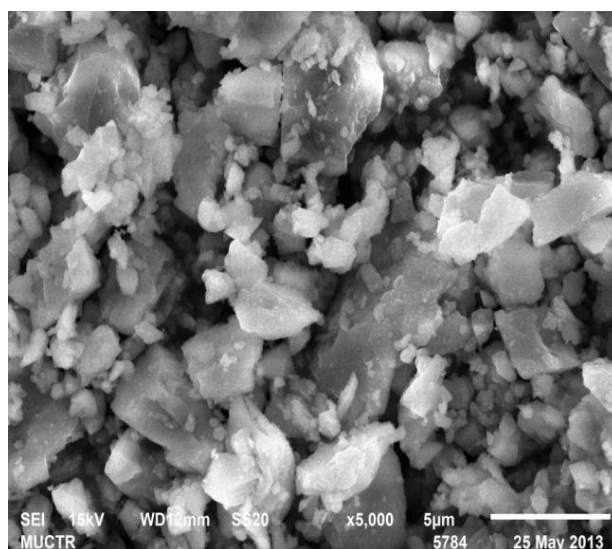


Рис. 2.6. Микроструктура CaCO_3 . Увеличение $5000\times$

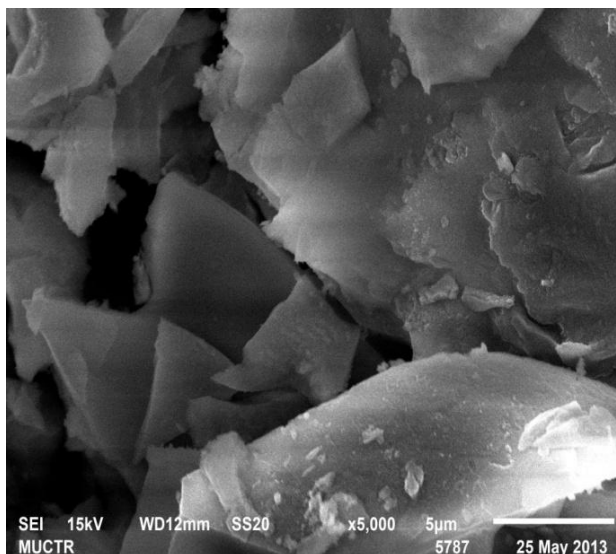
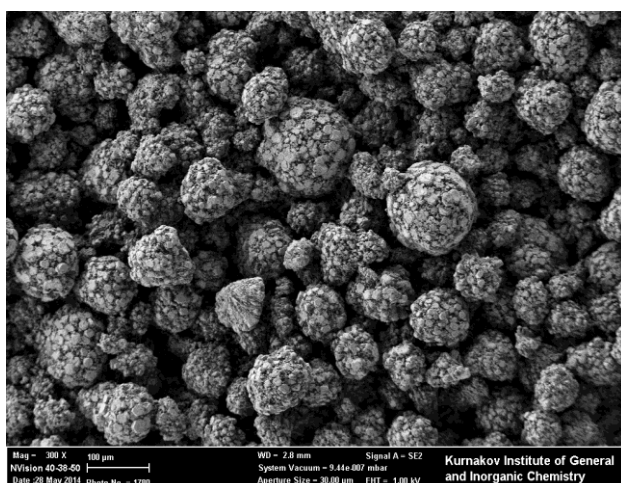
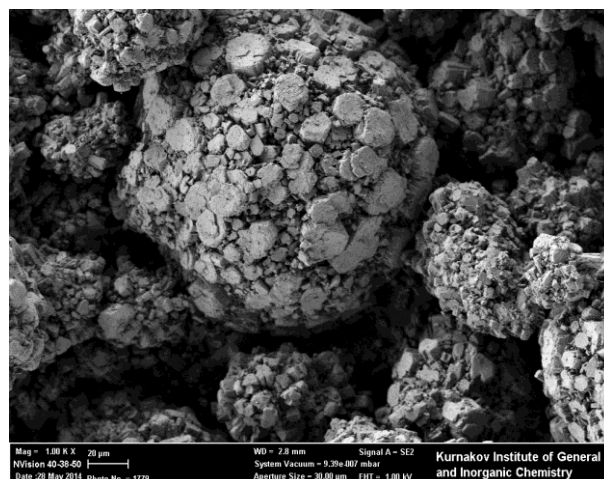


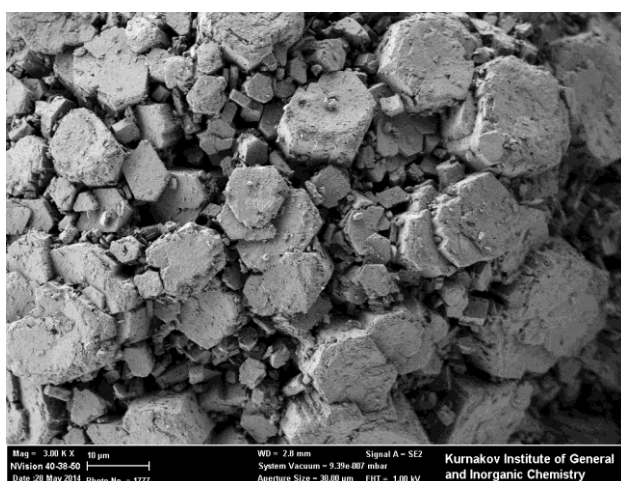
Рис. 2.7. Микроструктура $Y(OH)_3$. Увеличение 5000^{\times}



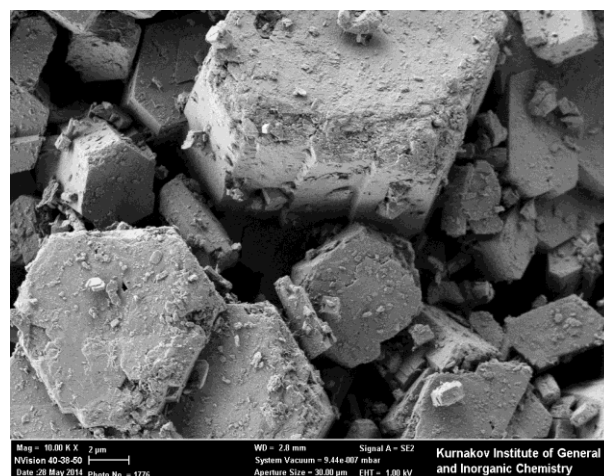
a



б



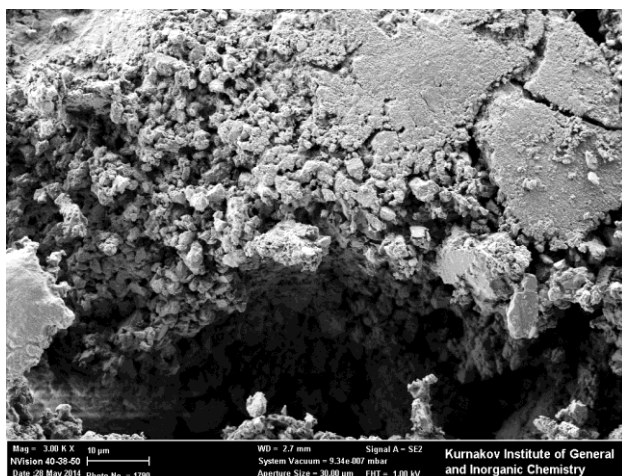
в



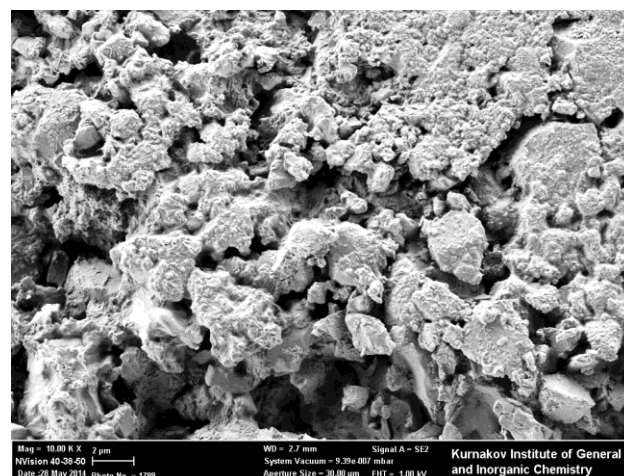
г

Рис. 2.8. Фотографии микроструктуры $Al(OH)_3$. Увеличение: *a* – 300^{\times} , *б* – 1000^{\times} , *в* – 3000^{\times} , *г* – 10000^{\times}

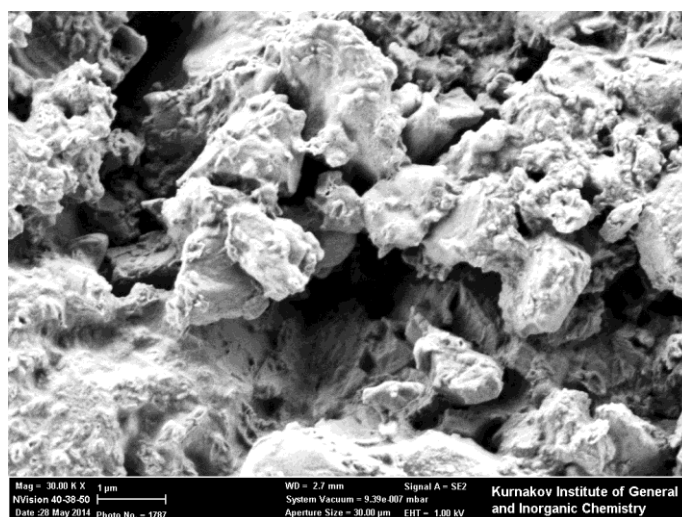
Гидроксид алюминия представлен частицами размером 4 – 25 мкм. Зерна выглядят как шестигранные призмы, на некоторых из них хорошо различимы ступени роста. Частицы сгруппированы в рыхлые агрегаты сферической формы. Размер агрегатов колеблется от 65 до 165 мкм.



a



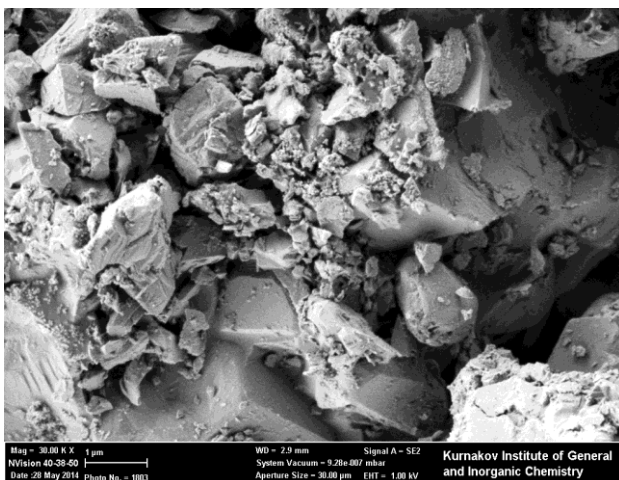
б



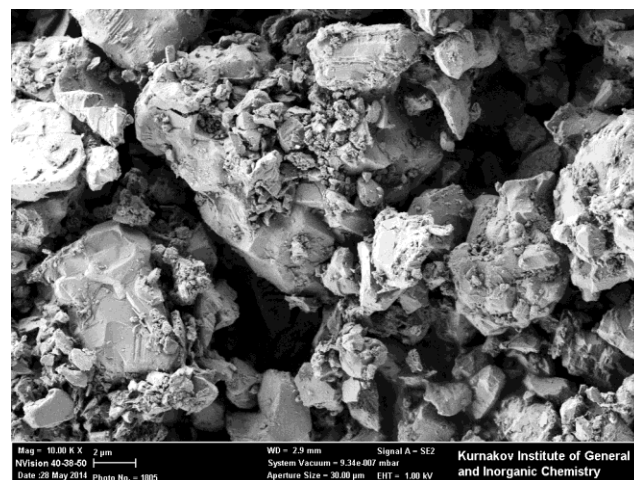
в

Рис. 2.9. Фотографии микроструктуры $Mg(OH)_x(CO_3)_y$. Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 10000^x, *в* – 30000^x

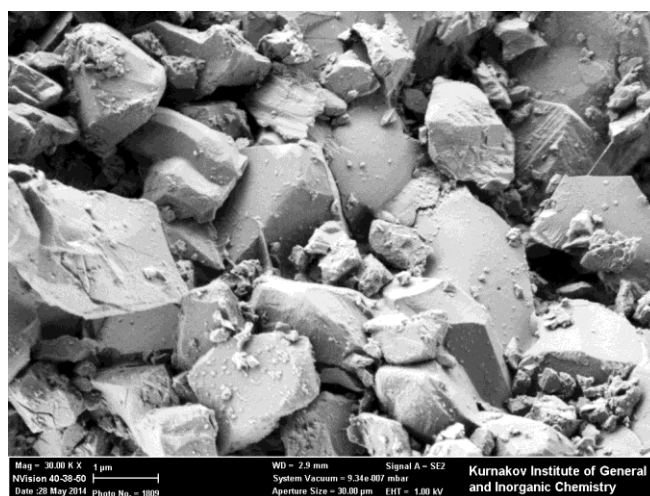
Зерна гидрокарбоната магния имеют неправильную форму. Размер их колеблется от 1 до 3 мкм. Частицы собраны в рыхлые агрегаты неправильной формы. Размер агрегатов 3 – 15 мкм. Агрегаты пористые, построены по принципу «слоеного пирога».



a



б



в

Рис. 2.10. Фотографии микроструктуры MnCO_3 . Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 10000^x, *в* – 30000^x

Порошок MnCO_3 представлен плохо ограниченными пластинчатыми и призматическими кристаллами неправильной формы, размер которых изменяется от 2 до 8 мкм. Толщина пластин лежит в пределах 200 – 250 нм. Спайность – несовершенная. Ряд зерен содержит микротрещины длиной до 1,5 мкм, размер микротрещин в поперечном сечении – 100 нм.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Дифференциально – термический метод анализа (ДТА)

Для изучения процессов термического разложения и синтеза различных соединений, а также выявления температур фазовых переходов применяли метод термогравиметрического анализа, используя дериватограф системы F. Paulik, I. Paulik и L. Erdey фирмы MOM с одновременной записью кривых нагревания исследуемых образцов (Т), изменения массы (TG), скорости изменения массы (DTG) и разности температур между эталонным и анализируемым веществами.

В качестве эталона использовали α -Al₂O₃, прокаленный до температуры 1600 °С. Скорость подъема температуры составляла 5–15 °С/мин. Для исследования использовали корундовые тигли. Кривые нагревания снимали до температуры 1000 °С. Ошибка определения температуры составляет ± 10 °С [84].

2.3.2. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ

Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путем воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл – анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность. Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ [84]. Исследование проводили на растровом микроскопе JEOLJSM– 6510LV. Ошибка определения составляет $\pm 1,5$ %.

2.3.3. Качественный рентгенофазовый анализ (РФА)

Задача качественного рентгенофазового анализа – определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждому индивидуальное соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений (ASTM).

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий с эталонными рентгенограммами [84].

2.3.4. Дифференциально – сканирующая калориметрия (ДСК)

Термический анализ (калориметрия) – метод исследования физико – химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого–либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы.

Для изучения процесса термического разложения и синтеза различных соединений, а также выявления фазовых переходов применяли прибор STA 449 F3 Jupiter – совмещенный ТГ–ДСК фирмы NETZSCH. В качестве эталона использовали α -Al₂O₃, прокаленный до температуры 1600 °С. Скорость подъема температуры составляла 10 град/мин. Кривые нагревания снимали до температуры 1450 °С. Ошибка определения температуры составляет ± 10 °С [84].

2.3.5. Петрографический анализ

Для исследования свойств порошков на разных стадиях технологического процесса и образцов керамики в оптическом микроскопе применяли следующие методики микроскопического анализа:

1. При изучении свойств порошков применяли методику иммерсионного анализа в проходящем свете на поляризационном микроскопе марки ПОЛАМ Р – 211, которая включала определение фазового состава, равномерности распределения компонентов, показателя преломления, формы и размера частиц, агрегированности. Погрешность определения размера частиц составляет 0,1 %.

2. При изучении структуры образцов керамики применяли методику анализа в отраженном свете на аншлифах. Определение проводили на металлографическом

микроскопе марки МБИ–6. Общее увеличение составляло $\times 300$. На аншлифах определяли: равномерность кристаллизации, взаимное расположение фаз, размер и форму кристаллов, ориентировку отдельных фаз, пористость, наличие стеклофазы. Погрешность определения размера кристаллов составляет $\pm 0,2\%$ [84].

2.3.6. Определение керамических свойств образцов

Степень завершенности процесса спекания исследуемых образцов характеризовали изменением средней плотности ($\rho_{cp.}$), величины водопоглощения (W) и открытой пористости (Π_0), которые определяли по ГОСТ 2409–95 методом гидростатического взвешивания. Точность определения средней плотности составляет $0,01 \text{ г/см}^3$, открытой пористости – $0,1\%$.

Расчет проводили по формулам:

$$W = ((m_1 - m_0)/m_0) \cdot 100\%; \quad (2.1)$$

$$\Pi_0 = ((m_1 - m_0)/(m_1 - m_2)) \cdot 100\%; \quad (2.2)$$

$$\rho_{cp.} = m_0 \rho_{ж} / (m_1 - m_2), \quad (2.3)$$

где m_0 – масса образца, г;

m_1 – масса насыщенного образца, г;

m_2 – масса образца во взвешенном состоянии в воде, г [85].

2.3.7. Определение механической прочности образцов

Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов керамики определяли на разрывной машине FM–500. Расстояние между опорами (l) составляло 25 мм. Расчет производили по формуле:

$$\sigma_{изг} = 3Pl/2bh^2, \quad (2.4)$$

где P – разрушающее усилие, Н;

b и h – ширина и высота образца, соответственно, мм.

Погрешность определения предела прочности составляет $\pm 8\%$ [86].

Прочность на сжатие образцов цилиндрической формы определяли по ГОСТ 473.6–81. Для испытания допускается применять цилиндрические образцы длиной, равной их диаметру. При этом отклонение размеров высоты по отношению к диаметру образцов не должно превышать 1% . Площадь поперечного сечения образца вычисляют с точностью до $0,5 \text{ см}^2$ [86].

Предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) образцов керамики определяли на гидравлическом прессе и вычисляли по формуле:

$$\sigma_{сж} = P/F, \quad (2.5)$$

где P – нагрузка, при которой образец разрушается, МН;

F – площадь поперечного сечения образца, м².

2.3.8. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование особенностей микроструктуры исходных порошков проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 6510LV. На исследуемые поверхности образцов керамики предварительно в вакууме напыляли слой платины толщиной 5 нм с целью предотвращения скопления поверхностного заряда [84].

2.3.9. Определение линейной усадки

Усадку образцов определяли с помощью штангенциркуля. Расчет производили по формуле:

$$\Delta l/l = ((l_0 - l_1)/l_0) \cdot 100, \quad (2.6)$$

где l_0 – длина образца до обжига;

l_1 – длина образца после обжига.

Точность определения линейной усадки составляет $\pm 0,1$ % [87].

2.3.10. Определение микротвердости

Микротвердость керамики определяли следующим методом. Миниатюрную алмазную пирамиду с квадратным основанием и углом между гранями, равным 136°, вдавливали в исследуемый микроучасток образца при различных нагрузках. На поверхности образца в результате этого образовывались квадратные микроотпечатки, размер которых зависит от величины нагрузки и твердости образца. Размер отпечатка измеряли при помощи микроскопа ПМТ–3, а микротвердость рассчитывали по формуле [88]:

$$H = P/F, \quad (2.7)$$

где P – нагрузка, кг;

F – боковая поверхность пирамиды отпечатка, мм²;

или

$$H = \frac{1854 \cdot P}{L^2} \cdot 9,8, \quad (2.8)$$

где P – нагрузка, г;

L – длина диагонали основания, мкм.

Площадь F боковой поверхности квадратной пирамиды с известным углом $\alpha = 136^\circ$ при вершине и известной длине диагонали основания L вычисляли по формуле:

$$F = 2hL/\sqrt{2}, \quad (2.9)$$

где h – высота треугольника, проведенная к стороне, являющейся частью основания пирамиды, мм.

2.3.11. Определение критического коэффициента интенсивности напряжений

Критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{IC}) оценивали методом изгиба балки с прямым надрезом (SENB). Разрушающее усилие определяли на образцах длиной $l \approx 40$ мм с помощью разрывной машины FM – 500 [85].

Расчет проводили по формуле:

$$\sigma_{изг} = Y \cdot \frac{3PL^{0,5}}{2bh^2}, \quad (2.10)$$

где $Y = 1,93 - 3,07 (L/h) + 14,53 (L/h)^2 - 25,11 (L/h)^3 + 25,80 (L/h)^4$ – геометрический фактор;

L – глубина концентратора напряжений;

Погрешность определения величины Y составляет $\pm 0,2 \%$, K_{IC} – $\pm 10 \%$.

2.3.12. Определение модуля упругости

Оценку упругих свойств керамики проводили методом определения динамического модуля упругости, базирующимся на зависимости скорости распространения звуковых волн в керамике от модуля упругости. При этом использовали резонанс подаваемых на образец частот и собственных изгибающих колебаний керамического стержня.

Образец закрепляли на никелевой проволоке, обернув и закрутив ее на каждом конце образца. Каждый конец подвешивали к пьезоэлементу таким образом, чтобы образец висел горизонтально. Далее включали генератор частоты и осциллограф, по соответствующей картине на экране определяли резонансную частоту, постепенно увеличивая ее на генераторе. При резонансе на экране появлялся эллипс. При увеличении или уменьшении частоты больше или меньше резонансной эллипс на экране исчезал, превращаясь в узкую светящуюся полосу.

Существует связь между динамическим модулем упругости E , массой m и размерами образца и скоростью распространения звуковых волн в образце или резонансной частотой $f_{рез}$. Используя эту взаимосвязь, рассчитывали модуль упругости (Па) по формуле:

$$E = 0,9469 \cdot 10^{-10} \left(\frac{l}{h} \right)^3 \frac{m}{h} f_{рез}^2, \quad (2.11)$$

где l – длина образца, см;

b – ширина образца, см;

h – высота прямоугольного образца, см;

d – диаметр круглого образца, см;

2.3.13. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Для определения среднего размера частиц порошок диспергировали в ультразвуковой ванне.

Средний размер частиц золь определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки EM-301 Philips.

Работа прибора основывается на волновой природе электрона. Образец золь подвергается воздействию пучка электронов. Частицы материала поглощают или рассеивают его пропорционально локальной электронной плотности. Электромагнитная линза объектива собирает прошедшие электроны и увеличивает изображение образца в 10 – 200 раз в объектной плоскости системы линз магнитного проектора, которая дает дополнительное увеличение от 50 до 400 раз, когда электроны попадают на флуоресцентный экран. Полученная картина является двумерным представлением реальной структуры [84].

2.3.14. Математическая обработка экспериментальных данных

Математическую обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с рекомендациями, приведенными в [89], считая распределение исследуемых параметров нормальным (ГОСТ 11.004 – 84). При этом определяли среднее арифметическое значение изучаемого параметра, среднеквадратичную и абсолютную ошибки измерений.

Коэффициенты Стьюдента $t(\alpha, n)$ для n измерений при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ взяты из таблиц [89].

2.3.15. Методика подготовки и обжига материала

Для образцов:

Пресспорошок дважды протирали через сито № 05 и использовали для формования. В качестве временной технологической связки использовали раствор парафина в четыреххлористом углероде, добавляя его в количестве 7 – 10 мас. %. Образцы (балочки размером 40×6×6 мм) формовали методом двустороннего одноосного полусухого прессования при давлениях 100 либо 200 МПа.

После этого балочки предварительно прокаливали при температуре 600 °С для удаления временной технологической связки.

Обжиг проводили в вакуумной печи модели FS W 200/250–2200–PS/KS в атмосфере аргона. Подъем температуры до максимальной осуществлялся со скоростью нагревания 5 К/мин. Мощность нагрева 30 кВт. Время охлаждения ≈ 5 ч.

В случае с добавками MnO – TiO₂ и CaO – V₂O₃ – SiO₂ применяли также метод горячего прессования. Порошок засыпали в пресс-форму, в которой имеется 49 отверстий диаметром 18,5 мм каждое. Затем производили подъем температуры в среде аргона в течение 80 мин до 1900 °С, изотермическую выдержку в течение 50 мин, во время которой прилагали давление в 400 кН в течение 20 мин, и последующее снижение температуры.

Для бронепластин:

Для обжига бронепластин использовали высокотемпературная печь Gero с максимальной температурой обжига до 2300 °С. Обжиг проводили в среде аргона

по следующему режиму: нагревание до температуры равной 1900 °С со скоростью 5 К/мин, выдержка – 1 ч, охлаждение – 5 ч, далее – вместе с печью. Мощность печи – 150 кВт.

2.4. Изготовление спекающих добавок $MnO - TiO_2$ и $CaO - B_2O_3 - SiO_2$

Выбирая спекающие добавки, отдавали предпочтение тем из них, которые эффективно проявили себя в качестве модификаторов свойств оксидной, в первую очередь, корундовой и циркониевой керамики; а также материалов в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$ [90, 91]. Таковыми модификаторами являются эвтектические композиции в системах $MnO - TiO_2$ и $CaO - B_2O_3 - SiO_2$. Поскольку на поверхности карбида кремния всегда присутствует оксидная пленка, предполагается, что эти добавки окажут положительное влияние на процесс спекания посредством взаимодействия с низкотемпературной фазой кремнезема (кристобалитом) [37, 38]. Это приведет к свободной перегруппировке зерен карбида кремния в процессе спекания, что позволит получить материал с высоким уровнем физико – механических свойств.

Выбор эвтектических композиций основан на тех положительных качествах, которые вносят в систему оксиды, слагающие эвтектику. Так легкоплавкие эвтектические составы, содержащие оксиды бора, марганца и титана, снижают поверхностное натяжение расплава, температуру плавления системы и ее вязкость уже при температурах до 1300 °С, за счет чего формируется тонкозернистая и плотная микроструктура керамики [92, 93]. В свою очередь оксид кальция способствует повышению механической прочности и химической стойкости [94]. Из этого следует, что такие эвтектики могут благоприятно воздействовать на процесс спекания карбида кремния.

Составы исследуемых добавок и температуры их плавления приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

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

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

2.4.1. Модифицирующие добавки в системах $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MnO} - \text{TiO}_2$

Для синтеза добавки в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ исходную смесь расчетного состава загружали в тефлоновые барабаны вибромельницы, затворяли ацетоном и измельчали в течение 5 ч корундовыми шарами. Соотношение мелющие тела : ацетон : материал составляло 5:3:1. Полученную суспензию высушивали при комнатной температуре; затем материал протирали через капроновое сито №05. На рис. 2.11 представлена диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

По данным ДТА (рис 2.12) все химические превращения, связанные с разложением исходных компонентов, заканчиваются до температуры 850 °С. Поэтому исходную смесь загружали в корундовые тигли и прокаливали при 850 °С. Выдержка при этой температуре составляла 3 ч, скорость нагревания печи – 3,0 °С/мин. Полученные порошки высушивали и протирали через капроновое сито №05. Микроструктура синтезированной добавки $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показана на рис. 2.13. Добавка представлена кристаллами трех фаз различного габитуса.

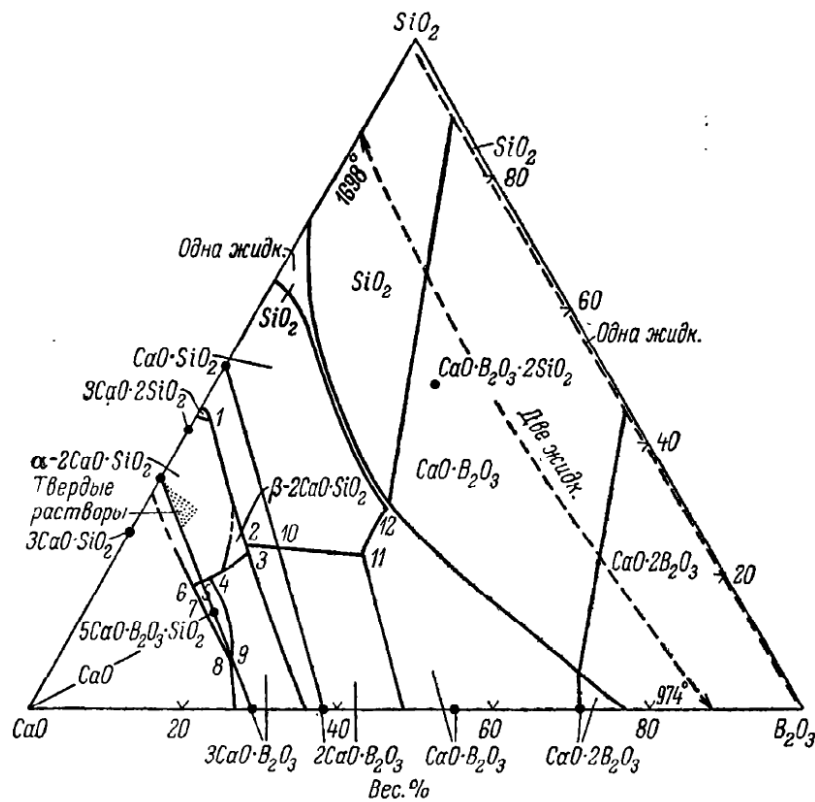


Рис. 2.11. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [95]

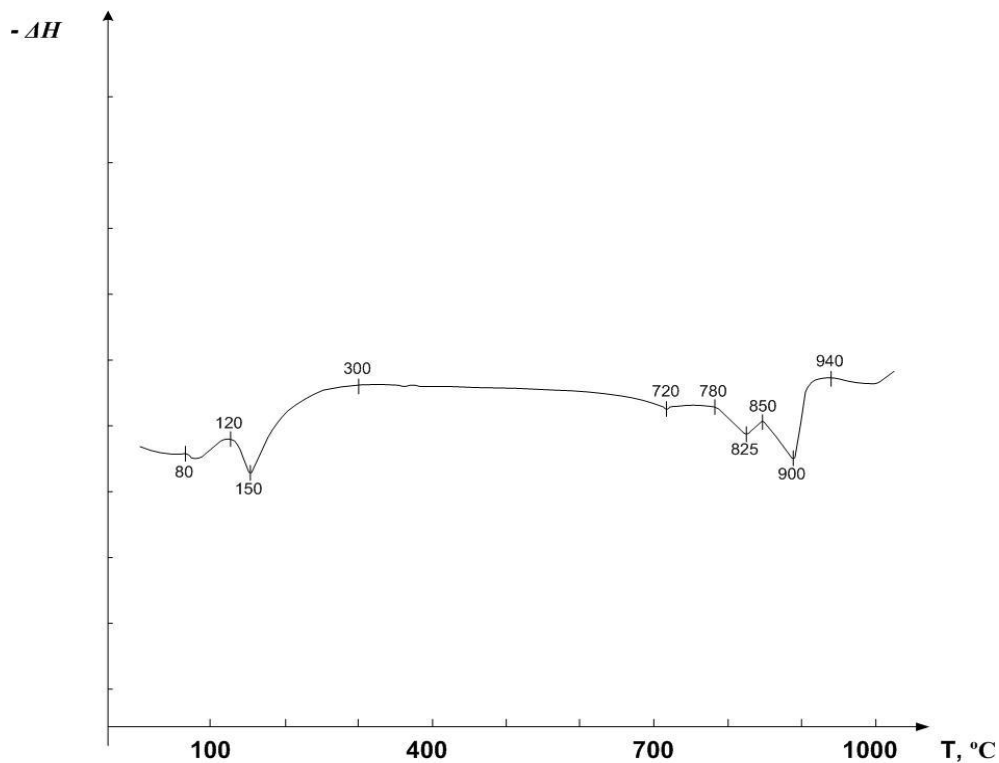


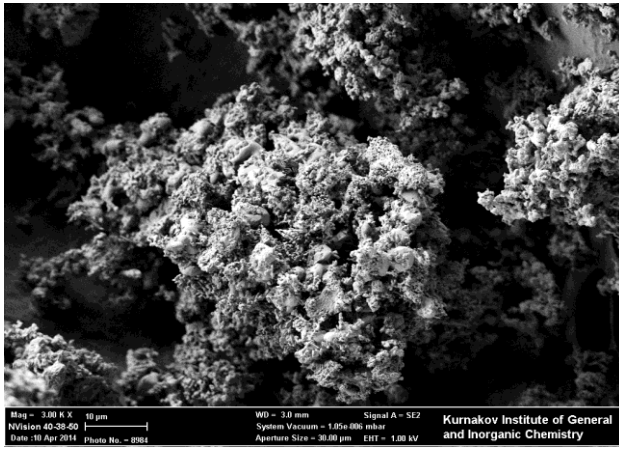
Рис. 2.12. Результаты ДТА порошка CaO–B₂O₃–SiO₂

Кристаллы первой фазы – сферические частицы размером от 150 нм до 1 мкм. Мелкие частицы собраны в прочные агрегаты размером от 1 до 2 мкм. Крупные зерна частично огранены и при данной температуре синтеза образуют спекшиеся конгломераты вытянутой формы с размером 3,5 × 1,5 мкм.

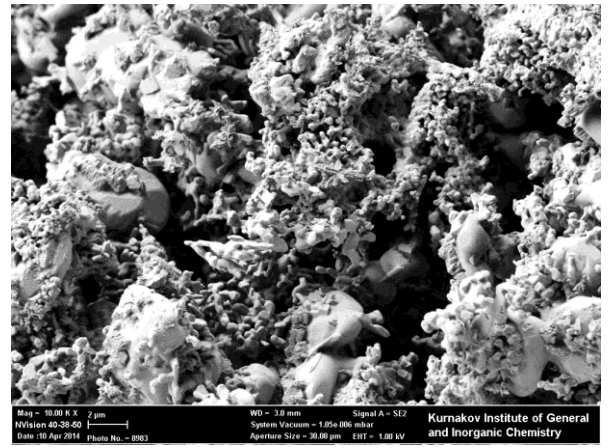
Вторая фаза состоит из тонких пластинок, преимущественно правильной формы, размерами 0,7 – 1,0 мкм и толщиной 50 – 70 нм. Пластины собраны в агрегаты, образуют структуру по типу «слоеный пирог».

Третья фаза представляет собой нитевидные кристаллы длиной 150 – 350 нм и диаметром в несколько нанометров, которые собраны в рыхлые агрегаты правильной формы размером от 0,8 до 1,5 мкм.

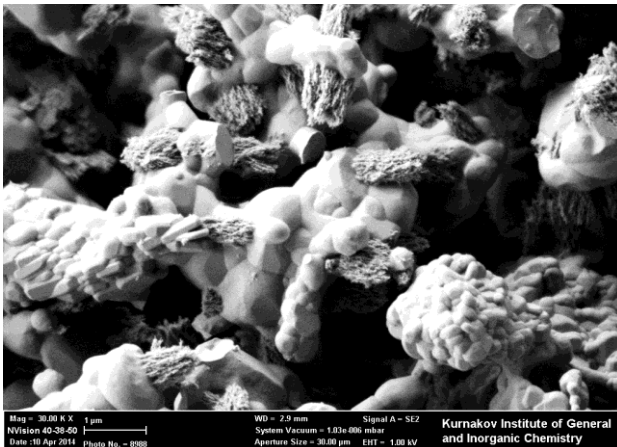
В целом порошок имеет рыхло – агрегированное строение. Размер таких агрегатов составляет 50 – 60 мкм.



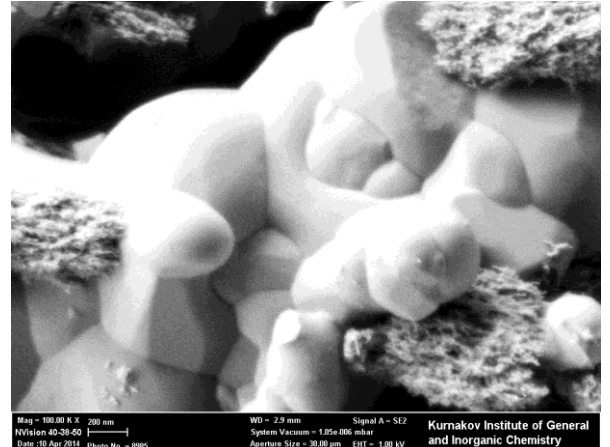
a



б



в



г

Рис. 2.13. Фотографии микроструктуры $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Увеличение: *a* – 3000^{\times} , *б* – 10000^{\times} , *в* – 30000^{\times} , *г* – 100000^{\times}

Результаты РФА эвтектической добавки в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, синтезированной при температуре 850°C , приведены на рис. 2.14. Как следует из данных дифрактограммы, в фазовом составе добавки присутствуют $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

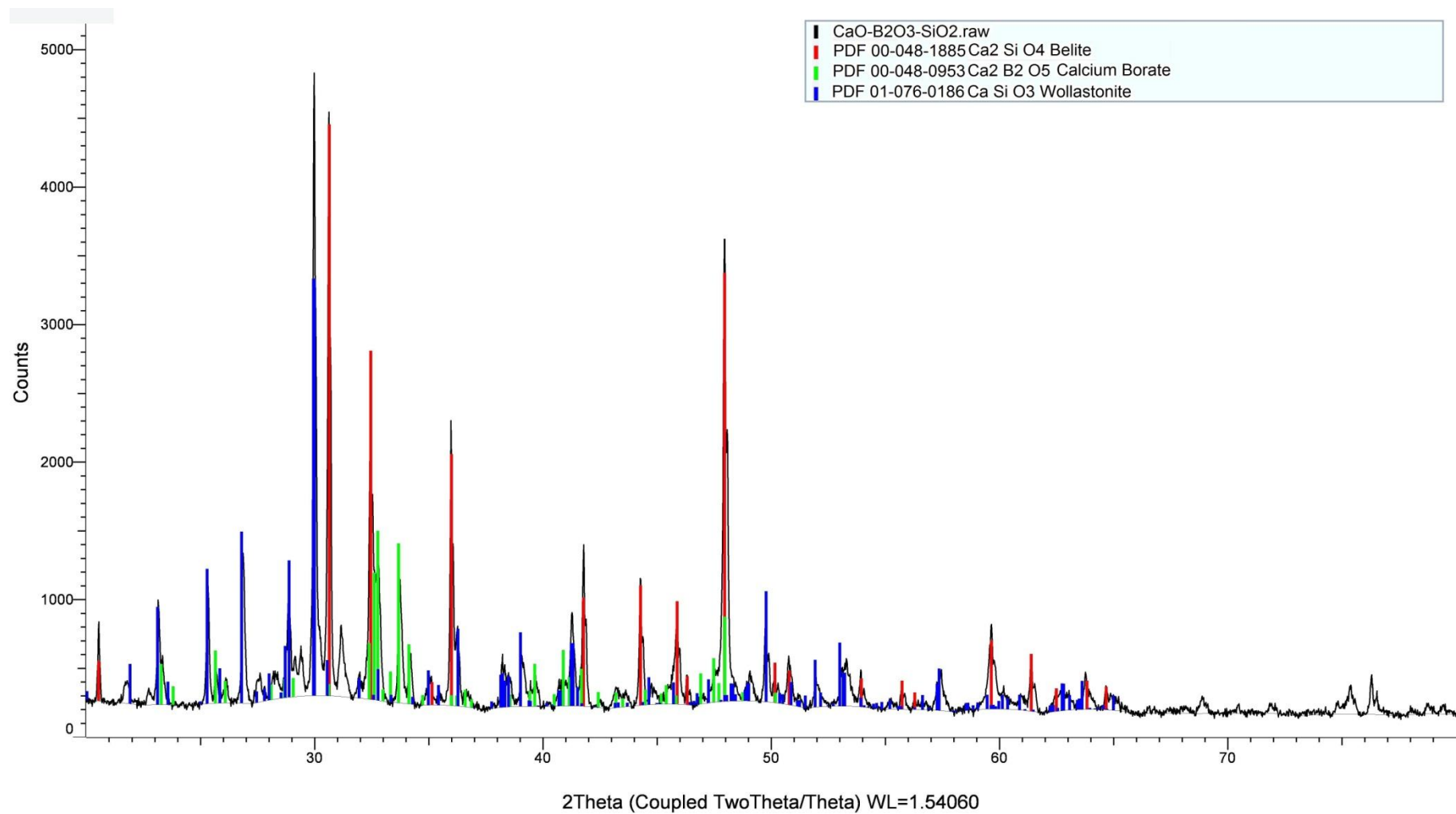


Рис. 2.14. Результаты РФА эвтектической добавки в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, синтезированной при $850\text{ }^\circ\text{C}$

Синтез добавки в системе $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ проводили аналогично модификатору $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Диаграмма системы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ представлена на рис. 2.15. По данным ДТА (рис 2.16) все химические превращения заканчиваются до температуры $850\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому смесь исходных компонентов загружали в корундовые тигли и прокаливали при $850\text{ }^\circ\text{C}$. Выдержка при этой температуре составляла 3 ч, скорость нагревания печи – 3,0 К/мин. Полученные порошки высушивали и протирали через капроновое сито №05. Фотографии микроструктуры порошка $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ приведены на рис. 2.17.

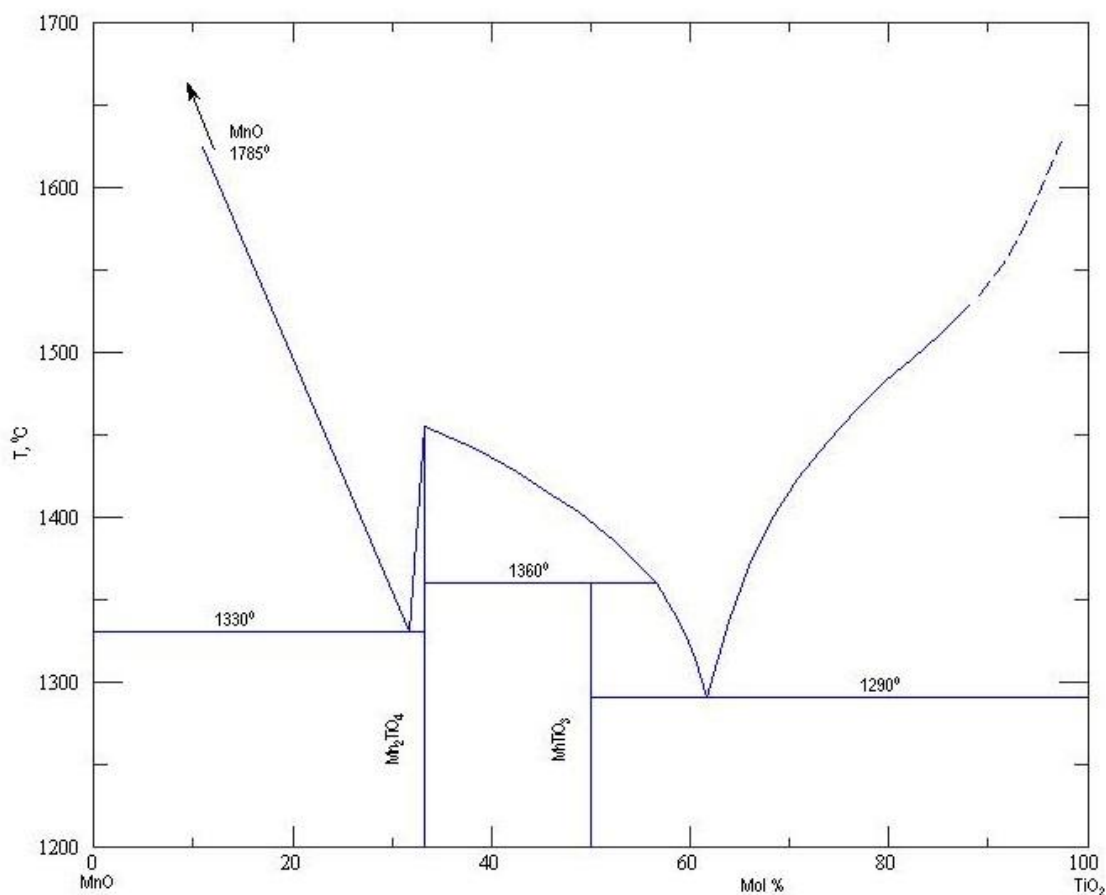


Рис. 2.15. Диаграмма состояния системы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ [96]

Порошок $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ представлен плохо ограниченными пластинчатыми и призматическими кристаллами неправильной формы, размер которых изменяется от 1 до 4 мкм. Толщина пластин лежит в пределах 200 – 250 нм. Спайность – несовершенная.

Результаты РФА эвтектической добавки в системе $\text{MnO} - \text{TiO}_2$, синтезированной при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ приведены на рис. 2.18. Как следует из

представленных данных, в фазовом составе добавки присутствуют рутил и $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$.

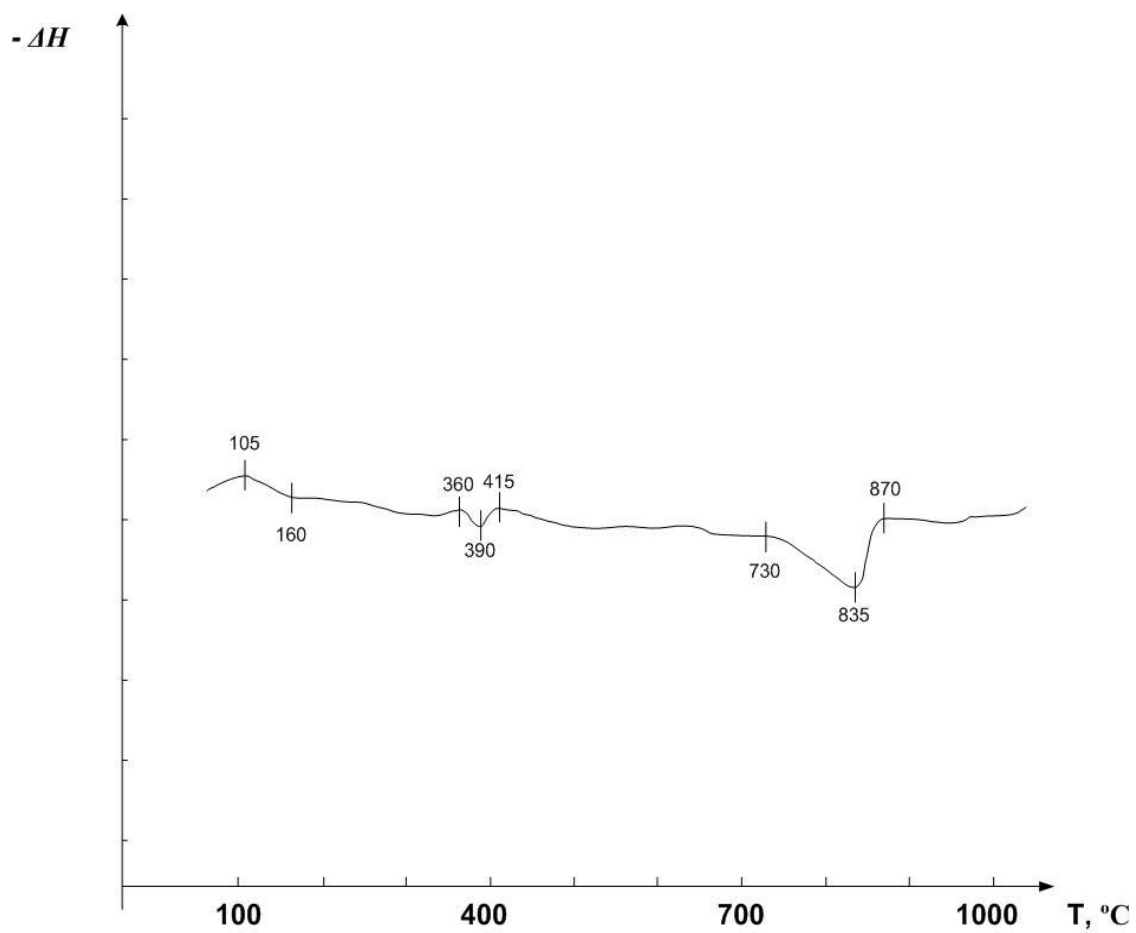
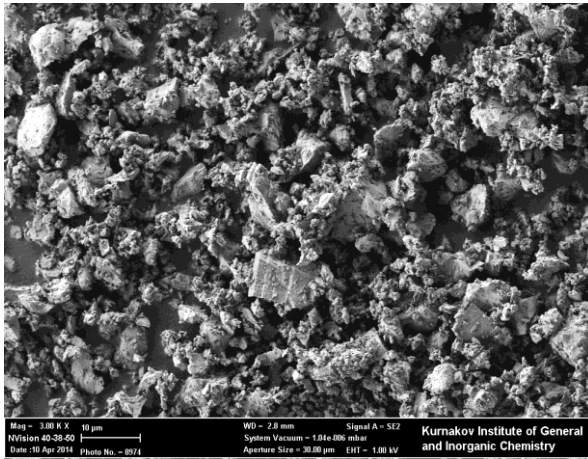
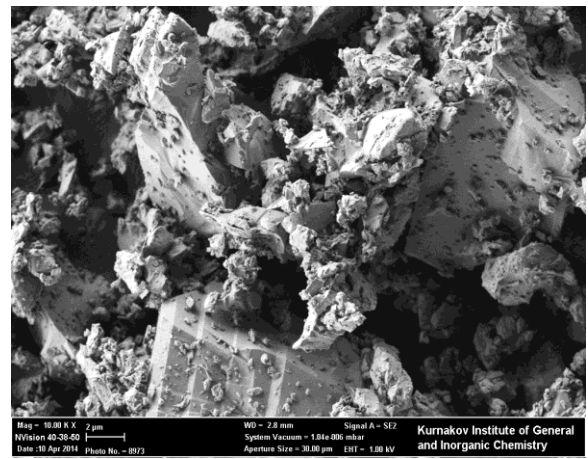


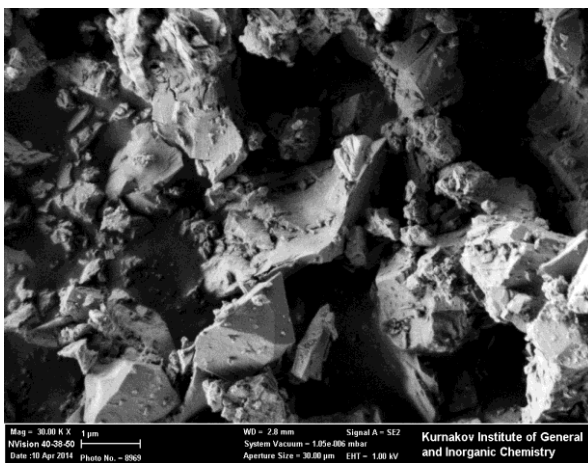
Рис. 2.16. Результаты ДТА порошка $\text{MnO} - \text{TiO}_2$



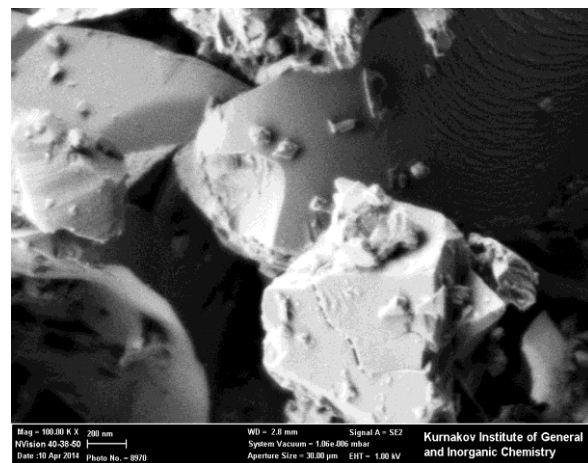
a



б



в



г

Рис. 2.17. Фотографии микроструктуры $\text{MnO} - \text{TiO}_2$. Увеличение: *a* – 3000^{\times} , *б* – 10000^{\times} , *в* – 30000^{\times} , *г* – 100000^{\times}

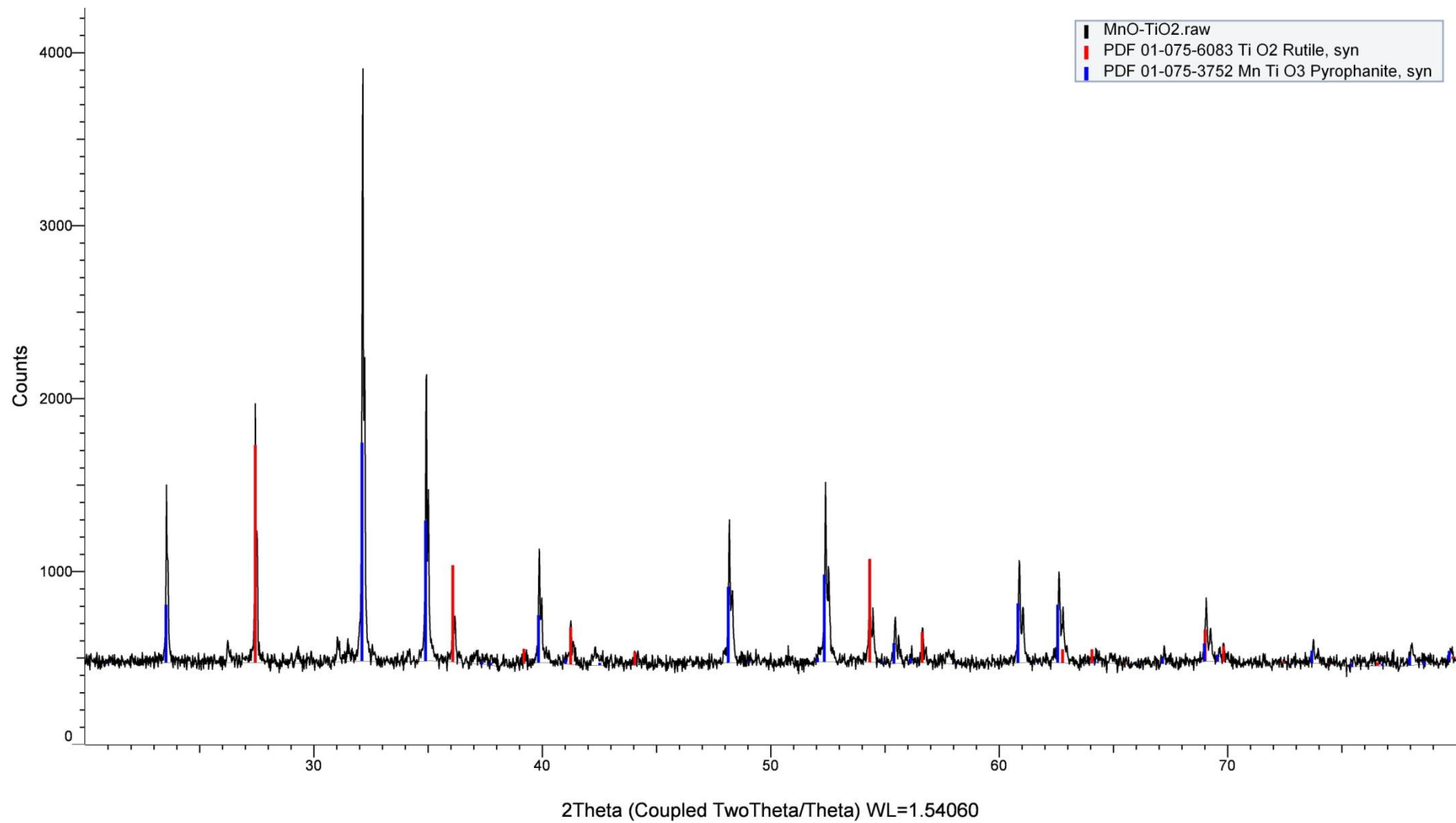


Рис. 2.18. Результаты РФА эвтектической добавки в системе $\text{MnO} - \text{TiO}_2$, синтезированной при 850°C

2.5. Исследование свойств керамики на основе карбида кремния с эвтектическими добавками $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MnO} - \text{TiO}_2$

В ходе эксперимента определены основные свойства образцов, синтезированных в среде аргона при $T=1900$ °С. Температура была выбрана как максимальная возможная для получения методом жидкофазного спекания материала с высоким уровнем физико – механических свойств по литературным данным. Исследуемыми параметрами были открытая пористость, средняя плотность и пределы прочности при сжатии и изгибе. Результаты исследований приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Свойства образцов исследуемых составов.

Исходный порошок – α -SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{сж}$, МПа
SiC + 15 мас. % MnO – TiO ₂	2,60	34	100 ± 30
SiC + 20 мас. % MnO – TiO ₂	2,70	28	130 ± 24
SiC + 15 мас. % CaO – B ₂ O ₃ – SiO ₂	2,39	22	70 ± 26
SiC + 20 мас. % CaO – B ₂ O ₃ – SiO ₂	2,62	23	150 ± 24

Как следует из представленных данных, использование легкоплавких эвтектик, содержащих оксиды бора и титана, не позволило добиться удовлетворительных результатов с точки зрения относительной плотности и механической прочности материала даже с применением метода горячего прессования (исследуемые параметры оставались на том же уровне). Поэтому, от подобного рода добавок пришлось отказаться в дальнейшем. Таким образом, возникла необходимость выявления причины отсутствия положительного воздействия на процесс спекания подобного рода добавок и, соответственно, синтеза тех эвтектических композиций, которые позволят достигнуть поставленных целей. Этому посвящен следующий раздел работы.

2.6. Основные подходы к выбору модифицирующих добавок

Из обзора литературы следует вывод, что наиболее полно SiC спекается в присутствии оксида иттрия вследствие хорошего смачивания карбида кремния иттрийсодержащими расплавами [58]. Исследования в этой области показали, что введение в состав шихты оксида иттрия, как правило, приводит к значительному снижению температуры спекания керамики различных составов, в том числе и содержащей оксид алюминия. Очевидно, что снижение температуры спекания обусловлено физико – химическими процессами, инициируемыми оксидом иттрия при термообработке. В большинстве случаев, такое снижение температуры спекания иттрий содержащей керамики сложного состава связывают с двумя конкурирующими процессами – образованием в системе твердых растворов или с сегрегацией иттрия на поверхности керамических зерен. Установлено, что использование порошков, в которых оксид иттрия распределен в тонком слое на поверхности частиц, приводит к значительному повышению прочности и вязкого характера разрушения керамики [97].

В соответствии с этим, выбраны трехкомпонентные эвтектические добавки, содержащие Y_2O_3 и иные оксиды, перспективные в качестве интенсификаторов процесса спекания. Так, оксиды кальция и магния позволяют снизить температуру плавления и вязкость системы, усиливают склонность к кристаллизации и способствуют повышению плотности материала. В то же время введение оксида алюминия (как и диоксида циркония) приводит к повышению механической прочности и химической стойкости [94]. Кроме того, исключение из технологии дорогостоящих оксидов редкоземельных металлов, перспективных для спекающих добавок в рассматриваемом случае, позволит снизить себестоимость синтезируемого материала.

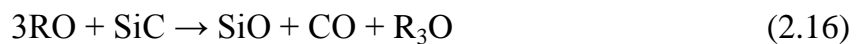
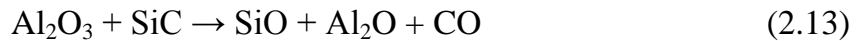
Однако, необходимо учитывать, что наличие в контакте с карбидом кремния некоторых оксидов приводит к протеканию некоторых физико – химических реакций, ход которых может существенно влиять на превращения в системе SiC – SiO₂ – RO.

Так, присутствие защитной пленки оксида кремния на поверхности карбида приводит к взаимодействию, протекающему по реакции:



Согласно диаграмме состояния системы Si – O (рис. 2.19) [95], оксид кремния SiO существует в твердой фазе в интервале температур от 1180 до 1880 °С, из чего следует, что газообразная фаза над карбидом кремния будет состоять из CO.

Кроме того, в присутствии ряда оксидов, в системах SiC – RO возможно протекания ряда химических реакций, например:



Оксиды поливалентных металлов, способных изменять степень окисления с ростом температуры, также серьезно влияют на состав газовой среды над карбидом кремния. Так, например, превращения оксида титана с увеличением температуры описываются следующими уравнениями:

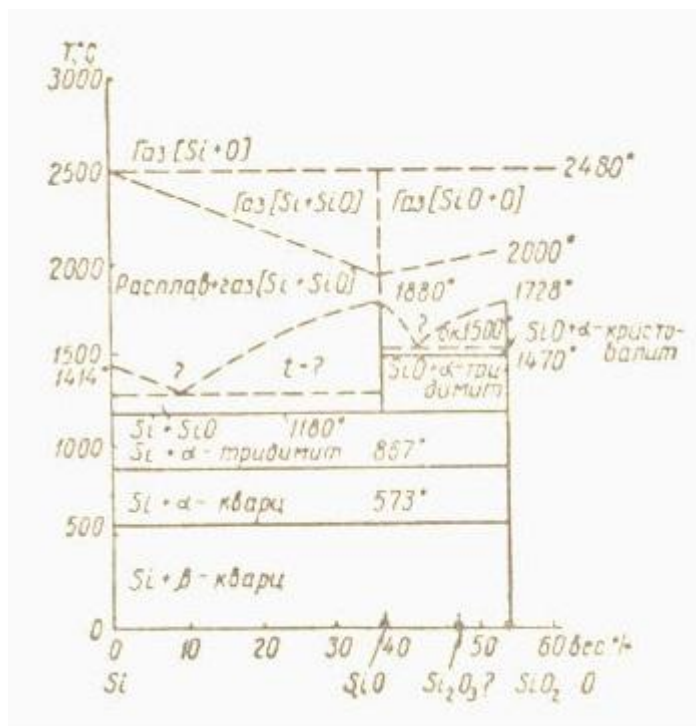
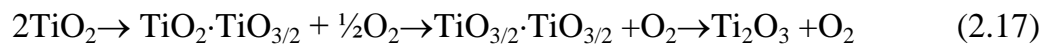


Рис. 2.19. Диаграмма состояния системы Si – O (предположительно)

Выделяющийся кислород может дополнительно взаимодействовать с карбидом кремния согласно реакциям:



Помимо этого, свободный углерод существует в карбиде кремния, что подтверждено результатами химического анализа (табл. 2.2).

Известно, что в системе С – О существует два газообразных соединения: СО и СО₂. Равновесие в этой системе описывается уравнением:



Установлено, что при температурах 1100 – 1200 °С газовая фаза над С состоит полностью и в целом из СО. Давление газа при этих температурах достигает 1 ат. [98].

Таким образом, среда над карбидом кремния при высоких температурах – восстановительная.

По литературным данным известно, что эвтектические добавки особенно эффективно управляют свойствами SiC при горячем прессовании. Этот метод спекания осуществляют в графитовых прессформах, которые являются дополнительным источником СО.

Следовательно, важным является сродство металла к углероду и кислороду, и, с точки зрения рассмотрения возможности синтеза материала, необходимо оценить вероятность взаимодействия того или иного металла с углеродом и кислородом и установить, какие из них будут предпочтительно образовывать оксиды, а какие – карбиды. В случае карбидизации либо возникает расплав не эвтектического состава, либо жидкость не появляется вовсе.

Анализ базируется на том, что у ряда металлов (особенно переходных металлов IV – VI групп) сродство их к кислороду меньше, чем сродство углерода к кислороду, и поэтому они могут при высоких температурах восстанавливаться углеродом.

Проведем термодинамический расчет систем RO – R₂O₃ – Al₂O₃ и проанализируем возможность использования этих добавок в качестве модификаторов.

Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.21)$$

где ΔG – энергия Гиббса;

ΔH – энтальпия;

ΔS – энтропия;

T – абсолютная температура.

Стандартная энтальпия образования при любой температуре, отличающейся от 298 К, может быть рассчитана по соотношению:

$$\Delta H_f^\circ T = \Delta H_f^\circ 298 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (2.22)$$

Учитывая температурную зависимость теплоемкости, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ T &= \Delta H_f^\circ 298 + \int_{T_0}^T \left(A + BT - \frac{C}{T^2} \right) dT = \Delta H_f^\circ 298 + \int_{T_0}^T A dT + \int_{T_0}^T BT dT - \\ &\int_{T_0}^T \frac{C}{T^2} dT = \Delta H_f^\circ 298 + AT \Big|_{T_0}^T + B \frac{T^2}{2} \Big|_{T_0}^T + \frac{C}{T} \Big|_{T_0}^T \end{aligned} \quad (2.23)$$

Справочные данные для большинства оксидов взяты из [99 – 101].

В качестве расчетной температуры выбрана 1900 °С, как максимальная, при которой, по литературным данным, методом жидкофазного спекания могут быть синтезированы материалы с высоким уровнем физико – механических свойств [59, 62, 64]. Пользуясь формулами (2.22) и (2.23), установлена свободная энергия образования оксидов в расчете на 1 моль кислорода при 1200 и 1900 °С.

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 2.20.

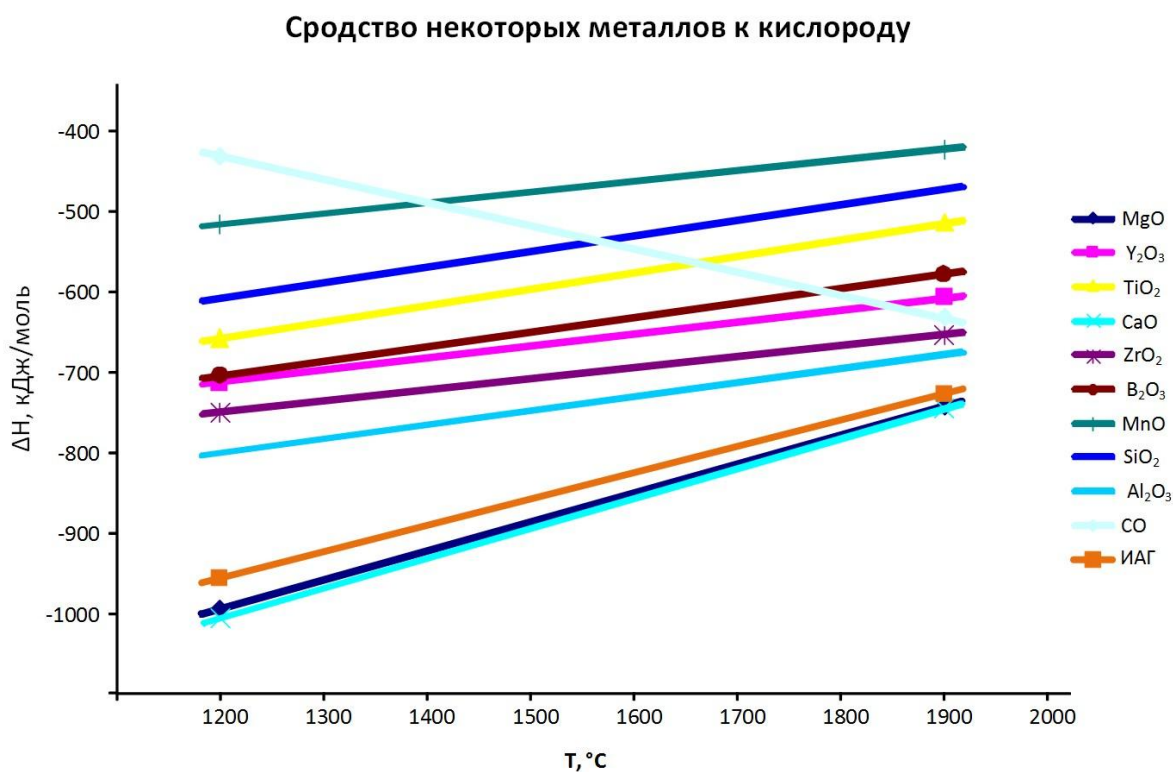


Рис. 2.20. Зависимость свободной энергии образования от температуры

Для расчета изобарно – изотермического потенциала использовали уравнения:

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2.24)$$

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + A \ln T \Big|_{T_0}^T + BT \Big|_{T_0}^T + \frac{C}{2T^2} \Big|_{T_0}^T \quad (2.25)$$

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 2.21.

Расчет изобарно – изотермического потенциала показывает, что все вышеуказанные оксиды обладают меньшим значением ΔG образования по сравнению с CO, т.е. реакции окисления термодинамически разрешены. Однако, исходя из рис. 2.20 следует, что, среди всех выбранных оксидов карбидизации при температурах до 1900 °С не подвержены лишь оксиды кальция, магния, алюминия, циркония. Соответственно, только эти оксиды могут входить в форме оксидов в состав добавок, модифицирующих карбид кремния при температуре свыше 1800 °С, при которой он, по литературным данным, в наибольшей степени реакционноспособен [65].

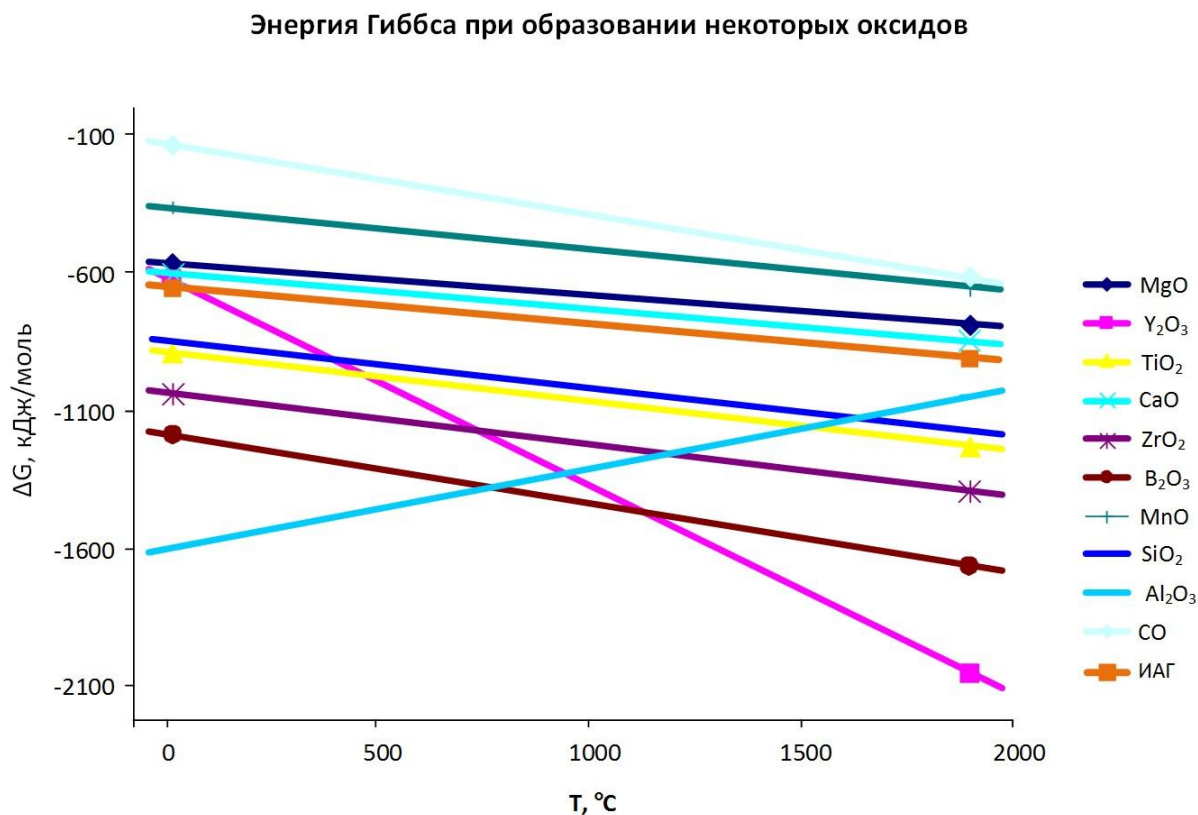


Рис. 2.21. Зависимость энергии Гиббса от температуры

Оксид иттрия, вводимый в состав добавок – модификаторов, восстанавливается углеродом уже при 1850 °С. Однако, с точки зрения смачивания поверхности карбида кремния, наличие этого соединения в составе эвтектики, содержащей также оксид алюминия, несомненно, желательны [58].

По проведенным расчетам наибольшим сродством к кислороду обладают, среди исследованных, металлы, образующие оксиды кубической сингонии. Это позволило предположить, что оксид иттрия в виде сложного соединения с оксидом алюминия, например, иттрий – алюминиевого граната, имеющего кубическую кристаллическую решетку, может оказаться устойчивым к карбидизации выше 1850 °С. Расчет показывает, что значительное сродство алюминия к кислороду, а также кубическая решетка синтезируемого иттрий – алюминиевого граната, позволяют предотвратить карбидизацию сложного оксида вплоть до температуры 2040 °С.

Термодинамически разрешенные для использования в качестве добавок оксиды восстановятся углеродом: CaO – при 2050 °С, MgO – 2060 °С, Al₂O₃ – 1980 °С, ZrO₂ – 1930 °С. Таким образом, максимально допустимая температура синтеза керамики методом жидкофазного спекания, составляет 1900 – 1950 °С.

2.7. Изготовление спекающих добавок в системах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Учитывая данные термодинамических расчетов, выбрали эвтектические композиции, содержащие оксиды, не подверженные карбидизации при температуре 1900°C . Составы исследуемых добавок и температуры их плавления приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Составы добавок (мас. %) и температуры их плавления ($^\circ\text{C}$)

Добавка \ Оксид	Оксид					Температура плавления, $^\circ\text{C}$
	CaO	Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	ZrO ₂	
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	32,0	37,0	31,0	—	—	1675
$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	—	43,0	50,9	6,1	—	1775
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	—	35,6	—	—	64,4	1845

2.7.1. Модифицирующая добавка в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

На рис. 2.22 представлена диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

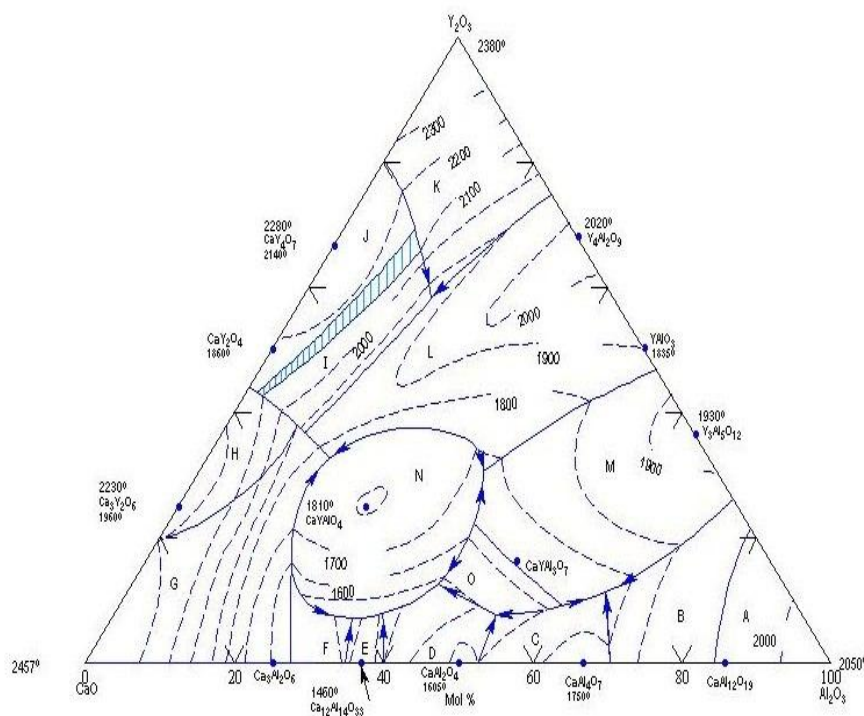


Рис. 2.22. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [96]

Для синтеза добавки в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в качестве исходных компонентов использовали CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Предварительно определили потери при прокаливании каждого из компонентов. Количества исходных материалов рассчитывали в соответствии с потерями при прокаливании и оксидным химическим составом эвтектики.

Для изготовления добавки исходную смесь расчетного состава загружали в тефлоновые барабаны вибромельницы, затворяли ацетоном и измельчали в течение 5 ч корундовыми шарами. Соотношение мелющие тела : ацетон : материал составляло 5:3:1. Полученную суспензию высушивали при комнатной температуре; затем материал протирали через капроновое сито №05.

По данным ДСК (рис 2.23) все химические превращения, связанные с разложением исходных соединений, заканчиваются до температуры 1300 °С. Поэтому смесь исходных компонентов загружали в корундовые тигли и прокаливали при 1300 °С. Выдержка при этой температуре составляла 1 ч, скорость нагревания печи – 3,0 К/мин. Полученные порошки высушивали, протирали через капроновое сито №05.

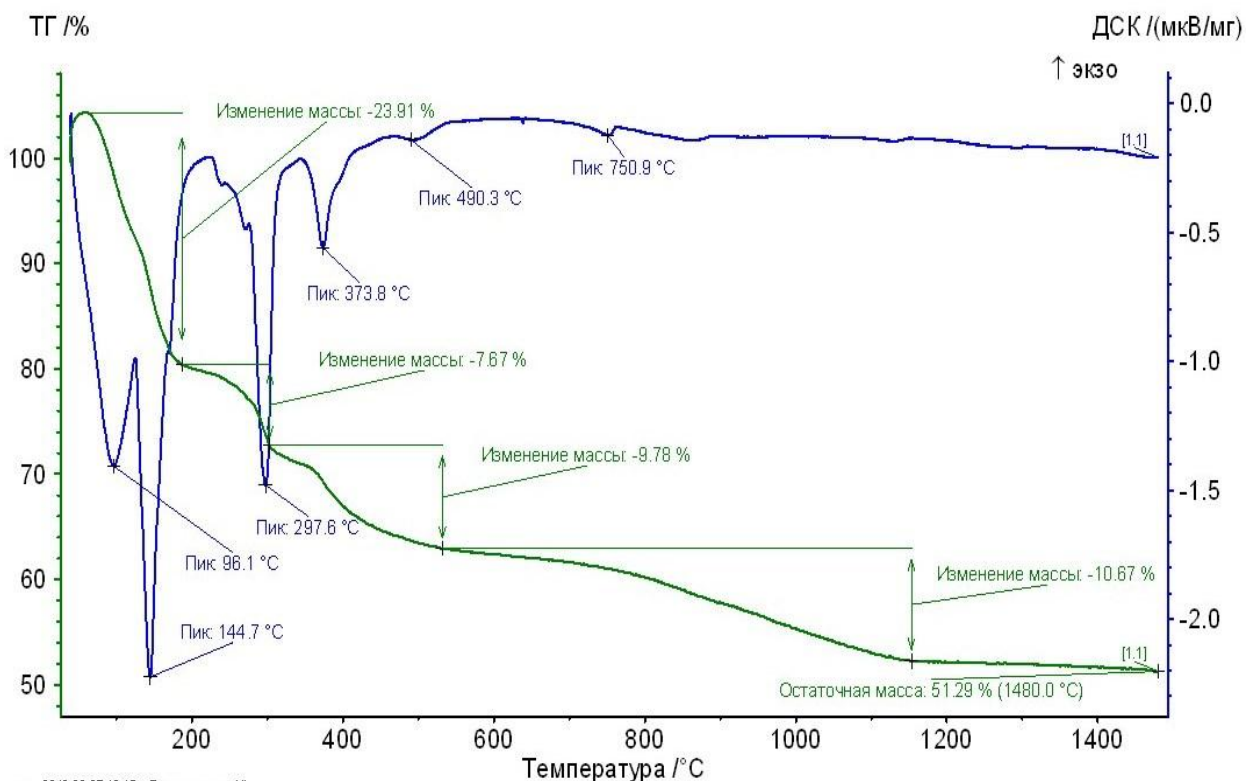
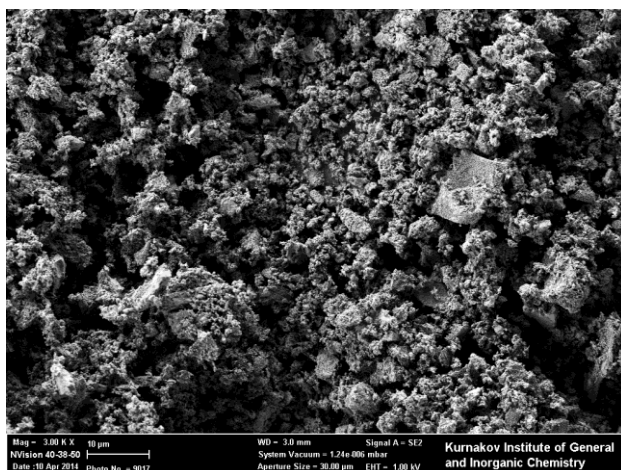


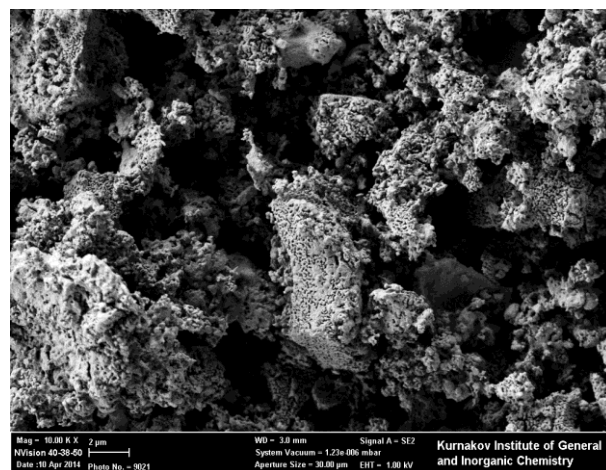
Рис. 2.23. Результаты ДСК порошка $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Фотографии микроструктуры порошка $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 2.24. Порошок представлен частицами правильной формы. Размер кристаллов всех фаз эвтектики соизмерим и составляет 40 – 80 нм. Индивидуальные частицы образуют пористые агрегаты рыхлого строения размером 2,5 – 3,5 мкм.

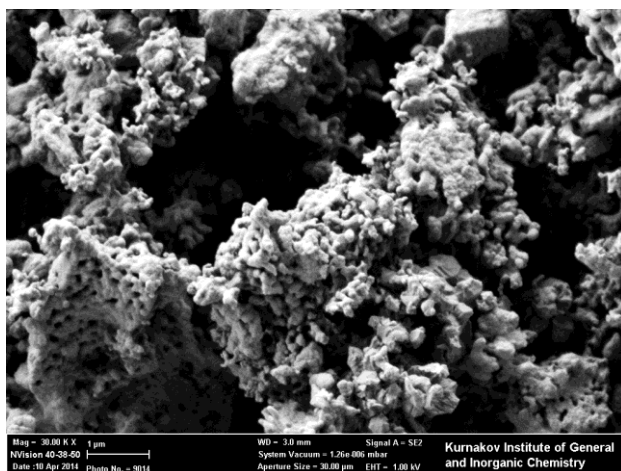
Результаты РФА порошка, обожженного при 1300 °С, приведены на рис. 2.25. Как следует из представленных данных, фазовый состав добавки представлен Y_2O_3 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$.



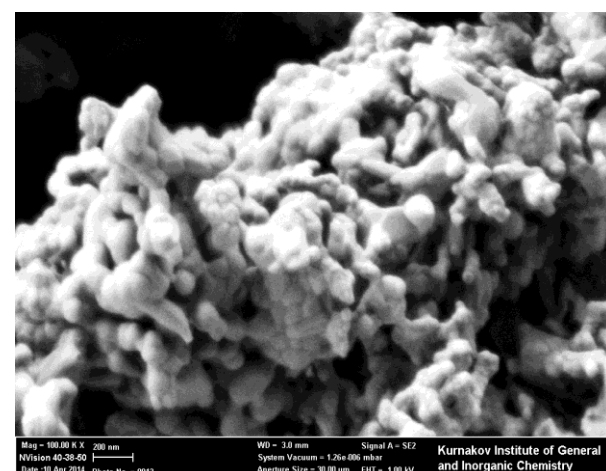
a



б



в



г

Рис. 2.24. Фотографии микроструктуры $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 10000^x, *в* – 30000^x, *г* – 100000^x

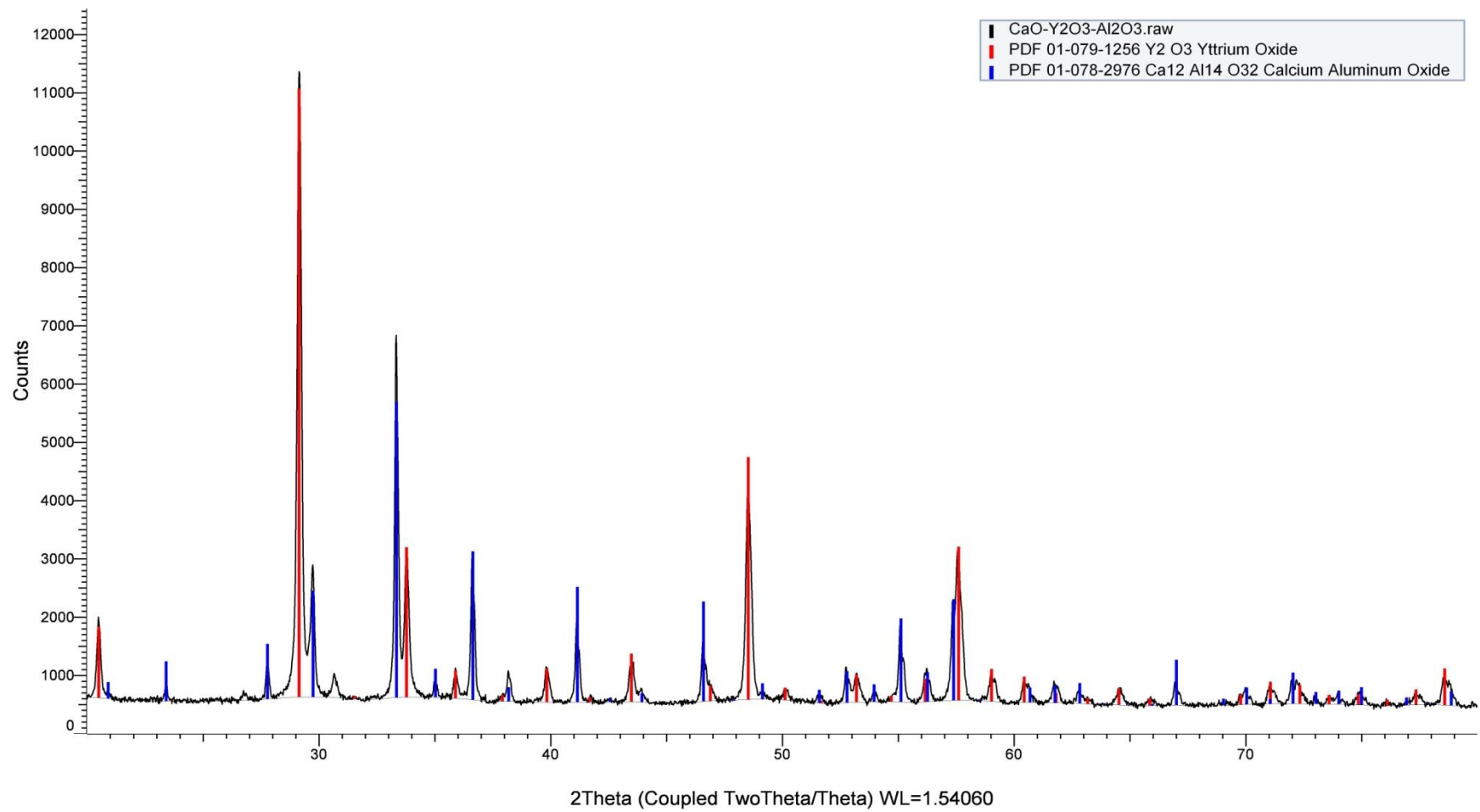


Рис. 2.25. Результаты РФА эвтектической добавки в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, синтезированной при $1300\text{ }^\circ\text{C}$

2.7.2. Модифицирующая добавка в системе $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$

Синтез эвтектики в данной системе проводили из алюмомагнезиальной шпинели и иттрий – алюминиевого граната. Такой метод применяли с целью предотвращения карбидизации оксида иттрия вплоть до температуры 2040 °С путем введения его в систему в виде сложного соединения, обладающего кубической кристаллической решеткой. Поскольку способ получения эвтектических композиций влияет на эволюцию их структуры вблизи температуры плавления, то эвтектика, будучи полученная из шпинели и ИАГ, унаследует параметры их кристаллических решеток, и вблизи температуры плавления жидкость будет представлять собой сильно искаженные $MgO \cdot Al_2O_3$ и $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$. Исходя из вышесказанного, рассмотрим синтез алюмомагнезиальной шпинели и иттрий – алюминиевого граната отдельно.

2.7.2.1. Синтез $MgAl_2O_4$

На рис. 2.26 представлена диаграмма состояния системы $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$. Исходя из обзора литературы, в качестве эвтектической композиции выбрана точка e_{11} . Исходные порошки $Al(OH)_3$ и $Mg(OH)_x(CO)_y$ в мольном соотношении 1:1 загружали в тефлоновые барабаны вибромельницы, затворяли ацетоном и измельчали в течение 6 ч корундовыми шарами. Соотношение мелющие тела : ацетон : материал составляло 6:3:1. Полученную суспензию высушивали, порошок протирали через капроновое сито №05.

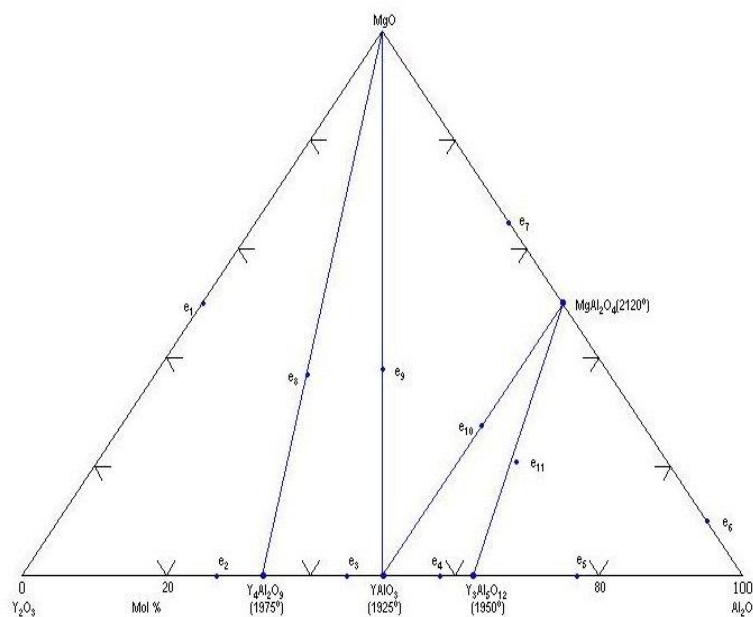


Рис. 2.26. Диаграмма состояния системы $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ [96]

С целью установления температуры синтеза алюмомагнезиальной шпинели, обладающей мелкокристаллическим строением и дефектностью, проводили петрографические исследования материала после прокаливании при трех температурах – 1100, 1200 и 1300 °С. Результаты петрографического анализа приведены в табл. 2.6. Исходя из них, сделан вывод о предпочтительной оптимальной температуре синтеза, среди исследованных, которая составила 1100 °С. Фотографии синтезированного порошка шпинели представлены на рис. 2.27.

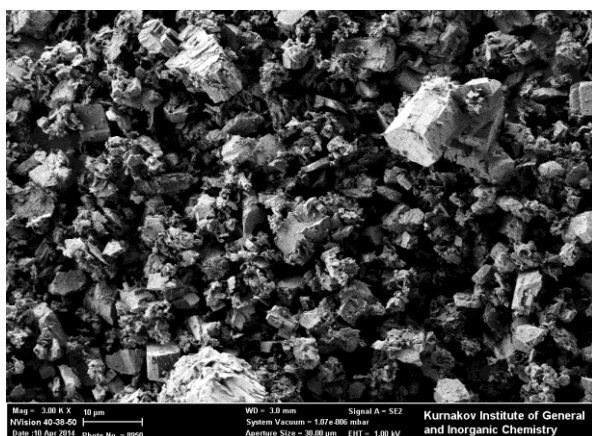
Таблица 2.6

Результаты петрографического анализа

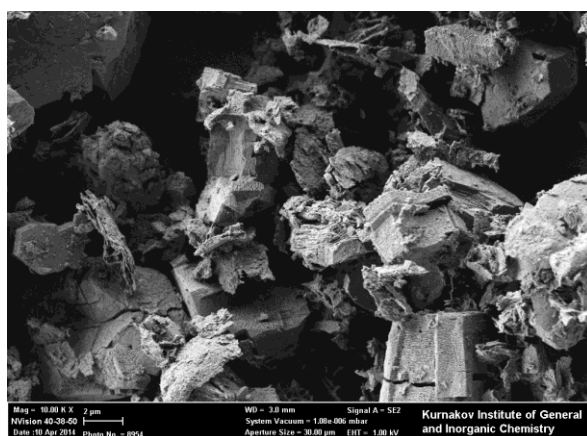
Температура, °С	Детектируемые фазы	Параметры
1100	$MgO \cdot Al_2O_3$; $\alpha-Al_2O_3$	Синтез происходит полностью с образованием двух кристаллических фаз. Размер частиц всех фаз соизмерим и составляет < 1 мкм. Форма границ зерен – окатанная. Количество $\alpha-Al_2O_3$ – около 1,5 мас. %. Шпинель, помимо кубической фазы, представлена также и тетрагональной фазой.
1200	$MgO \cdot Al_2O_3$; $\alpha-Al_2O_3$	Синтез фаз происходит полностью. Наблюдается рекристаллизация шпинели, размер частиц составляет 1 – 2 мкм. Размер частиц $\alpha-Al_2O_3$ менее 1 мкм, количество $\alpha-Al_2O_3$ – около 3 мас. %. Форма зерен – изометрическая.
1300	$MgO \cdot Al_2O_3$; $\alpha-Al_2O_3$	Синтез фаз происходит полностью. Наблюдается рекристаллизация шпинели, размер частиц составляет 1 – 2 мкм. Размер частиц $\alpha-Al_2O_3$ менее 1 мкм, количество $\alpha-Al_2O_3$ – около 3 мас. %. Форма зерен – изометрическая.

Алюомагнезиальная шпинель состоит из частиц размером 10 – 150 нм. Мелкие частицы – сферические, крупные зерна приобретают огранку при данной температуре синтеза. В целом порошок представлен рыхлыми, пористыми агрегатами неправильной, в ряде случаев пластинчатой формы, построенными по принципу «слоеного пирога». Их размер колеблется от 3 до 8 мкм. Ряд агрегатов содержит микротрещины длиной до 3 мкм, размер микротрещин в поперечном сечении 20 – 30 нм.

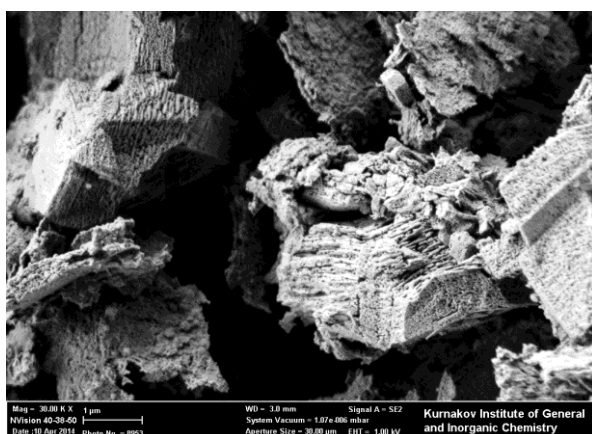
Результаты РФА алюомагнезиальной шпинели, синтезированной при температуре 1100 °С, приведены на рис. 2.28. Как следует из представленных данных, в фазовом составе присутствуют оксид магния, оксид алюминия и $MgO \cdot Al_2O_3$.



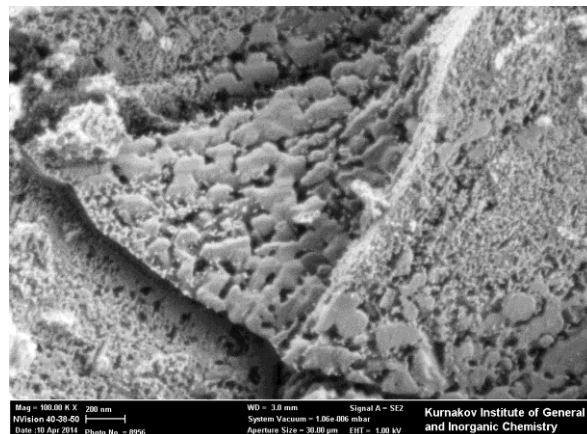
a



б



в



г

Рис. 2.27. Фотографии микроструктуры $MgO \cdot Al_2O_3$, синтезированной при 1100 °С. Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 10000^x, *в* – 30000^x, *г* – 100000^x

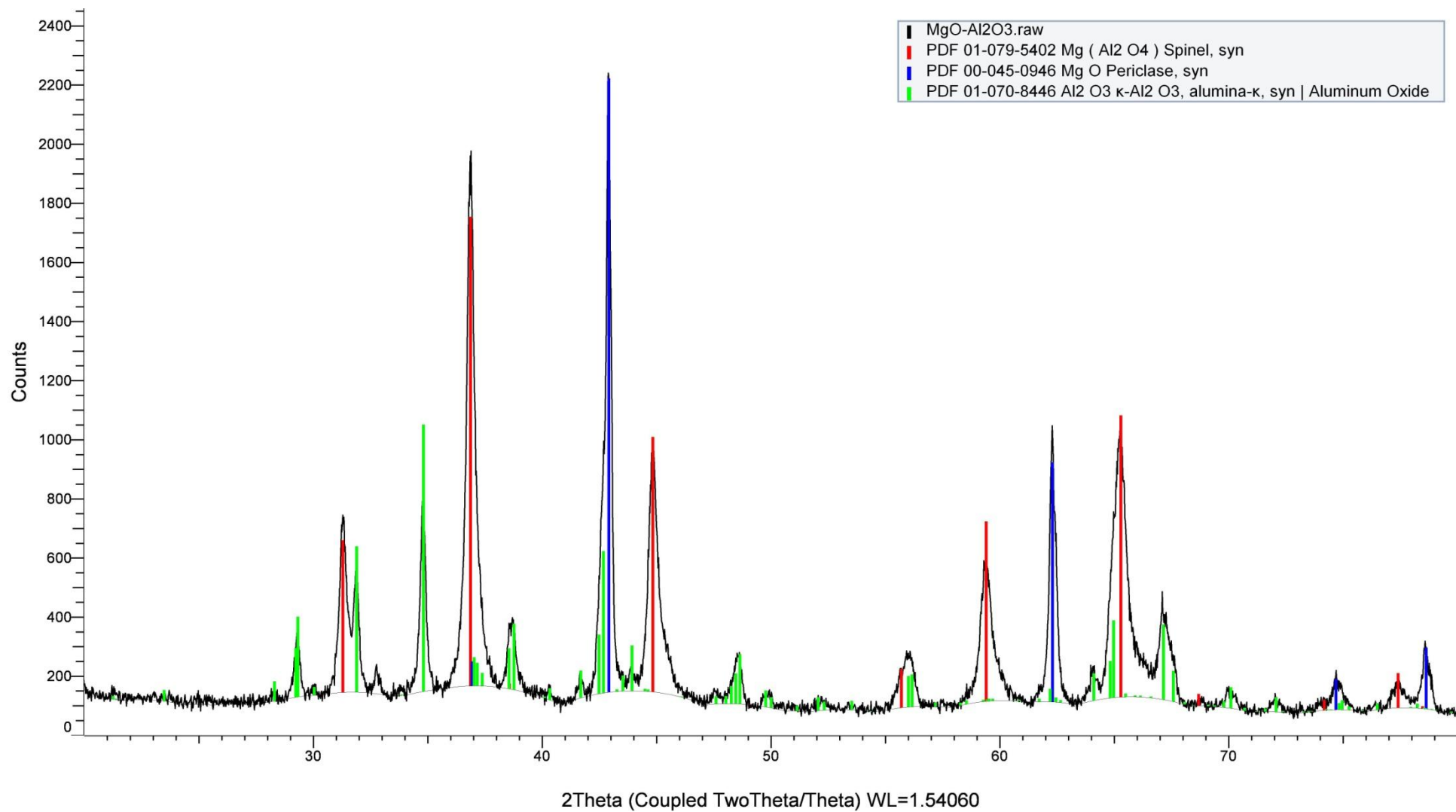


Рис. 2.28. Результаты РФА алюмомагнезиальной шпинели, синтезированной при 1100 °С

2.7.2.2. Синтез $Y_3Al_5O_{12}$ методом осаждения из водных растворов

Схематично методы осаждения можно подразделить на оксалатный и гидроксидный в зависимости от природы используемых исходных компонентов. Остановимся на особенностях каждого метода в отдельности [102].

Осаждение оксалатов

При осаждении оксалатов раствор нитратов иттрия и алюминия доводят до концентрации 0,5 М и в него по каплям приливают раствор осадителя – щавелевой кислоты. Экспериментально выявлено оптимальное значение рН этого раствора – 10,2. При отклонениях от этого значения происходит рост кристаллов оксалатов иттрия и алюминия. С целью предотвращения роста кристаллов применяют еще несколько мер: осаждение проводят в охлаждаемой ванне; в раствор осадителя добавляют ПАВ.

Полученный осадок фильтруют до нейтрального значения рН, сушат и измельчают. После измельчения смесь оксалатов прокаливают при температуре > 1000 °С, выбор температуры, как правило, осуществляют по данным дифференциально–термического анализа.

Осаждение гидроксидов

Осаждение из водных растворов проводят путем введения в раствор солей иттрия и алюминия в соотношении 3:5, анионов, которые образуют малорастворимые соли, с последующим нагреванием осадка, приводящим к его разложению и удалению летучих компонентов. В качестве исходных растворимых солей можно использовать нитраты, хлориды, сульфаты, в качестве осадителей – водный раствор гидроксида аммония или бикарбонат аммония. Это – методы гетерогенного осаждения. Возможно также гомогенное осаждение с использованием мочевины [103].

Осаждение гидроксидов проводят по схеме, аналогичной осаждению оксалатов, однако, есть и некоторые особенности. Так, в качестве исходных солей преимущественно используют хлориды иттрия и алюминия. Осаждение, как правило, проводят обратное, т.е. в раствор осадителя прикапывают раствор осаждаемых солей. В этом случае наблюдается большая однородность осадков, что

способствует более полному протеканию диффузии реагирующих компонентов и ускорению процесса образования граната.

Согласно работе [104], соединение со структурой граната образуется полностью при прокаливании совместно осажденных гидроксидов иттрия и алюминия уже при 1200 °С. При этом указывается на большое значение порядка сливания растворов смеси солей с аммиаком. Для получения гомогенной смеси гидроксидов рекомендуется вести осаждение при высоком рН, путем приливания раствора исходных солей в раствор аммиака. Частицы граната в этом случае образуются однородные, размер не превышает 800 нм.

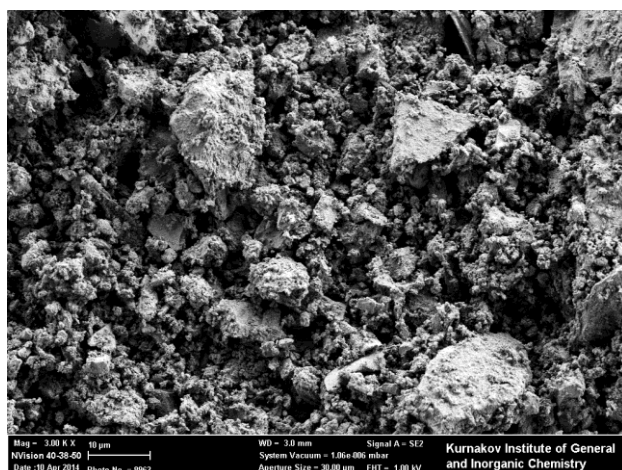
Для изготовления гидроксидов иттрия и алюминия методом гетерофазного осаждения в качестве исходных материалов использовали шестиводные хлориды иттрия и алюминия. Соли в соотношении, позволяющем получить соединение $Y_3Al_5O_{12}$, растворяли в дистиллированной воде при нагревании до 100 ± 5 °С. Полученный раствор выпаривали до концентрации 90 % от предельной растворимости при данной температуре. Концентрацию раствора контролировали по плотности, показателем служило образование на поверхности пленки. Раствор солей при температуре 100 ± 5 °С распыляли сжатым азотом под давлением $(1 \div 2) \cdot 10^4$ Па через стеклянный капилляр диаметром 1,0 ÷ 1,5 мм в насыщенный раствор аммиака, находящийся при температуре –20 °С. Полученную суспензию переносили на воронку Бюхнера и промывали дистиллированной водой до рН = 6,0 в фильтрате. Осадок подсушивали ацетоном.

Фотографии микроструктуры соосажденных гидроксидов иттрия и алюминия, а также синтезированного при 1550 °С ИАГ представлены на рис. 2.29 и 2.30.

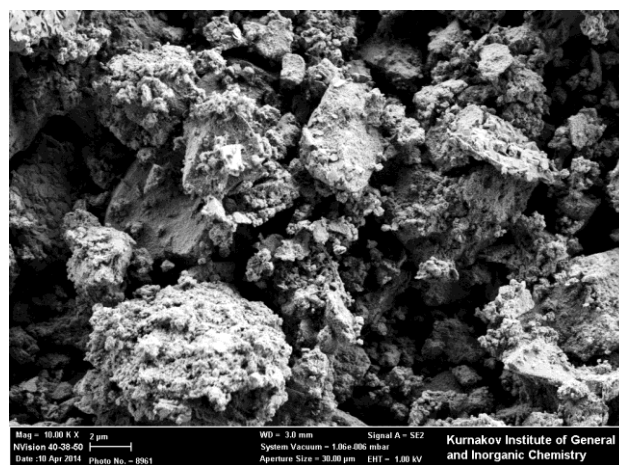
Порошок соосажденных гидроксидов алюминия и иттрия представлен рыхлыми агрегатами размером от 0,5 до 4 мкм. Размер частиц в агрегатах соизмерим и составляет 50 – 80 нм.

Синтезированный порошок представлен хорошо ограненными индивидуальными частицами, размер которых лежит в интервале 300 – 800 нм. Некоторые из них собраны в полые, рыхлые агрегаты сферической формы размером от 10 до 25 мкм. Огранка зерен характерна для кубической кристаллической решетки иттрий – алюминиевого граната.

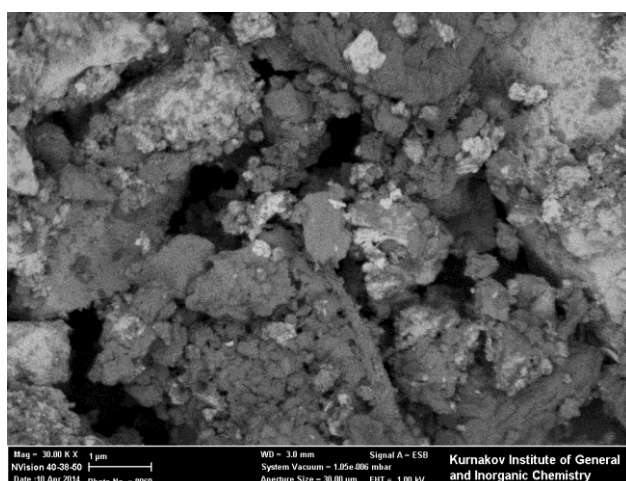
Результаты РФА итрий – алюминиевого граната, синтезированного при температуре 1550 °С, приведены на рис. 2.31. Как следует из представленных данных, в фазовом составе преобладает итрий – алюминиевый гранат. В подчиненном к нему количестве в материале содержится алюминат иттрия.



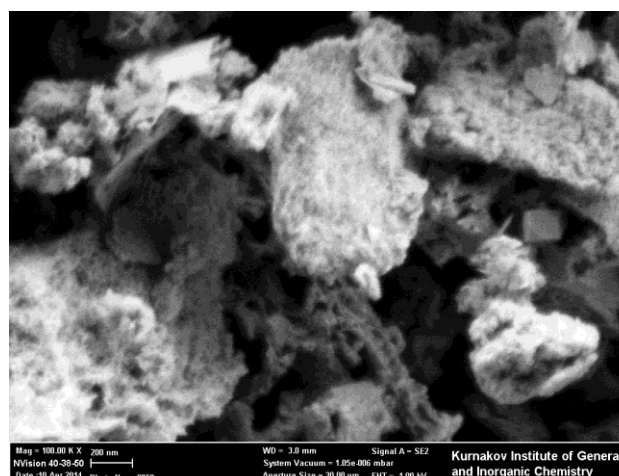
a



б

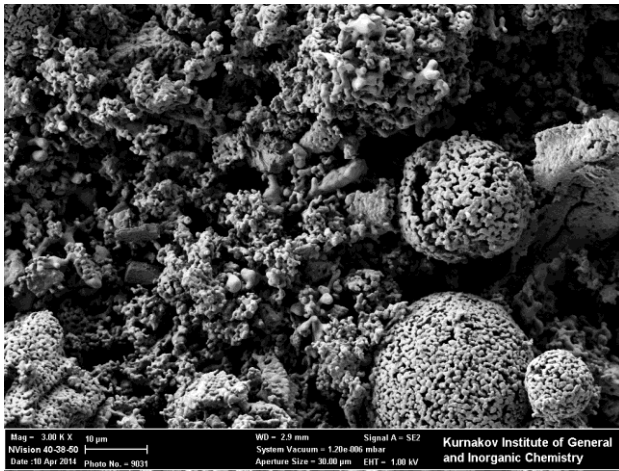


в

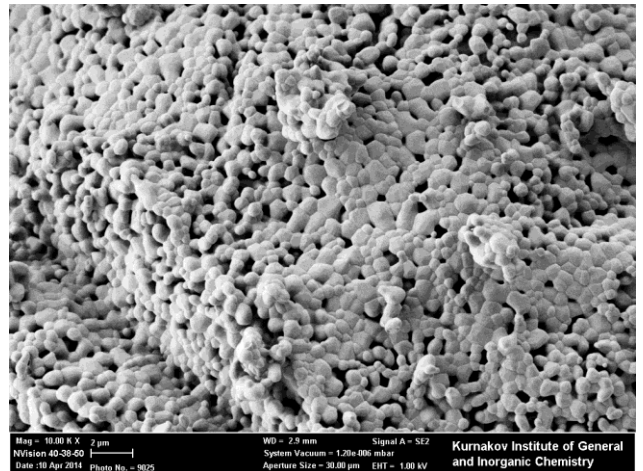


г

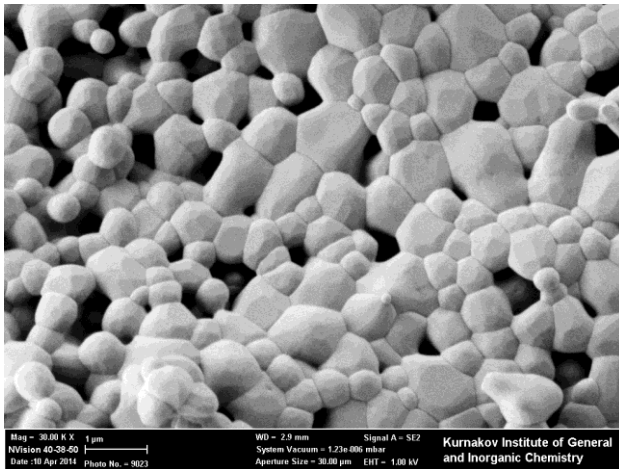
Рис. 2.29. Фотографии микроструктуры соосажденных гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$. Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 10000^x, *в* – 30000^x, *г* – 100000^x



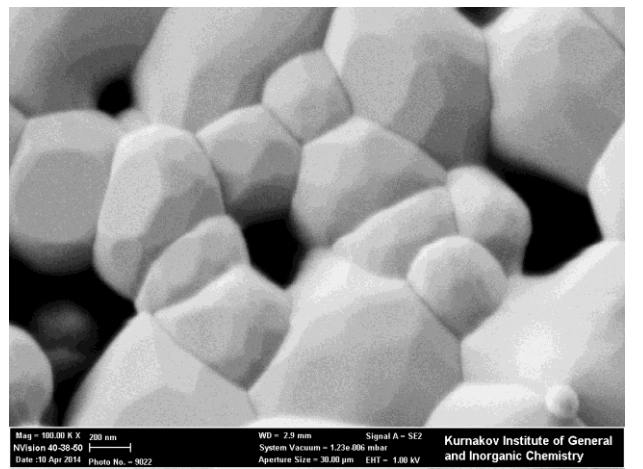
a



б



в



г

Рис. 2.30. Фотографии микроструктуры $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Увеличение: *a* – 3000^{\times} , *б* – 10000^{\times} , *в* – 30000^{\times} , *г* – 100000^{\times}

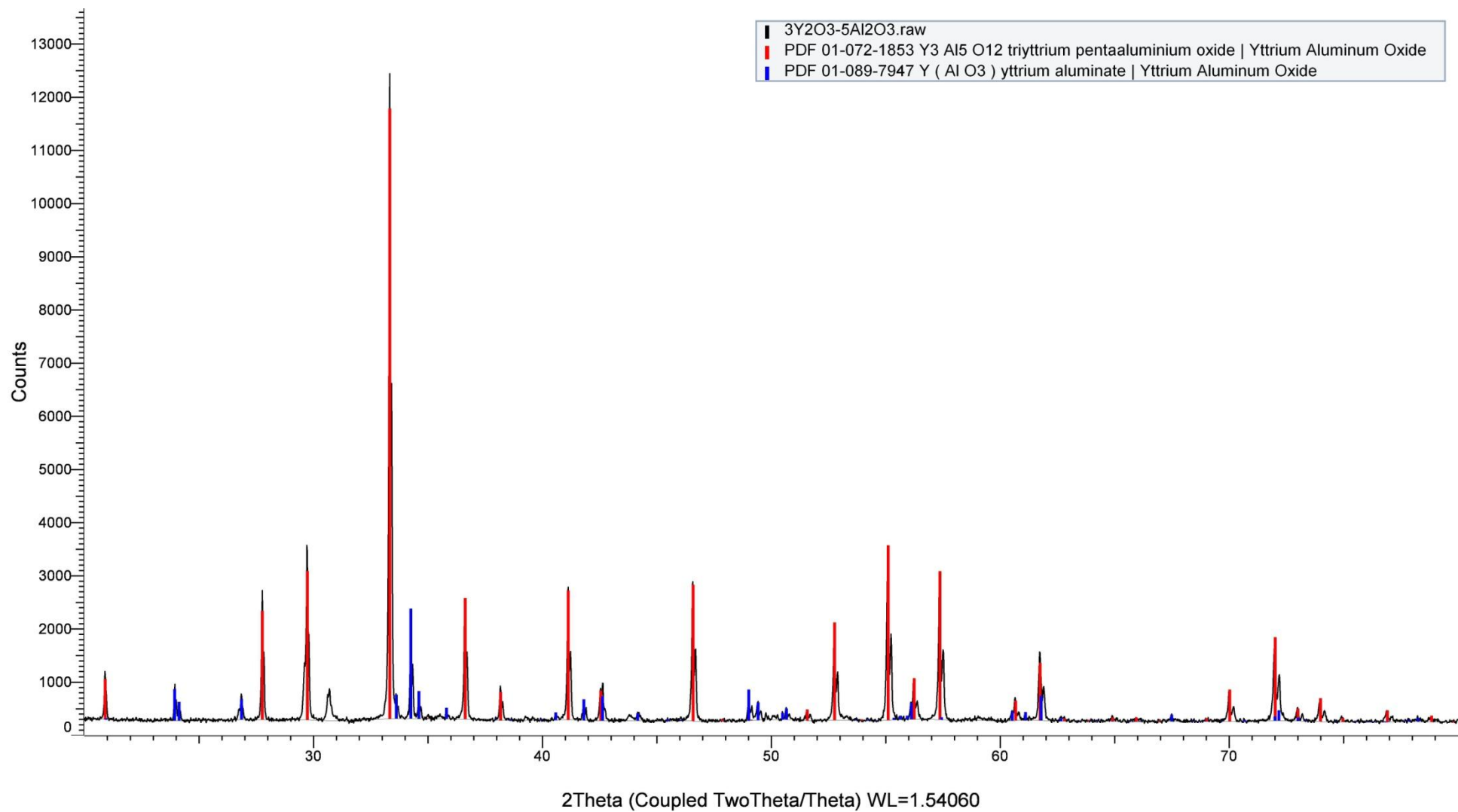


Рис. 2.31. Результаты РФА иттрий – алюминиевого граната, синтезированного при 1550 °С

2.7.3. Модифицирующая добавка в системе $Al_2O_3-ZrO_2$

На рис. 2.32 представлена диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - ZrO_2$.

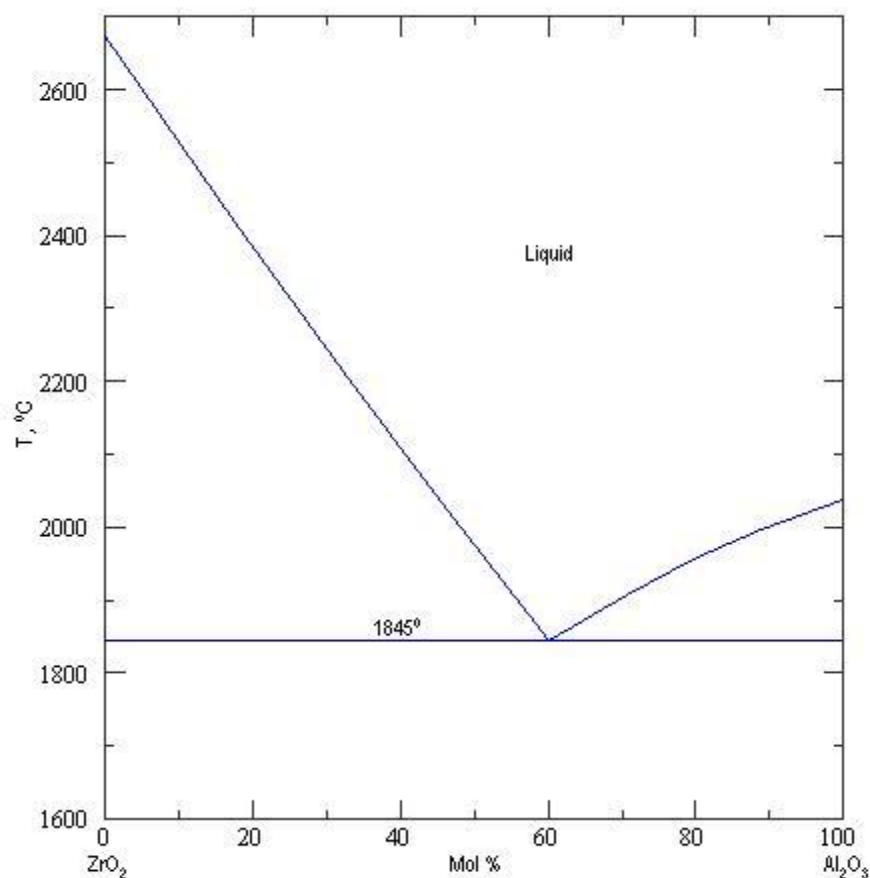


Рис. 2.32. Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - ZrO_2$ [96]

Для изготовления гидроксидов алюминия и циркония методом гетерофазного осаждения в качестве исходных материалов использовали шестиводный хлорид алюминия и восьмиводный оксихлорид циркония. Соли в соотношении, позволяющем получить эвтектическую композицию, растворяли в дистиллированной воде при нагревании до 100 ± 5 °C. Полученный раствор выпаривали до концентрации 90 % от предельной растворимости при данной температуре. Концентрацию раствора контролировали по плотности, показателем служило образование на поверхности пленки. Раствор солей при температуре 100 ± 5 °C распыляли сжатым азотом под давлением $(1 \div 2) \cdot 10^4$ Па через стеклянный капилляр диаметром $1,0 \div 1,5$ мм в насыщенный раствор аммиака, находящийся при температуре -20 °C. Полученную суспензию переносили на

воронку Бюхнера и промывали дистиллированной водой до $pH = 6,0$ в фильтрате. Осадок подсушивали ацетоном.

Стабилизацию диоксида циркония осуществляли, используя в качестве иттрийсодержащего компонента хлорид иттрия.

К гидроксиду циркония добавляли хлорид иттрия в расчете на стабилизацию ZrO_2 3-мя мол. % Y_2O_3 . Полученную композицию затворяли ацетоном и измельчали 3 ч в вибромельнице корундовыми шарами при соотношении мелющие тела: ацетон: материал 7:3:1. Суспензию высушивали при комнатной температуре, порошок протирали через капроновое сито № 05.

По данным ДТА (рис 2.33) все химические превращения, связанные с разложением исходных компонентов и синтезом новых фаз заканчиваются до температуры $1310\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому исходную смесь загружали в корундовые тигли и прокачивали при $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Выдержка при этой температуре составляла 1 ч, скорость нагревания печи – $3,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные порошки высушивали, протирали через капроновое сито №05.

Результаты РФА эвтектической добавки в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$, синтезированной при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$ приведены на рис. 2.34. Как следует из представленных данных, в порошке присутствуют только оксиды алюминия и циркония.

Фотографии микроструктуры соосажденных гидроксидов циркония и алюминия, а также синтезированной при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ добавки эвтектического состава представлены на рис. 2.35 и 2.36.

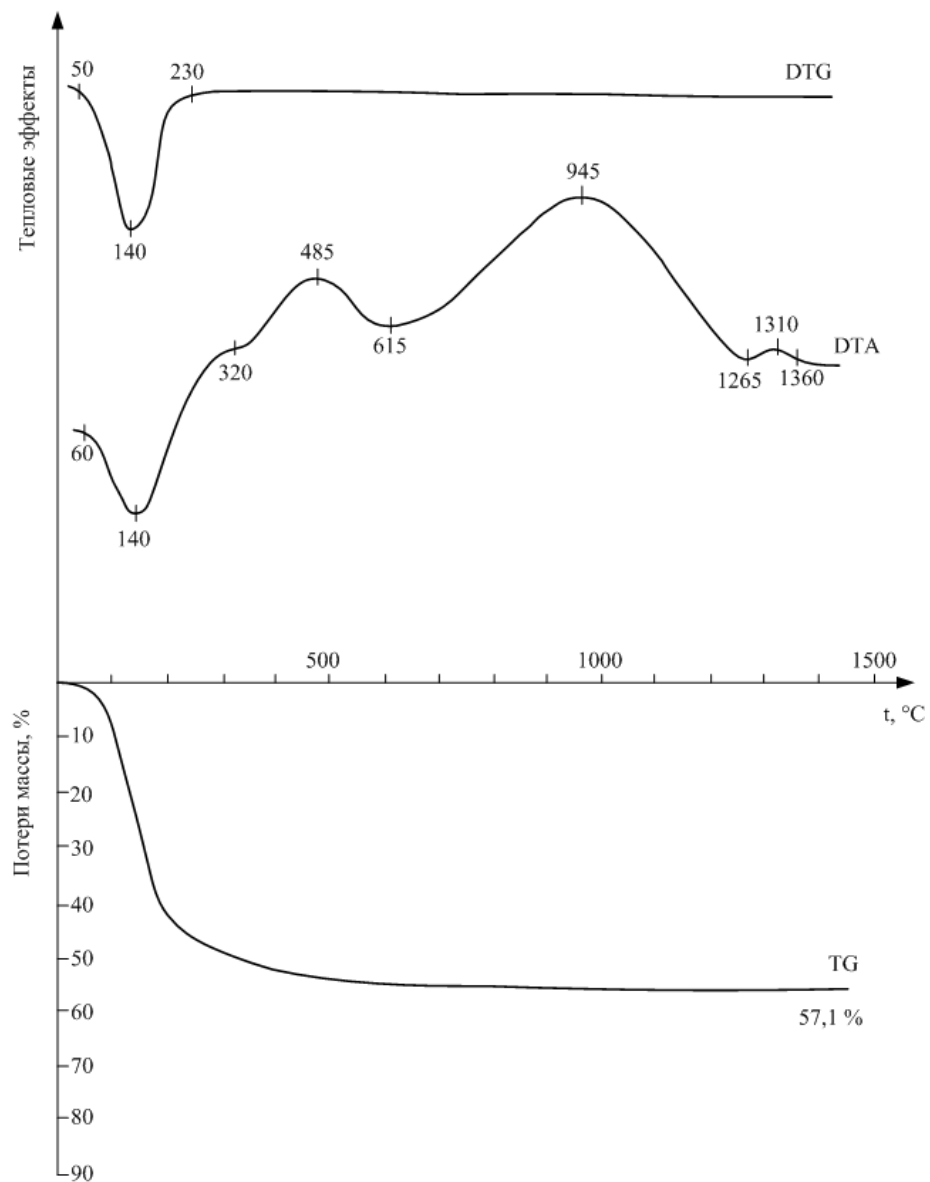


Рис. 2.33. Результаты ДТА сосажженных гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Zr}(\text{OH})_4$

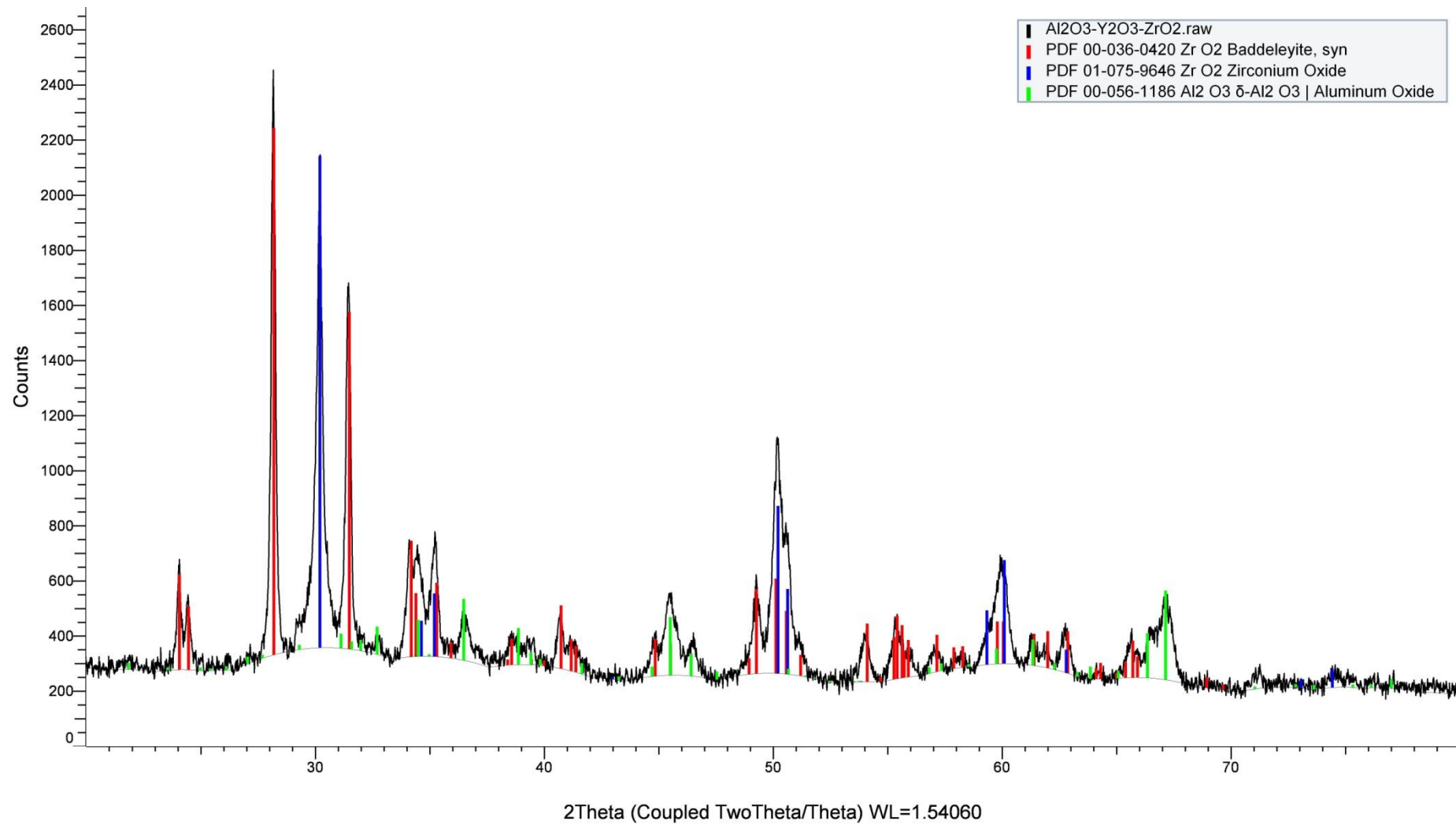
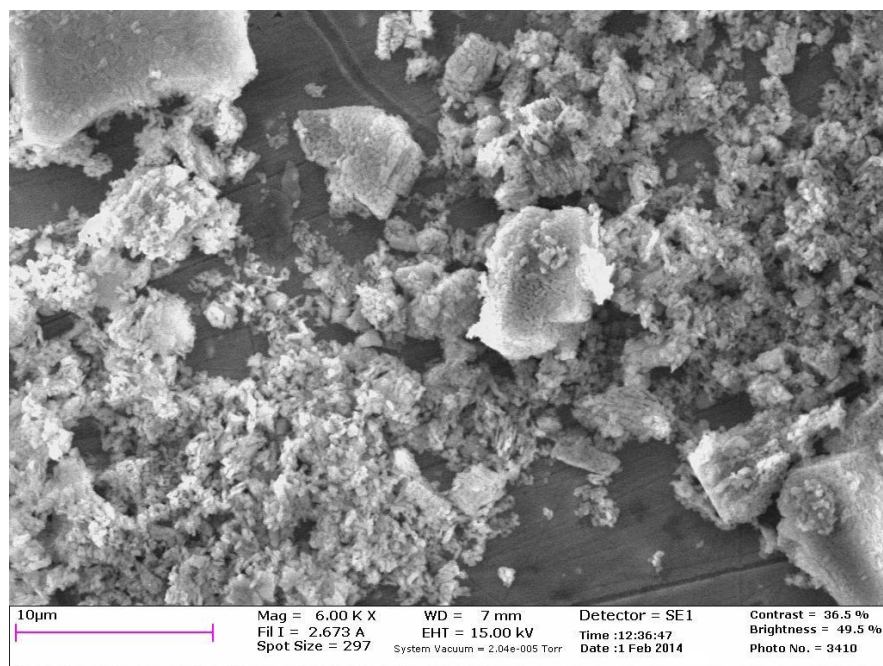
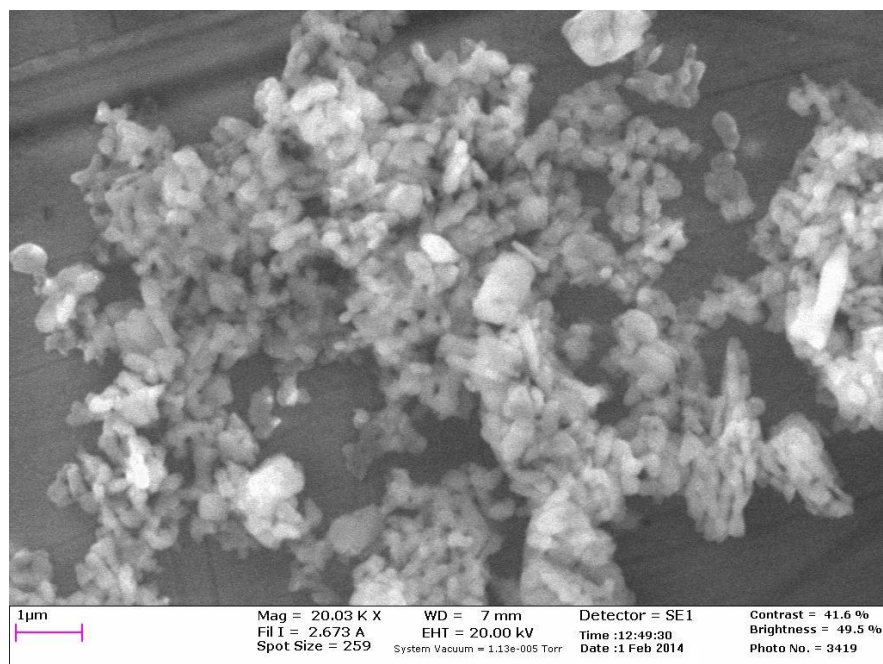


Рис. 2.34. Результаты РФА эвтектической добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, синтезированной при 1350 °С

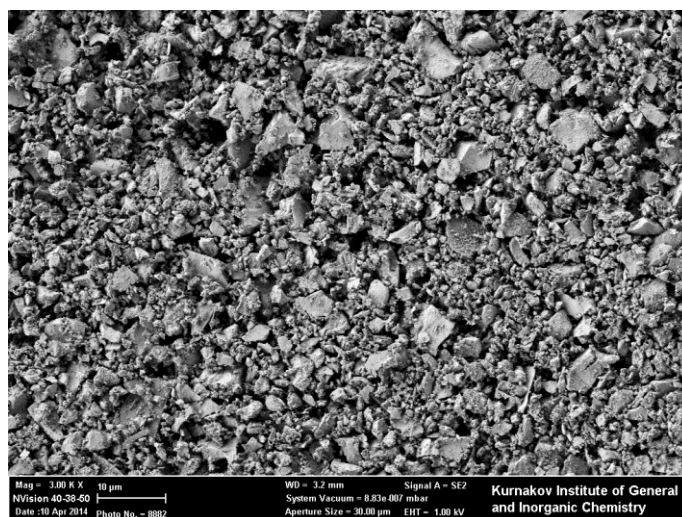


a

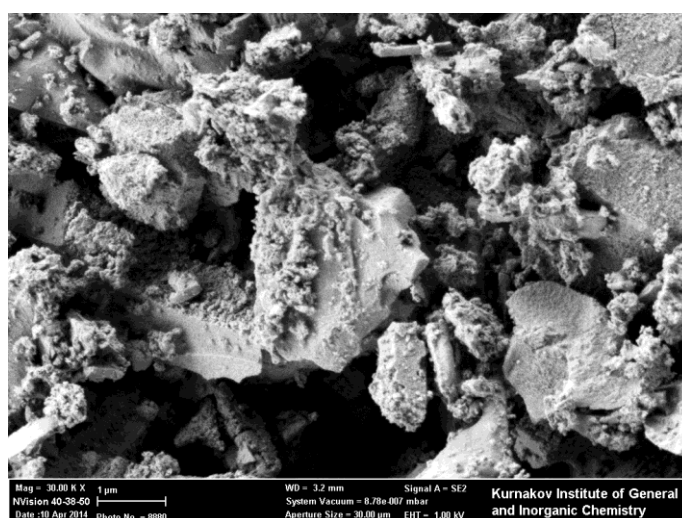


б

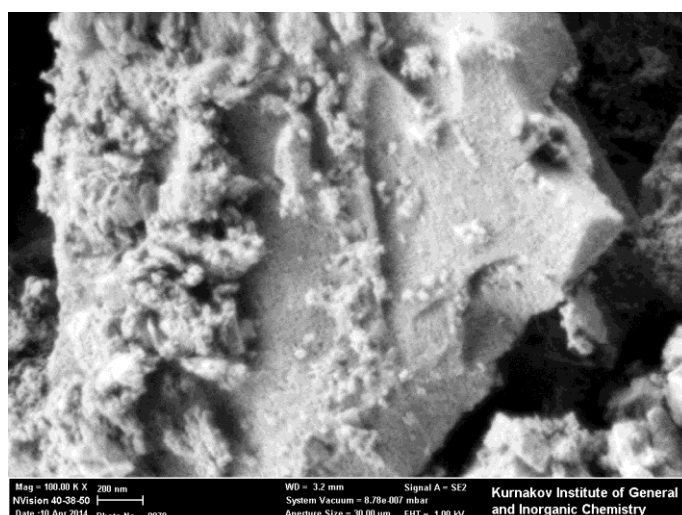
Рис. 2.35. Фотографии микроструктуры порошка соосажденных гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Zr}(\text{OH})_4$: *a* – осажденный, *б* – измельченный



a



б



в

Рис. 2.36. Фотографии микроструктуры эвтектической композиции в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Увеличение: *a* – 3000^x, *б* – 30000^x, *в* – 100000^x

Порошок соосажденных гидроксидов алюминия и циркония состоит из рыхлых агрегатов размером от 1 до 6 мкм. Размер частиц в агрегатах соизмерим и составляет 100–150 нм.

Синтезированный порошок представлен индивидуальными пластинчатыми частицами. Частицы собраны в рыхлые агрегаты неправильной, в ряде случаев пластинчатой формы. Размер агрегатов колеблется от 3 до 8 мкм. Агрегаты пористые, построены по принципу «слоеного пирога». Размер мелких частиц в агрегатах составляет 600–800 нм, крупных – 5 – 6 мкм.

Все синтезированные добавки вводили в количестве 15 и 20 мас. % в порошок карбида кремния. Исходные смеси расчетного состава загружали в тефлоновые барабаны вибромельницы, затворяли ацетоном и измельчали в течение 8 ч корундовыми шарами. Соотношение мелющие тела : ацетон : материал составляло 6:3:1. Полученные суспензии высушивали при комнатной температуре; затем материалы протирали через капроновое сито №05. В качестве связующего для прессования использовали раствор парафина в четыреххлористом углероде. Концентрация раствора парафина – 7 – 10 мас. %. В горячий раствор связующего порционно вводили минеральную составляющую, затем выпаривали до полного удаления растворителя.

2.8. Исследование свойств керамики на основе карбида кремния с добавками эвтектических составов в системах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

В ходе эксперимента определены основные свойства образцов, синтезированных в среде аргона при $T=1900$ °С. Как следует из термодинамических расчетов, оксиды алюминия и циркония подвержены карбидизации при температурах 1980 и 1930 °С соответственно, поэтому $T_{\text{обж}}$ образцов, содержащих упомянутые оксиды, не должна превышать этих значений. В то же время, из литературного обзора вытекает вывод, что 1800 °С не достаточно для образования равномерного по составу и свойствам расплава, а, следовательно, синтезировать материал с высоким уровнем физико – механических свойств при этой температуре обжига невозможно. Учитывая вышесказанное, выбрана $T_{\text{обж}}=1900$ °С. Исследуемыми параметрами были открытая пористость, средняя плотность и пределы прочности при сжатии и изгибе. Результаты исследований приведены в табл. 2.7.

Увеличение содержания модификаторов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ и $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с 15 до 20 мас. % приводит к возрастанию плотности образцов, но этот показатель значительно ниже плотности карбида кремния без добавок. Введение модификатора в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ при прочих равных условиях позволяет получить более плотный и менее пористый материал. При одном и том же количестве вводимой добавки механическая прочность керамики, полученной с использованием магнийсодержащей добавки в среднем на 15 МПа выше, а открытая пористость на 5 % ниже, нежели чем при использовании кальцийсодержащего модификатора и композиции оксидов алюминия и циркония. Тем не менее, синтезированная керамика обладает значительной пористостью и невысокой механической прочностью; этот уровень свойств не удовлетворяет поставленным задачам.

Свойства образцов исследуемых составов.

Исходный порошок – α -SiC

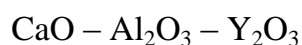
Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC + 15 мас. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,56	38,0	70 ± 22
SiC + 20 мас. % CaO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,58	34,0	82 ± 24
SiC + 15 мас. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,60	34,0	100 ± 20
SiC + 20 мас. % MgO – Al ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	2,70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

Далее, с целью оценки возможности повышения механической прочности материалов на основе карбида кремния, руководствовались следующим. Исходя из общих положений, обосновывающих максимальную плотность двухфракционных упаковок [105], следует, что она достигается при соотношении размеров фракций 10:1. В предположении, что роль крупной фракции выполняет α -SiC с размером частиц 3 – 5 мкм, а мелкой – эвтектическая добавка с размером частиц 300 – 500 нм, исследовали влияние соотношения фракций на плотность материала, отпрессованного при давлениях 100 и 200 МПа. Поскольку истинные плотности добавок значительно различаются, вышеуказанное соотношение размеров фракций в них справедливо только для объемных долей. Количество мелкой фракции варьировали от 15 до 50 об. % с шагом в 5 об. %.

Результаты исследований представлены в табл. 2.8 – 2.10.

Таблица 2.8

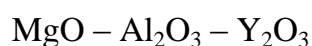
Составы и свойства двухфракционных масс с использованием добавки



№ массы	Состав, об. %		Давление прессования – 100 МПа		Давление прессования – 200 МПа	
	SiC 3–5 мкм	Добавка 300–500 нм	плотность, г/см ³	пористость, %	плотность, г/см ³	пористость, %
1	85	15	2,06	38,0	2,14	35,4
2	80	20	2,17	35,5	2,27	32,3
3	70	30	2,33	32,4	2,40	30,1
4	60	40	2,28	35,3	2,38	32,5
5	50	50	2,12	41,2	2,32	35,6

Таблица 2.9

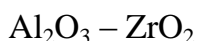
Составы и свойства двухфракционных масс с использованием добавки



№ массы	Состав, об. %		Давление прессования – 100 МПа		Давление прессования – 200 МПа	
	SiC 3–5 мкм	Добавка 300–500 нм	плотность, г/см ³	пористость, %	плотность, г/см ³	пористость, %
1	85	15	2,13	37,2	2,22	34,4
2	80	20	2,25	34,8	2,35	31,8
3	70	30	2,44	31,6	2,52	29,5
4	60	40	2,43	34,1	2,52	31,6
5	50	50	2,30	39,7	2,53	33,8

Таблица 2.10

Составы и свойства двухфракционных масс с использованием добавки



№ массы	Состав, об. %		Давление прессования – 100 МПа		Давление прессования – 200 МПа	
	SiC 3–5 мкм	Добавка 300–500 нм	плотность, г/см ³	пористость, %	плотность, г/см ³	пористость, %
1	85	15	2,21	36,1	2,30	33,6
2	80	20	2,33	34,2	2,48	30,2
3	70	30	2,59	30,4	2,65	28,7
4	60	40	2,57	34,1	2,68	31,1
5	50	50	2,51	38,4	2,71	33,3

Как следует из данных таблиц, наиболее плотные составы получены при соотношении фракций, равном 70:30, как при давлении 100, так и 200 МПа (масса №3). Поэтому в дальнейшем исследовали составы, содержащие 30 об. % эвтектических добавок в системах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ и $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Давление прессования составляло 200 МПа. Образцы синтезировали в среде аргона при $T=1900$ °С. Исследуемыми параметрами были открытая пористость, средняя плотность и предел прочности при изгибе. Результаты исследований приведены ниже (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Свойства образцов исследуемых составов.

Исходный порошок – α -SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	$P_{\text{отк}}$, %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа
SiC + CaO – $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	2,73	30,2	94 ± 22
SiC + MgO – $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	2,84	24,2	132 ± 26
SiC + $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	3,07	26,3	126 ± 24

Из приведенной выше таблицы следует, что введение 30 об. % эвтектической добавки приводит лишь к незначительному уплотнению и упрочнению образцов.

Модифицирование крупнозернистого карбида кремния эвтектическими добавками не позволило синтезировать высокопрочный керамический материал. Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что, по всей вероятности, активность используемого карбида кремния недостаточна для синтеза материала с высокими механическими свойствами. Пустоты, образующиеся между крупными зернами SiC, достаточно велики для того, чтобы исчезнуть в процессе спекания. Помимо этого, значительный размер частиц SiC не позволяет им перегруппироваться должным образом.

С целью дальнейшего регулирования свойств керамики, использовали трехфракционные составы, в которых реализован принцип плотных трехфракционных упаковок (соотношение размеров зерен – 100:10:1). Учитывая, что размер крупной фракции составляет 3 – 5 мкм, размер тонкой фракции должен составлять 30 – 50 нм. Роль мелкой фракции в исследуемых системах отводится карбиду кремния с размером частиц 45 – 55 нм. Промежуточная фракция с размером зерен около 300 – 500 нм, аналогично двухфракционным составам, – эвтектическая добавка, позволяющая не только интенсифицировать процесс спекания, но и сформировать максимально плотную упаковку частиц на стадии прессования.

Количество нанодисперсного карбида кремния варьировали от 10 до 20 об. % с шагом 5 об. %; содержание промежуточной фракции – от 25 до 35 об. % с шагом в 5 об. %.

Результаты исследований трехфракционных составов приведены в табл. 2.12 – 2.14.

Как следует из представленных данных, плотность трехфракционных составов выше, нежели двухфракционных. Наиболее высокие значения плотности (и низкие – пористости) отвечают составам трехфракционных масс, в которые введено 20 об. % нанодисперсного карбида кремния (что соответствует массам составов № 7, 8). С уменьшением количества тонкомолотого SiC до 10 об. % наблюдается снижение средней плотности и повышение пористости. В связи с

этим, для дальнейших исследований использовали составы, содержащие 20 об.% n -SiC (36 – 40 об. % по отношению к количеству крупного карбида кремния).

Достаточно высокие значения плотности и низкие – пористости показывают массы составов №4, содержащие 15 об. % нанодисперсного порошка карбида кремния.

Поэтому, исходя из стремления максимально уменьшить количество тонкодисперсного карбида кремния, с целью снижения себестоимости материала, порошок n -SiC вводили в системы также в количестве 15 об. % (либо 25 – 27 об. % по отношению к количеству содержащегося крупного карбида кремния). Полученные результаты отображены в табл. 2.15 и 2.16.

Таблица 2.12

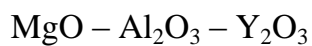
Составы и свойства трехфракционных масс с использованием добавки



№ массы	Состав, об. %			Давление прессования – 100 МПа		Давление прессования – 200 МПа	
	SiC 3–5 мкм	Добавка 300–500 нм	SiC 45–55 нм	плотность, г/см ³	пористость, %	плотность, г/см ³	пористость, %
1	65	25	10	2,70	20,5	2,83	16,8
2	60	30	10	2,73	20,5	2,86	17,0
3	55	35	10	2,76	20,7	2,88	17,3
4	60	25	15	2,75	19,2	2,91	14,4
5	55	30	15	2,78	19,3	2,91	15,4
6	50	35	15	2,76	20,6	2,90	16,7
7	55	25	20	2,77	18,5	2,91	14,3
8	50	30	20	2,81	18,4	2,95	14,1
9	45	35	20	2,78	20,0	2,95	15,3

Таблица 2.13

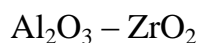
Составы и свойства трехфракционных масс с использованием добавки



№ массы	Состав, об. %			Давление прессования – 100 МПа		Давление прессования – 200 МПа	
	SiC 3–5 мкм	Добавка 300–500 нм	SiC 45–55 нм	плотность, г/см ³	пористость, %	плотность, г/см ³	пористость, %
1	65	25	10	2,81	20,0	2,93	16,4
2	60	30	10	2,85	20,1	2,97	16,8
3	55	35	10	2,87	20,9	3,01	17,0
4	60	25	15	2,84	18,9	3,01	14,2
5	55	30	15	2,89	19,0	3,03	15,1
6	50	35	15	2,89	20,4	3,04	16,2
7	55	25	20	2,87	18,7	3,02	14,8
8	50	30	20	2,92	18,3	3,07	14,1
9	45	35	20	2,91	19,8	3,06	15,8

Таблица 2.14

Составы и свойства трехфракционных масс с использованием добавки



№ массы	Состав, об. %			Давление прессования – 100 МПа		Давление прессования – 200 МПа	
	SiC 3–5 мкм	Добавка 300–500 нм	SiC 45–55 нм	плотность, г/см ³	пористость, %	плотность, г/см ³	пористость, %
1	65	25	10	2,91	19,9	3,04	16,3
2	60	30	10	2,99	19,7	3,12	16,3
3	55	35	10	3,03	20,5	3,17	16,8
4	60	25	15	2,96	18,5	3,11	14,4
5	55	30	15	3,03	18,7	3,17	14,9
6	50	35	15	3,05	20,0	3,20	15,9
7	55	25	20	2,96	18,5	3,13	14,0
8	50	30	20	3,04	18,3	3,20	13,9
9	45	35	20	3,07	19,4	3,25	14,8

Таблица 2.15

Свойства образцов исследуемых составов при добавлении 15 об. % n -SiC

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{\text{изг}}$, 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

Из таблицы 2.15 следует, что керамика с ультрадисперсной добавкой позволяет значительно увеличить керамические и прочностные свойства по сравнению с этими же величинами в керамике, таковую добавку не содержащую (см. табл. 2.11). Так, при прочих равных условиях, независимо от количества вводимого эвтектического модификатора, механическая прочность материала, содержащего 15 об. % n -SiC оказывается выше, а открытая пористость – значительно ниже, нежели в системах, не содержащих наноразмерного бескислородного компонента. Это связано с тем, что введение ультрадисперсных добавок изменяет процесс структурообразования при компактировании, активизирует процесс спекания и изменяет механизм упрочнения, что позволяет в конечном итоге увеличить прочностные свойства керамики.

Поскольку при содержании нанопорошка карбида кремния в 15 об. % керамика оказывается пористой, учитывая данные по плотности и пористости трехфракционных составов (см. табл. 2.12 – 2.14), было решено увеличить количество ультрадисперсного карбида кремния до 20 об. %, как и было указано выше. Полученные результаты отображены в табл. 2.16.

Таблица 2.16

Свойства образцов исследуемых составов при добавлении 20 об. % $n\text{-SiC}$

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ , г/см ³	П, %	$\sigma_{\text{изг}}$, 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

Значения плотности и пористости в системах, содержащих эвтектические добавки CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ и Al₂O₃ – ZrO₂, при различном их количестве близки (табл. 2.16). Сравнение механических характеристик показывает, что при прочих равных условиях средний предел прочности при изгибе для материала, модифицированного добавкой MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ выше по сравнению с керамикой, содержащей модификаторы CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃ и Al₂O₃ – ZrO₂. Последнее наблюдается для любых исследованных соотношений крупной, средней и мелкой фракции. Таким образом, можно судить о превосходстве одной из добавок над другими. Из результатов исследования следует, что увеличение содержания добавок CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ и Al₂O₃ – ZrO₂ с 25 до 30 об. % приводит к небольшому изменению плотности и пористости, но заметному повышению предела прочности при изгибе. Параметры, полученные для системы, содержащей 20 об. % $n\text{-SiC}$, приближаются к значениям, требуемым для броневых материалов типа LPSSiC – открытая пористость, близкая к нулю и предел прочности при трехточечном изгибе, равный 450 ± 25 МПа.

Таким образом, оптимальным составом, среди исследованных, для получения эффективного бронематериала следует признать материал, содержащий

30 об. % эвтектической добавки в системе $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ и 20 об. % ультрадисперсного SiC.

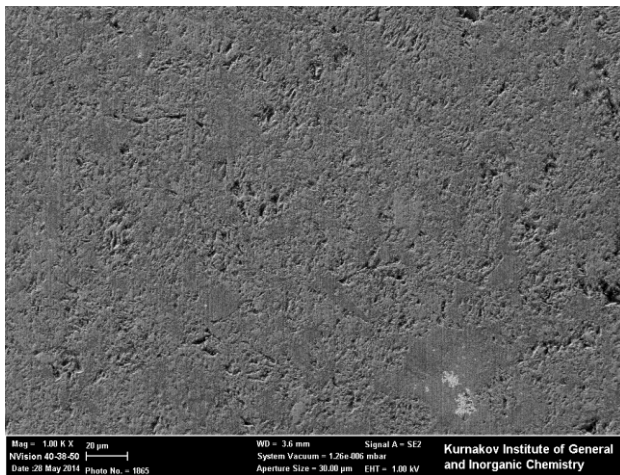
Для исследуемых составов оценены иные свойства, существенно важные для конструирования бронезащиты – вязкость разрушения, модуль упругости, микротвердость. Эти результаты представлены в табл. 2.17.

Таблица 2.17

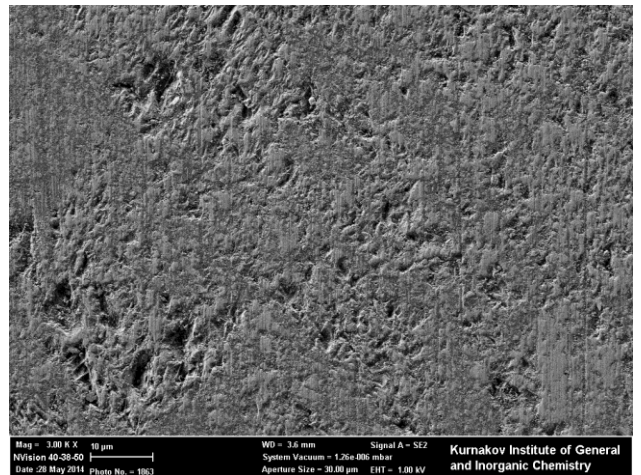
Свойства образцов для бронематериала при добавлении 20 об. % $n-SiC$

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	Вязкость разрушения K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	Модуль упругости $E_{упр}$, ГПа	Твердость по Виккерсу 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

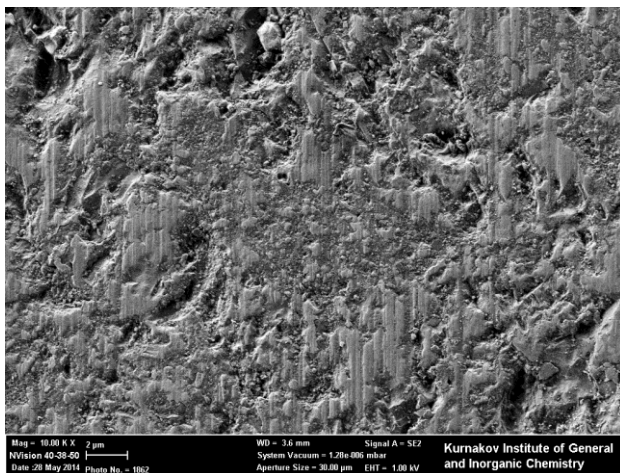
Керамика, содержащая эвтектическую добавку 30 об. % $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ обладает максимальными физико – механическими свойствами. Именно эта керамика выбрана в дальнейшем для изготовления бронематериала. Микроструктура керамики указанного состава приведена на рис. 2.37 – 2.38.



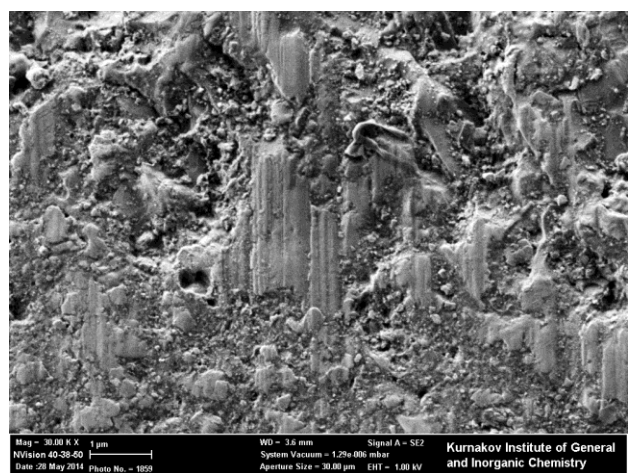
a



б

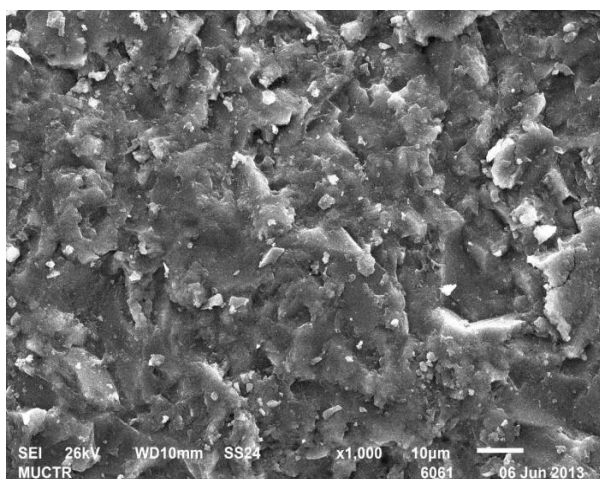


в

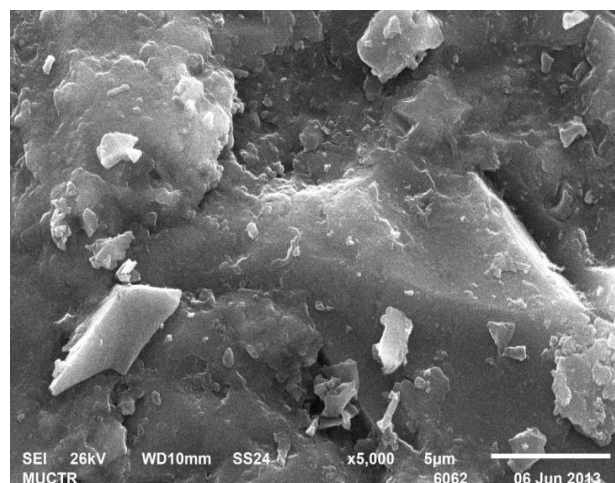


г

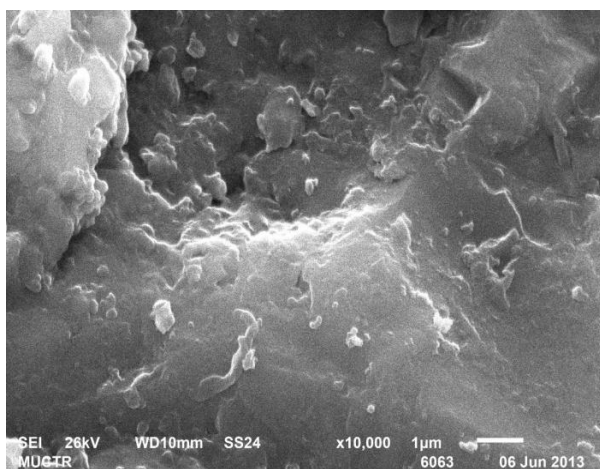
Рис. 2.37. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 30 об. % добавки $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Шлиф. Увеличение: *a* – 1000^{\times} ; *б* – 3000^{\times} ; *в* – 10000^{\times} ; *г* – 30000^{\times}



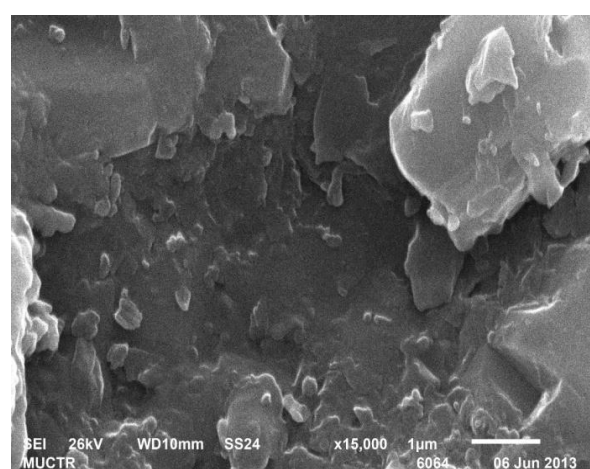
a



б



в



г

Рис. 2.38. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 30 об. % добавки $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Скол. Увеличение: *a* – 1000^{\times} ; *б* – 5000^{\times} ; *в* – 10000^{\times} ; *г* – 15000^{\times}

По данным электронной микроскопии, средний размер кристаллов крупнозернистого карбида кремния в разработанном материале составляет 3 – 6 мкм, размер кристаллов алюмомагнезиальной шпинели, ИАГ и корунда, входящих в состав эвтектической добавки, менее 1 мкм, закрытая пористость – межкристаллическая, округлая, средний размер пор – $\ll 1$ мкм, количество – 1 – 2 %. Размер частиц ультрадисперсного карбида кремния не превышает 60 нм.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при введении 30 об. % эвтектической добавки в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и 20 об. % $n\text{-SiC}$ разработана технология керамики, обладающей мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 450 ± 25 МПа, микротвердостью

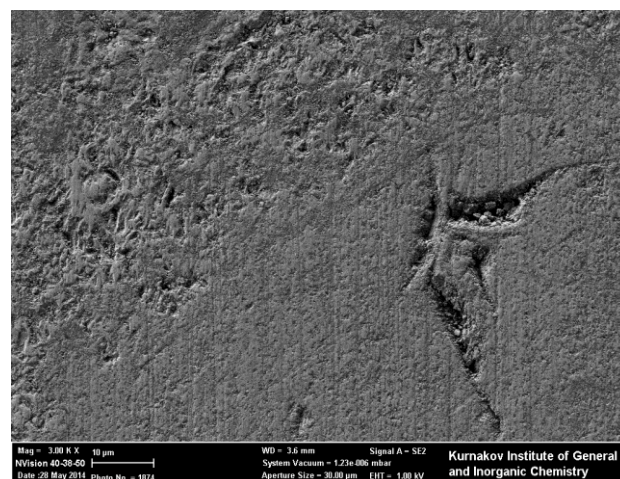
порядка 22,4 ГПа, имеющей температуру спекания 1900 °С, перспективной для применения в качестве конструкционной, в том числе и как бронематериал.

Также перспективным в качестве бронематериала следует рассматривать состав, содержащий 30 об. % $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

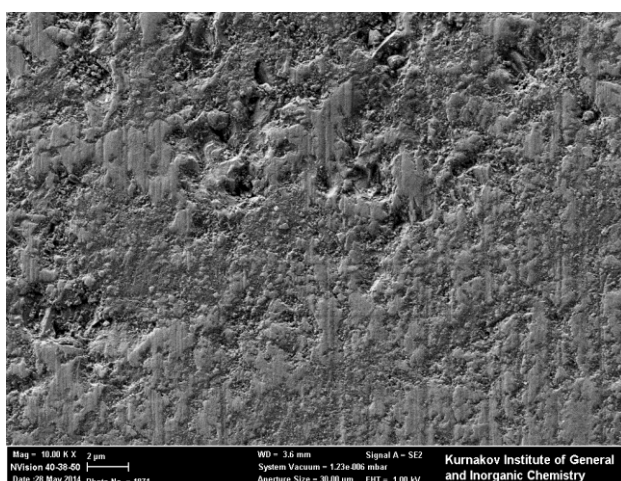
Микроструктура керамики указанного состава приведена на рис. 2.39 – 2.40.



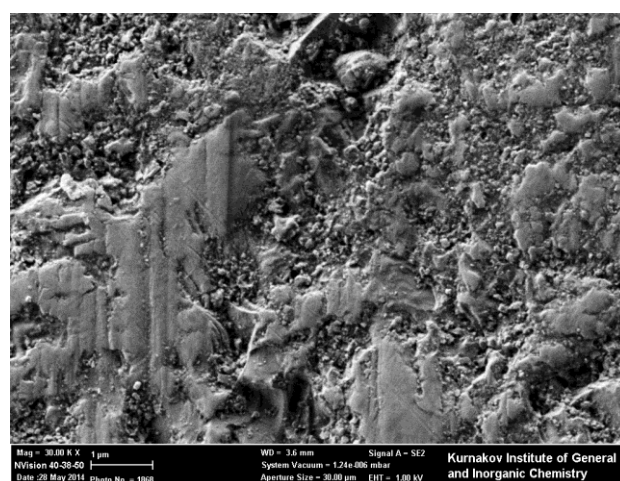
a



б

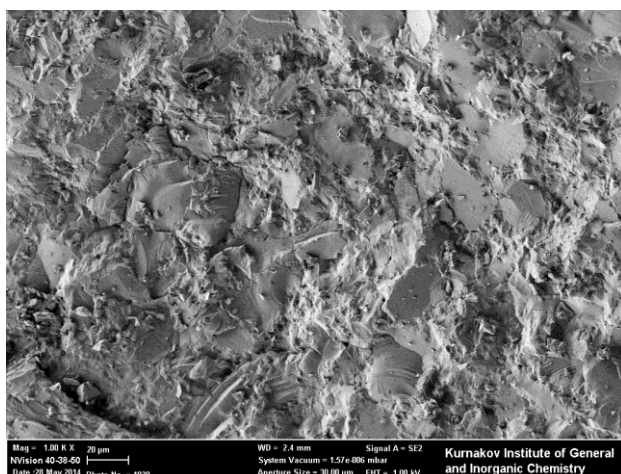


в

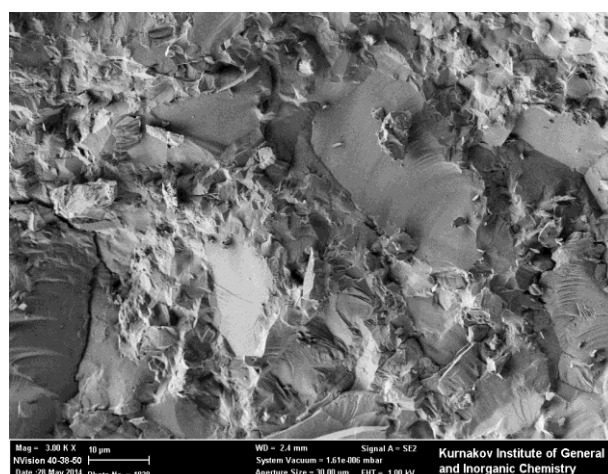


г

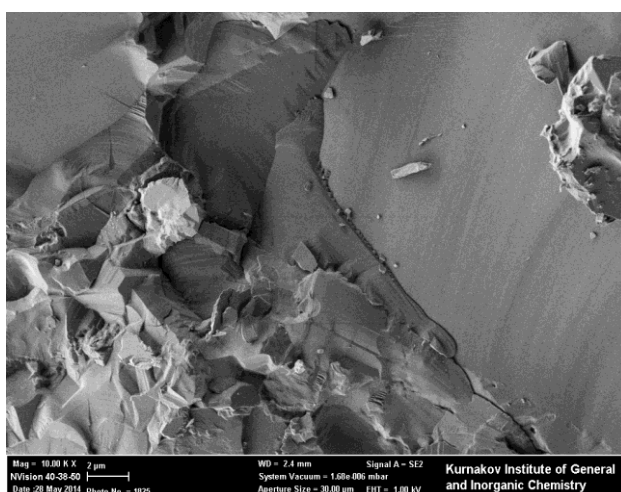
Рис. 2.39. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 30 об. % добавки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Шлиф. Увеличение: *a* – 1000^x; *б* – 3000^x; *в* – 10000^x; *г* – 30000^x



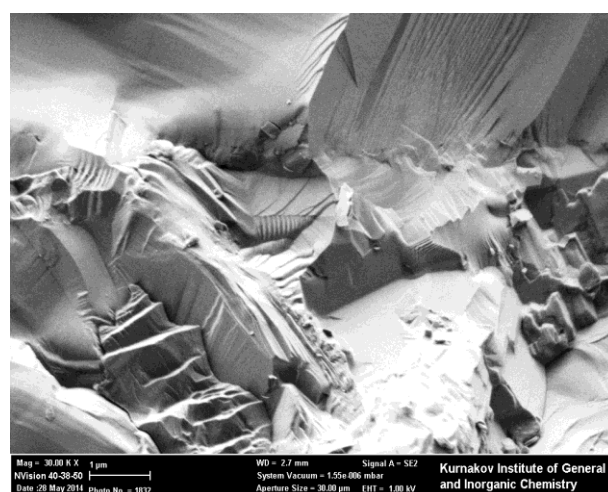
a



б



в



г

Рис. 2.40. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 30 об. % добавки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Скол. Увеличение: *a* – 1000^x; *б* – 3000^x; *в* – 10000^x; *г* – 30000^x

По данным электронной микроскопии, средний размер кристаллов карбида кремния представленного материала составляет 3 – 6 мкм, размер кристаллов эвтектической добавки, менее 1 мкм, закрытая пористость отсутствует. Размер частиц ультрадисперсного карбида кремния не превышает 60 нм.

Образцы, содержащие эвтектическую композицию $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, не исследовали более подробно ввиду несоответствия их физико – механических характеристик требованиям, предъявляемым к броневым материалам.

На основе разработанного материала, содержащего 25 об. % эвтектической добавки $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, в ОАО “Центральный научно–исследовательский

институт материалов” отформованы и обожжены элементы бронежилетов, представленные на рис. 2.41.



Рис. 2.41. Бронепластины и образцы из разработанного материала

3. Обсуждение результатов

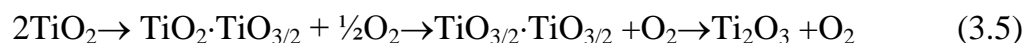
В ходе эксперимента рассмотрено несколько эвтектических добавок, перспективных для получения материала на основе карбида кремния с высоким уровнем физико – механических свойств. Среди них эвтектики в системах $\text{MnO} - \text{TiO}_2$, $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

На начальном этапе исследовали композиции, эффективно проявившие себя в качестве модификаторов свойств оксидной, в первую очередь, корундовой и циркониевой керамики [90, 91]. Таковыми модификаторами являются эвтектики в системах $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Предполагалось, что эти добавки окажут положительное влияние на процесс спекания посредством взаимодействия с низкотемпературной фазой кремнезема (кristобалитом), поскольку на поверхности карбида кремния всегда присутствует оксидная пленка. Образование фаз на поверхности твердых частиц SiC должно привести к ускорению процесса перегруппировки зерен карбида кремния, что в свою очередь обеспечит синтез материала, удовлетворяющего поставленным задачам. Однако, обожженные в среде аргона при $1900\text{ }^\circ\text{C}$ образцы, содержащие эвтектические композиции в системах $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, обладают высокой пористостью и, как следствие, низкой механической прочностью.

Причиной тому, как следует из термодинамических расчетов, послужило взаимодействие оксидов, слагающих эвтектику, с CO , образующимся в ходе реакции карбида кремния с теми или иными соединениями, присутствующими в системе. Ниже приведены уравнения таких реакций.



Кроме того, присутствие в системе оксида поливалентного металла (TiO_2) серьезно влияет на состав газовой среды над карбидом кремния, а именно ведет к появлению свободного кислорода, окисляющего SiC , по следующим уравнениям:



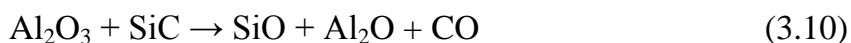
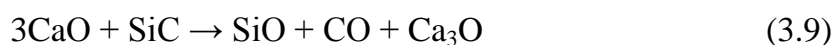
Использование эвтектических добавок в системах $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ не дало возможности получить материал с высоким уровнем свойств даже с применением метода горячего прессования. Поведение подобного рода композиций в системе с карбидом кремния позволяет сделать вывод о том, что оксиды марганца, титана, бора и кремния не являются эффективными модификаторами SiC и не могут применяться для синтеза высокопрочного материала на основе карбида кремния по причине их активного взаимодействия с оксидом углерода (II).

Следующим этапом работы стал поиск соединений, не подверженных карбидизации при высоких температурах. Для этого были проведены термодинамические расчеты, на основе которых найдены оксиды, не взаимодействующие с CO вплоть до температуры 2060°C . Это CaO , MgO , Al_2O_3 и ZrO_2 . Оксид иттрия, вводимый в состав добавок – модификаторов, восстанавливается углеродом уже при 1850°C . Однако, с точки зрения смачивания поверхности карбида кремния, наличие этого соединения в составе эвтектики, содержащей также оксид алюминия, несомненно, желательно [58]. Поэтому оксид иттрия вводили в систему в виде иттрий – алюминиевого граната. Расчет показывает, что значительное сродство алюминия к кислороду позволяют предотвратить карбидизацию ИАГ вплоть до температуры 2040°C .

Таким образом, дальнейшая работа проводилась с эвтектиками в системах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Значительно меньшая, при прочих равных условиях, механическая прочность керамики, содержащей в качестве добавки эвтектику в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, объясняется

следующим. Данная эвтектическая точка обладает более низкой температурой плавления (1675 °С) по сравнению с эвтектикой MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃ (1775 °С) и Al₂O₃ – ZrO₂ (1845 °С) и меньшей вязкостью в связи с высоким содержанием в ней Ca²⁺, который разрушает структуру расплава, как любой двухвалентный катион. Следовательно, количество промежуточных фаз, образующихся в кальцийсодержащей керамике, превышает таковое для магнийсодержащей и цирконийсодержащей керамики, что влечет за собой более низкие значения прочности.

Высокая пористость образцов, содержащих эвтектическую добавку CaO – Al₂O₃ – Y₂O₃, связана с химическим взаимодействием оксидов с карбидом кремния, протекающим с образованием газообразных продуктов. В данном случае этот процесс проходит более интенсивно, по сравнению с другими исследуемыми материалами. Ниже приведены уравнения реакций, термодинамически возможных при высоких температурах.



Небольшое снижение прочности и увеличение пористости керамики, содержащей эвтектическую добавку Al₂O₃ – ZrO₂, по сравнению с магнийсодержащей керамикой, связано, предположительно, со слишком незначительным присутствием в системе Y₂O₃, положительно влияющего на процесс спекания карбида кремния. Оксид иттрия вводили в композицию исключительно для частичной стабилизации диоксида циркония. К сожалению, большее количество оксида иттрия привело бы к переходу ZrO₂ в кубическую модификацию, в результате чего синтезируемый материал обладал бы значительно меньшей прочностью.

Исходя из вышесказанного, исследуемые эвтектические композиции по эффективности модифицирования карбида кремния можно расположить в

следующем порядке: $\text{MnO} - \text{TiO}_2 < \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 < \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 < \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что выбор эвтектических добавок на основании термодинамических вычислений позволяет найти соединения, не только эффективно модифицирующие карбид кремния, но и способные заменить дорогостоящие редкоземельные оксиды, широко распространенные в качестве модификаторов за рубежом. Применение таких расчетов несомненно позволит обнаружить эвтектические композиции, которые смогут эффективно управлять процессом спекания других бескислородных соединений.

Однако, исходя из результатов эксперимента, следует заключить, что независимо от вида модифицирующей добавки, вводимого ее количества, при прочих равных условиях показатели открытой пористости ниже, а механической прочности выше для образцов, содержащих нанодисперсный карбид кремния.

Очевидно, частицы карбида кремния размером 45 – 55 нм вместе с порошком эвтектической добавки занимают пустоты между крупными зернами SiC. Таким образом, формируется максимально плотная упаковка частиц в полуфабрикate уже на стадии прессования, что дает возможность получить материал с высоким уровнем свойств после обжига.

Кроме того, наличие наночастиц карбида кремния в материале фактически изменяет его механизм разрушения.

Керамика в отсутствие наночастиц карбида кремния представляет собой материал структуры типа «микро/микро» – по границам микронных частиц карбида кремния расположены частицы добавки эвтектического состава, также микронного размера (рис 3.1). В этом случае, с точки зрения «наблюдателя», находящегося в любой точке любой крупной частицы карбида кремния, для материала характерно интеркристаллитное разрушение.



Рис. 3.1. Структура материала типа «микро/микро»

Далее, условно примем, что эвтектика сложена не несколькими фазами, а некой единой модельной фазой «эвтектической добавки». Таким образом, будем считать, что эвтектическая добавка представляет собой не микронеоднородный, а гомогенный материал. Последнее оправдано, в том числе, и с точки зрения теорий строения как стекол [106], так и эвтектических композиций [107]. Следовательно, с учетом принятых допущений, а именно с позиции «наблюдателя», находящегося в любой точке гомогенной эвтектической добавки, разрушение – транскристаллитное, и механическая прочность синтезированного материала определяется прочностью именно этой гомогенной фазы.

При введении наночастиц оказывается, что каждая из указанных частиц окружена гомогенной средой эвтектической добавки. Последнее справедливо, поскольку объемная доля нанодисперсного карбида кремния соотносится с объемным содержанием эвтектики, как 2:3.

В последнем случае, механическая прочность керамики будет определяться, фактически, физико – механическими свойствами системы гомогенная эвтектическая среда – нанодисперсный карбид кремния, самой по себе представляющей керамический нанокомпозит типа «микро/нано» (рис. 3.2). При этом принципиально изменяется механизм разрушения материала. Трещина будет проходить по гомогенной эвтектической среде, и интеркристаллитное разрушение фактически превращается в транскристаллитное.



Рис. 3.2. Структура материала типа «микро/нано»

Значительное улучшение механических характеристик обеспечивается, главным образом, благодаря наличию присущих в подобных материалах сравнительно высоких остаточных напряжений.

В условиях принятых допущений трещины в материалах этого вида носят транскристаллитный характер, поэтому механизмы упрочнения, присущие мостиковой зоне (включая механическое зацепление, связывание силами трения, выдергивание волокон из матрицы), для нанокompозитов системы эвтектическая добавка – нано-SiC фактически исключены. Для подобных нанокompозитов следует рассматривать только механизмы упрочнения, действующие в микрообъемах перед или непосредственно после кончика трещины. Сферическая форма и малый размер упрочняющих элементов приводят к тому, что упрочняющий эффект за счет отклонения трещины будет минимальным, и единственным механизмом повышения прочности оказывается упругое обменное смещение (которое можно охарактеризовать как «пиннинг») трещины.

В рассматриваемом случае, когда дисперсная фаза представлена хрупким материалом, разрушение которого происходит уже при небольшом раскрытии трещины, высокая прочность границы с матрицей обеспечивают значительное экранирующее напряжение и резкий рост как прочности, так и трещиностойкости.

Так, например, керамика, содержащая 30 об. % модификатора $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ в отсутствие нанодисперсного компонента, характеризуется механической прочностью 120 ± 22 МПа и открытой пористостью 28 %; при введении 15 об. % нанодисперсного SiC – 350 ± 15 МПа и 7,5 %, соответственно; при содержании 20 об. % нанодисперсного SiC – 450 ± 25 МПа и пористостью, близкой к нулю. То есть механическая прочность, в последнем случае, возрастает практически в 3 раза.

Эффективный пиннинг трещины в таком нанокompозите, как было сказано выше, происходит благодаря действию остаточных напряжений.

Внутренние напряжения возникают в процессе охлаждения при изготовлении керамического наноматериала, за счет различия термических коэффициентов расширения эвтектической матрицы и наночастицы, что определяет величины прочности зерна и его границы.

В эвтектической матрице с наночастицами SiC сжимающие напряжения внутри наночастиц могут достигать порядка нескольких ГПа, в то же время растягивающие напряжения вокруг частиц находятся в пределах сотен МПа. Из описываемой модели следует, что растущая трещина под действием тангенциальных напряжений отражается к ближайшей наночастице SiC. С увеличением нагрузки трещина покидает частицу и перемещается к следующей наночастице SiC. Схематично подобный механизм разрушения представлен на рис. 3.3.

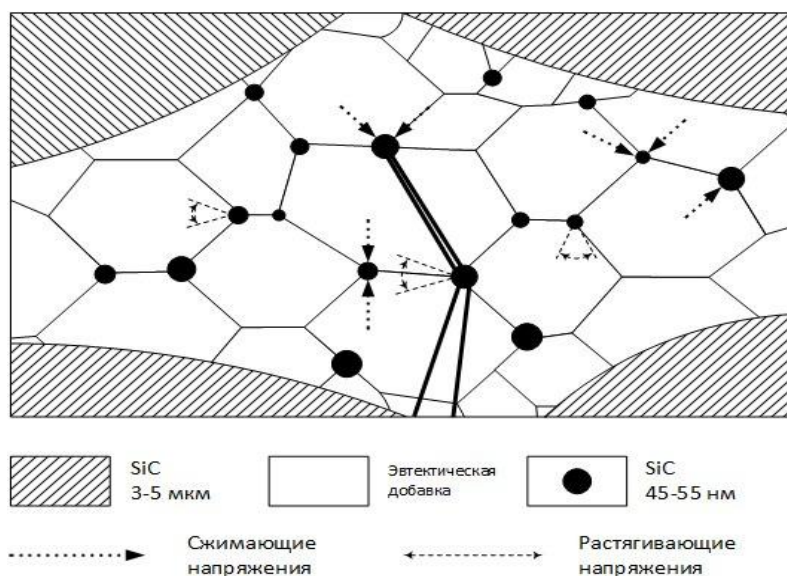


Рис. 3.3. Модель разрушения исследуемых материалов

Изменение пути развития трещины является тем специфическим признаком, который отличает механизмы разрушения материалов структуры типа «микро/микро» и нанокомпозитов. В первом случае с уменьшением размера зерен характер роста трещины изменяется от транс– к интеркристаллитному, во втором – сохраняется транскристаллитным, несмотря на малые размеры кристаллов матрицы.

Таким образом, введение в состав материала наночастиц карбида кремния приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». С одной стороны, композитом является дисперсионно – упрочненный нанокомпозит типа «микро/нано». С другой стороны, композиционным является весь керамический материал, содержащий 50 об. % зернистого карбида кремния. Такая сложная структура композита приводит к существенному улучшению физико – механических свойств материала.

Помимо размера частиц SiC, значительное влияние на спекание и свойства исследуемых композиций оказывает дефектность кристаллической решетки исходных материалов. Нанодисперсный порошок карбида кремния обладает, несомненно, наиболее дефектной кристаллической решеткой по сравнению с решеткой полученного методом Ачессона карбида кремния. Следовательно, плазмохимический метод позволяет синтезировать наиболее дефектные и активные к спеканию порошки, поскольку процесс протекает при максимально неравновесных условиях.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что синтез фаз на границе частиц нанодисперсного SiC проходит гораздо интенсивнее, нежели на крупных зернах карбида кремния. И, значит, перегруппировка наночастиц начинается сразу после появления жидкой фазы в системе, а перегруппировка крупных – несколько позже. Образовавшиеся на границах твердых частиц фазы в свою очередь обеспечивают зернам карбида кремния скольжение друг относительно друга.

Для подтверждения этого предположения провели количественный элементный рентгенофазовый анализ керамики, содержащей MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃, результаты которого представлены на рис. 3.4 и в табл. 3.1.

Результаты РФА керамики на основе SiC,
содержащей 30 об. % эвтектической добавки MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃

Фаза	Содержание, мас. %
SiC – beta (type B3)	40,1
SiC (polytype II)	44,9
MgAl ₂ O ₄	8,1
Al ₅ Y ₃ O ₁₂	6,9

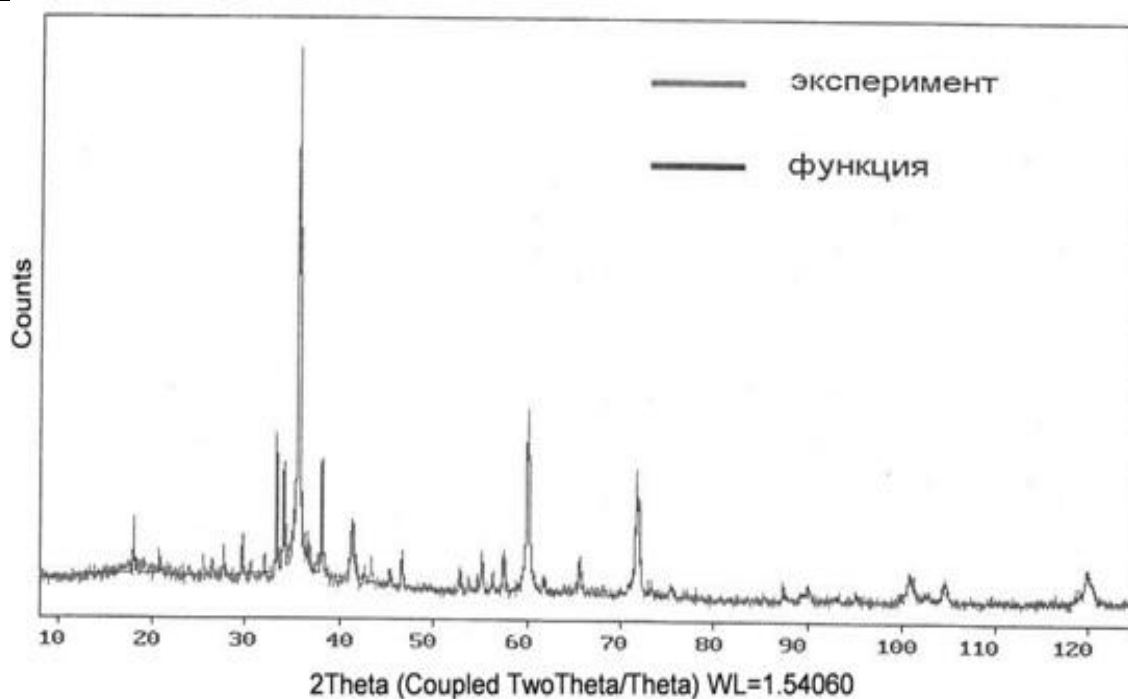


Рис. 3.4. Результаты РФА керамики на основе SiC, содержащей 30 об. % эвтектической добавки MgO – Al₂O₃ – Y₂O₃

Из представленных данных следует, что алюмомагнезиальная шпинель и ИАГ не претерпели изменений после обжига. Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом, отвечающим за эффективное уплотнение материала на основе карбида кремния, является перегруппировка частиц SiC в расплаве, образующемся в результате плавления эвтектических добавок. Тем не менее, исключать протекание реакций на поверхности твердых частиц в процессе обжига нельзя. Не исключено, что они имеют место быть, но идентифицировать продукты этих реакций современными методами анализа, к сожалению, невозможно.

В процессе спекания силы поверхностного натяжения обеспечивают свободную перегруппировку частиц и дальнейшее уплотнение материала. Это становится возможным благодаря хорошему смачиванию зерен SiC жидкостью, образующейся в результате интенсивного плавления эвтектической композиции. Так как при жидкофазном спекании карбида кремния количество оксидной добавки, вводимой в состав, достаточно для заполнения всего объема пор, в результате чего уплотнение материала проходит в соответствии со следующими стадиями:

- 1) Перераспределение жидкости под действием капиллярных сил;
- 2) Перестройка твердых частиц в соответствии с механизмом скольжения по границам зерен друг относительно друга;
- 3) Сближение твердых частиц под действием сил поверхностного натяжения

Учитывая вышесказанное, следует заключить, что для высокого уплотнения в процессе жидкофазного спекания не требуется высокая растворимость твердого вещества в жидкой фазе. Напротив, ее необходимо избегать, поскольку высокое значение растворимости может привести к деформации материала и его последующему разрушению.

Кроме этого, при использовании нанодисперсных порошков в качестве исходных материалов в технологии керамики, возникает проблема равномерного распределения модификаторов по поверхности их частиц. С целью решения этой проблемы и совершенствования процессов управления структурой материалов на основе карбида кремния, содержащих добавки эвтектических составов, целесообразно использовать метод гетерофазного химического осаждения непосредственно на частицы карбида кремния. Это позволит получить более совершенную микроструктуру; эффективно провести процесс высокотемпературного уплотнения и снизить вероятность протекания реакций взаимодействия SiC с расплавом, приводящих к образованию газообразных продуктов.

Также перспективными являются составы на основе карбида кремния, модифицированные переходными металлами IV группы (железо, кобальт, никель). Предполагается, что жидкая фаза, образующаяся в результате плавления металла, будет активно растворять зерна SiC и (или) хорошо смачивать их, что приведет к

получению плотноспекшегося материала, обладающего высокими прочностными характеристиками и свойствами, присущими как керамике, так и металлу.

4. 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_2), успешно применяемых в виде эвтектических составов для снижения температуры спекания керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , установлено, что при температурах до $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1900\text{ }^\circ\text{C}$.
3. 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.
4. Наиболее плотные образцы при исследовании двухфракционных систем получены при соотношении крупной и средней фракции равном 70:30. Однако получить материал с удовлетворительными физико – механическими свойствами с применением двухфракционных плотных упаковок не удастся. Достичь высокого уровня характеристик возможно только используя трехфракционные плотные упаковки при соотношении крупной, средней и мелкой фракции равном 45:25:30.
5. 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 обменное смещение (которое можно охарактеризовать как «пиннинг») трещины.
6. Выбор эвтектических композиций для жидкофазного спекания карбида кремния должен быть основан на хорошем смачивании зерен SiC жидкостью, образующейся в результате плавления оксидной добавки. При этом вязкость

жидкой фазы должна быть достаточной для свободной перегруппировки частиц твердой фазы.

7. 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 $4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, модулем упругости 360 ГПа, твердостью по Виккерсу 18,8 ГПа, перспективная для применения в качестве конструкционной, в том числе и как бронематериал.

Список литературы

1. Abraham T. Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
4. Власов А.С. Конструкционная керамика. Учебное пособие. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. 70 с.
5. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2011. 496 с.
6. Virial: [сайт]. URL: <http://www.virial.ru/materials/91/>.
7. Поляк Б.И. Исследование и разработка технологии производства крупноразмерных электронагревателей из карбида кремния // Дис. ... к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. 224 с.
8. Семченко Г.Д. Конструкционная карборундовая керамика с повышенной трещиностойкостью // Стекло и керамика. 1990. №12. С. 16 – 17.
9. Агалямова Э.Н. Кристаллическая структура полиморфных и политипных модификаций карбида кремния // Автореф. дис. ... к.ф.–м.н. Челябинск, 2011. 19 с.
10. Агалямова Э.Н., Беленков Е.А., Грешняков В.А. Структура полиморфных разновидностей карбида кремния // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. 2011. № 15 (230). Вып. 10. С. 15–24.
11. Беленков Е.А., Агалямова Э.Н., Структура полиморфных разновидностей карбида кремния // Вестник Челябинского государственного университета. 2009. Физика. № 24 (162). Вып. 5. С. 13–21.
12. Xu Huiwen, Bhatia Tania, Deshpande Swarnima A., Padture Nitin P., Ortiz Angel L., Cumbreira Francisco L. Microstructural Evolution in Liquid–Phase–Sintered SiC. Pt I. Effect of Starting Powder // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 7. P. 1578.

13. Nader M., Aldinger F., Hoffmann M.J. Influence of the α/β -SiC Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. N. 6. P. 1197 – 1204.
14. Stephen E. Sadow Anant Agarwal «Advances in Silicon Carbide Processing and Applications». Artech House. Inc., 2004. 229 p.
15. Grosa J.R. Sintering of Nanocrystalline Powders // *International Journal of Powder Metallurgy.* 1999. V. 35. N. 7. P. 59 – 66.
16. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. 176 с.
17. Янагида Х. Тонкая техническая керамика // Пер. с япон. М.: Металлургия, 1986. 279 с.
18. Bhaduri S.B. Recent Developments in Ceramic Nanocomposites // *Journal of Metals.* 1998. P. 44 – 51.
19. Самсонов Г.В., Ковальченко М.С. Горячее прессование. – Киев: Гос. изд. техн. лит., 1962. 212 с.
20. Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы // Пер. с нем. М.: Металлургия, 1983. 520 с.
21. Шевченко А.В., Рубан Ф.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2000. №9. С.2–8.
22. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учеб. Пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
23. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 212 с.
24. Laner W., Yuhong C., Yong J., Youjun L., Zhenkun H. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN-Re₂O₃ Additives // In: *Properties and Applications of Silicon Carbide.* 2011. Part 21. P. 457 – 468.
25. Bhaumik S.K., Divakar C., Usha Devi S., Singh A.K. Sintering of α – SiC at High Pressures and Temperatures / In: *Advances in High Pressure Science and Technology.* Ed. by A.K. Singh. Tata McGraw-Hill, New Delhi. P. 263 – 280.
26. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984. 312 с.

27. Френкель Я.И. О вязком течении твердых тел // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 1. С. 29–38.
28. Пинес Б.Я., Бадьян Е.Е. Дефекты в кристаллах // Сб. тр. Киев: Изд-во АН УССР, 1967. 220 с.
29. Ристич М.М. Основы наук о материалах. Киев: Наукова думка, 1984. 151 с.
30. Ивенсен В.А. Некоторые вопросы теории спекания в связи с теоретическими представлениями М.Ю. Бальшина // ЖТФ. 1953. Т. 23. № 1. С. 183.
31. Бальшин М.Ю. Порошковое металловедение – М.: Metallurgizdat, 1958. – 386 с.
32. Ивенсен В.А. Феноменология спекания. М.: Metallurgiya, 1985. 248 с.
33. Datta M.S., Bandyopadhyay A.K., Chaudhuri B. Sintering of Nano Crystalline α -Silicon Carbide by Doping with Boron Carbide // Bull. Mater. Sci. V. 25. N. 3. 2002. P. 181 – 189.
34. Magnani G., Brentari A., Galvagno S., Sico G. Toughening of Silicon Carbide – Based Materials // Convegno Nazionale IGF XXII, Roma, Italia, 1-3 Luglio 2013. P. 383 – 388.
35. Kingery W.D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N. 3. P. 301 – 306.
36. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание в присутствии жидкой фазы. Киев: Наукова думка, 1968. – 124 с.
37. Тумакова Е.И., Панкратова В.С. Разработка технологии получения изделий /плотных, пористых и тонкостенных из карбида кремния на β – карборундовой и нитридной связках // Отчет по НИР № 104/64. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1964. 70 с.
38. Тумакова Е.И. Разработка технологии получения карборундовых материалов с высокой плотностью методами реакционного спекания// Отчет по НИР № 32/65. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1966. 70 с.
39. Dijen F.K., Mayer E. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. N. 16. P. 413 – 420.
40. Казармщиков И.Т. Производство металлических конструкционных материалов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 247 с.

41. Tanak H. Polytypes, Grain Growth and Fracture Toughness of Metal Boride Particulate SiC Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1995. N. 78. P. 1223 – 1229.
42. Zhun G.–D., Xie R.–J., Mitomo M., Kim Y.–W. Effect of α - or β - Phase Transformation on Microstructure Development and Mechanical Properties of Fine-Grain Silicon Carbide Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 5. P. 945 – 950.
43. Tanaka H., Somiya S., Inomata Y. Silicon Carbide Ceramics–1. New York: Elsevier Applied Science, 1991. P. 213 – 238.
44. Wilkinson D.S., Cacaes C.H., Robertson A.G. Damage and Fracture Mechanisms During High – Temperature Creep in Hot Pressed Alumina // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N. 5. P. 922 – 933.
45. Padture N.P. In-Situ Toughened Silicon Carbide // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. N. 2. P. 519 – 523.
46. Kim Y.–W., Mitomo M., Emoto H., Lee J.–G. Microstructure of Silicon Carbide with Yttrium, Aluminum Garnet // J. Am. Ceram. Soc. 1998. N. 81. P. 3136.
47. Zawrah M.F., Shaw L. Liquid-Phase Sintering of SiC in Presence of CaO // J. Ceram. Inter. 2004. N. 30. P. 721 – 725.
48. Kim Y.–W., Kotoji A., Cheol C.–M. Crack-Healing Behavior of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. V. 86. N. 3. P. 465 – 470.
49. Borrero-Lopez O., Pajares A., Ortiz A.L., Guiberteau F. Hardness Degradation in Liquid-Phase-Sintered SiC with Prolonged Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. N. 27. P. 3359 – 3364.
50. Weidenmann K.A, Rixecker G, Aldinger F. Liquid Phase Sintered Silicon Carbide (LPS-SiC) Ceramics Having Remarkably High Oxidation Resistance in Wet Air // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. N. 13. P. 2453.
51. Gulbransen E.A. The Oxidation of Silicon Carbide at 1150 to 1400 °C and at $9 \cdot 10^3$ to $5 \cdot 10^{-1}$ Torr Oxygen Pressure // J. Electrochem. Soc. 1966. N. 113. P. 1311.
52. Antill J.E., Warburton J.B. Active to Passive Transition in the Oxidation of SiC // J. Corros. Sci. 1971. N. 11. P. 337.
53. Liden E., Carlstrom E., Eklund L., Nyberg B., Carlsson R. Homogeneous Distribution of Sintering Additives in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N. 7. P. 1761 – 1768.

54. She J.H., Ueno K. Effect of Additive Content on Liquid-Phase Sintering on Silicon Carbide Ceramics // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. N. 10/11 P. 1629 – 1636.
55. Zhou Y., Hirao K., Toriyama M. Silicon Carbide Ceramics Prepared by Pulse Electric Current and Nonoxide Additives // J. Mater. Res. 1999. V. 14. N. 8. P. 3363 – 3369.
56. Перевислов С.Н., Чупов В.Д., Орданьян С.С., Томкович М.В. Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC–Al₂O₃–Y₂O₃–MgO // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 4 – 5. С. 26 – 32.
57. Adylov G.T., Mansurova E.P., Sigalov L.M. Phase Relations in Air // Dokl. Akad. Nauk UzSSR. 1988. N. 4. P. 29 – 31.
58. Streckera K., Ribeiroa S., Camargoa D., Vieirab J., Oliveirab F. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/Y₂O₃ and SiO₂/Y₂O₃ Additions // Materials Research. 1999. V. 2. N. 4. P. 249 – 254.
59. Balog M., Sedlaekova K., Zifeak P., Janega J. Liquid-Phase Sintering of SiC with Rare-Earth Oxides // Ceramics – Silikaty. 2005. V. 49. N. 4. P. 259 – 262.
60. Kim Young-Wook, Mitomo Mamoru, Nishimura Toshiyuki, High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC with AlN and Re₂O₃ (Re = Y, Yb) // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. N. 4. P. 1007 – 1009.
61. Kim Y.-W., Mitomo M., Nishimura T., Heat-Resistant SiC with Aluminum Nitride and Erbium Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 9. P. 2060 – 2064.
62. Keppeler M., Reichert H.-G., Broadley J. M., Thurn G., Wiedmann I., and Aldinger F., High-Temperature Mechanical Behaviour of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. N. 18. P. 521 – 526.
63. Cho D.H., Kim Y.-W., Kim W. Strength and Fracture Toughness of In-Situ-Toughened Silicon Carbide // J. Mater. Sci. 1997. N. 32. P. 4777 – 4782.
64. Choi H.J., Kim G.H., Lee J.G., Kim Y.-W. Refined Continuum Model on the Behavior of Intergranular Films in Silicon Nitride Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 81. N. 11. P. 2821 – 2827.
65. Sciti D., Bellosi A. Production and Characterization of Silicon Carbide by Liquid-Phase Sintering // Int. Ceram. J. 2000. V. 18. N. 2. P. 35 – 39.

66. Zhou Y., Hirao K., Toriyama M., Yamauchi Y., Kanzaki S. Effects of Intergranular Phase Chemistry on the Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare-Earth Oxide and Alumina Additives // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 7. P. 1642.
67. Liu D.-M. Oxidation of Polycrystalline-Silicon Carbide Ceramic // Ceram. Int. 1997. V. 23. N. 5. P. 425.
68. Cutler R.A., Jackson T.B. Third International Symposium on Ceramic Material and Components for Engines. Las Vegas. November 27 – 30. 1988. // American Ceramic Society. 1989. P. 309 – 318.
69. Omori, M.; Takei, H.; Preparation of Pressureless Sintered SiC–Y₂O₃–Al₂O₃ // J. Mater. Sci. 1988. N. 23. P. 3744 – 3749.
70. Omori M., Takei H. Pressureless Sintering of SiC // J. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. P. 92.
71. Беспалов И.А. Особенности взаимодействия сердечников пуль с многослойными преградами с лицевым керамическим слоем из карбида бора // Двенадцатая международная научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств». – Москва, 11 – 12 октября 2012 г. С. 25 – 27.
72. Vargas-Gonzalez L.R. Microstructural Optimization of Solid-State Sintered Silicon Carbide / In Part. Fulfillment of the Requirements for the PhD Degree // School Mat. Sci. and Eng. Georgia Inst. of Tech. August 1, 2009. 105 P.
73. Virial: [сайт]. URL: <http://www.mcubetechnologies.com/>
74. Virial: [сайт]. URL: <http://www.baesystems.com/>
75. Virial: [сайт]. URL: <http://www.saint-gobain.com/>
76. Virial: [сайт]. URL: <http://www.cniim.com/>
77. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е, доп. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 561 с.
78. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
79. Тананаев И.В. О развитии современного физико-химического анализа // Изв. АН СССР. Неорг. м-лы. 1976. Т. 12. С. 157 – 165.

80. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы АВ. М.: Наука, 1978. – 256 с.
81. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974. – 455 с.
82. Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Коневцов Л.А. Об основных идеях, парадигмах и методологии науки о материалах // Химическая технология. 2006. № 9. С. 11 – 15.
83. Орданьян С.С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения // Химический журнал Армении. 2009. Т. LXII. № 5. С. 547 – 556.
84. Лемешев Д.О., Макаров Н.А. Методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 120 с.
85. Практикум по технологии керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. М.:ООО РИФ «Стройматериалы», 2004. 195 с.
86. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986. 272 с.
87. Бочвар А.А. Металловедение. М.: Metallurgizdat, 1956. 495 с.
88. Лабораторный практикум по методам исследования материалов электронной техники и наноматериалов: учеб. пособие / Н.Г. Горашенко, О.Б. Петрова, И.В. Степанова. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 109 с.
89. Пинес Б.Я., Омеляненко И.Ф., Сиренко Д.Ф. Изменение кинетики спекания под действием ультразвуковых колебаний. М.: Порошковая металлургия, 1969. 106 с.
90. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы $Al_2O_3 - ZrO_2$, модифицированная добавками эвтектических составов // дис. ... д.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 393 с.
91. Евтеев А.А. Спекание керамики в системе $ZrO_2 - Al_2O_3$, модифицированной добавками эвтектических составов // дис. ... к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 187 с.
92. M.C. Moreira, A.M. Segadaes. Phase Equilibrium Relationships in the System $Al_2O_3 - TiO_2 - MnO$, Relevant to the Sintering of Alumina // J. Europ. Ceram. Soc. 1996. N.16. P. 1089 - 1098.

93. M. Sathiyakumar, F.D. Gnanami. Influence of MnO and TiO₂ Additives on Density, Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃ // Ceram. Int. 2002. №28. P. 195-200.
94. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов // М.: Стройиздат. 1983. – 432 с.
95. Торопов Н.А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справ. Л.: Наука, 1972. Т. 4. 448 с.
96. Phase Equilibria Diagram Database 3.1.0 [сайт]. URL: <http://www.ceramics.org/phase3reg>.
97. Бугаева А.Ю. Влияние оксида иттрия на свойства двойных алюминийсодержащих оксидов и керамики на их основе // дис. ... к.т.н. Челябинск. 2003. 126 с.
98. Кайнарский И.С. Карборундовые огнеупоры / М.: Metallurgizdat. 1963. – 252 с.
99. Гордиенко С.П. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения / Наукова думка. 1971. – 168 с.
100. Косолапова Т.Я. Карбиды / М.: Metallurgiya. 1968. 300 с.
101. Равдель А.А. Краткий справочник физико–химических величин / С.–Пб.: Спец. литература. 1998. – 232 с.
102. Лемешев Д.О. Оптически прозрачные керамические материалы на основе оксида иттрия, иттрий–алюминиевого граната и их смеси // дис. ... к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 242 с.
103. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононенко Н.Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната Y₃Al₅O₁₂ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. №7. С. 28 – 44.
104. Морозова А.П., Лукин Е.С., Ефимовская Т.В. и др. Синтез алюмоиттриевого граната // Стекло и керамика. 1978. № 3. С. 25 – 27.
105. Высокоогнеупорные материалы. Сборник статей. Под ред. Д.Н. Полубояринова, Д.С. Рутмана. М.: Metallurgiya, 1966. 224 с.
106. Аппен А. А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
107. Сомов А. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиции. – М.: Metallurgiya, 1975. – 304 с.