

О.В. Талько, А.М. Колесников, А.М. Висоцький, Н.Д. Ткачук, М.О. Пінчук,
О.В. Вдовиченко, М.П. Гадзира

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ВПЛИВ ХАРАКТЕРИСТИК ВИХІДНИХ ПОРОШКІВ НА ШВИДКОСТІ ПОШИРЕННЯ ПРУЖНИХ ХВИЛЬ В РЕАКЦІЙНО СПЕЧЕНИХ КОМПОЗИТАХ SiC-Cr₃C₂

За технологією реакційного спікання порошків отримані композитні керамічні матеріали на основі карбіду кремнію двох модифікацій з середнім розміром частинок 70 нм та 28 мкм, що містили в шихті від 3 до 10% (мас.) частинок порошку Cr₃C₂ з середнім розміром частинок ~0,2 мкм. Досліджено вплив вмісту Cr₃C₂ та розміру частинок карбіду кремнію на закономірності зміни швидкості поширення поздовжньої та поперечної пружних хвиль, збурених імпульсними акустичними методами.

Ключові слова: реакційне спікання, карбід кремнію, карбід хрому, пружні хвилі.

O.V. Talko, A.M. Kolesnykov, A.M. Vysotskyu, N.D. Tkachuk, M.O. Pinchuk,
O.V. Vdovychenko, M.Ph. Gadzyra

EFFECT OF CHARACTERISTICS OF INITIAL POWDERS ON VELOCITIES OF ELASTIC WAVES PROPAGATION IN REACTION-SINTERED SiC-Cr₃C₂ COMPOSITES

Using the technology of reactive sintering of powders, composite ceramic materials based on silicon carbide of two modifications with an average particle size of 70 nm and 28 μm were obtained, containing in the charge from 3 to 10% (wt.) of Cr₃C₂ powder particles with an average particle size of ~0.2 μm. The influence of the Cr₃C₂ content and the size of silicon carbide particles on the regularities of change in the propagation velocities of longitudinal and transverse elastic waves, disturbed by pulse acoustic techniques, were studied.

Key words: reaction sintering, silicon carbide, chromium carbide, elastic waves.

Вступ. Карбід кремнію (SiC) вважається винятково перспективним конструктивним керамічним матеріалом внаслідок своїх непересічних властивостей, до яких належать низька густина (3100 кг/м³), високі твердість (2800 кг/мм²), теплопровідність (120 Вт/м К), стійкість до окиснення, та міцність (550 МПа) [1]. Як α-SiC, так і β-SiC можуть бути ущільнені практично до теоретичної густини завдяки додаванню модифікаторів і за умови надлишку карбону. Проте кераміка на основі SiC має невелику в'язкість руйнування, що обмежує її застосування у виробках, які в процесі експлуатації піддаються динамічним навантаженням. Покращення механічних характеристик карбіду кремнію можна досягти введенням до його структури частинок дисперсної твердої фази [2]. Огляд літератури засвідчив, що була проведена ціла низка досліджень, спрямованих на покращення ущільнення та підвищення механічних характеристик SiC шляхом додавання оксидів, боридів, нітридів та карбідів, але дослідження присвячені вивченню впливу Cr₃C₂ вкрай обмежені [2].

Мета роботи. Робота була присвячена дослідженню швидкості поширення пружних хвиль в композитах, що утворювались в результаті реакційного спікання порошку карбіду кремнію, який характеризується зменшеним параметром ґратки ($a = 0,43528$ нм), зумовленим наявністю в структурі розчинених атомів карбону [3, 4], і порошку Cr₃C₂ в залежності від розміру частинок порошку SiC і вмісту частинок Cr₃C₂ в початковій шихті.

Матеріали і методи досліджень

Композити виготовляли за технологією реакційного спікання, детально описаного в роботі [5]. Досліджували п'яти груп зразків карбіду кремнію і композитів на його основі, які відрізнялись розмірами порошків SiC: близько 70 нм і 28 мкм. Вихідними порошками були нанорозмірний твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію [5], карбід кремнію з середніми розмірами частинок 28 мкм (Запорізький абразивний завод, ТУ У 26.8-00222226-016:2006), вуглець (ГК-1, ГОСТ 4404–78) і карбід хрому. Середній розмір частинок Cr₃C₂ обох партій був однаковим і становив 0,2 мкм. Вміст частинок Cr₃C₂ змінювали від 3 до 10% (мас.). Питома поверхня нанорозмірного порошку SiC становила 18–25 м²/г, що відповідає середньому розміру частинок 50...80 нм. Карбід хрому синтезували в індукційній печі в атмосфері аргону за температури 1773°К з порошків оксиду хрому (Cr₂O₃) і терморозширеного графіту (ТЕГ) [6]. Зразки одержували реакційним спіканням шляхом

© О.В. Талько, А.М. Колесников, А.М. Висоцький, Н.Д. Ткачук, М.О. Пінчук,
О.В. Вдовиченко, М.П. Гадзира

просочення кремнієм (КР-0, ГОСТ 2169–69) в індукційній печі в атмосфері аргону за температури 2273°К.

Ультразвукові вимірювання здійснювали за кімнатної температури. Зразки для досліджень мали форму прямокутних паралелепіпедів з шліфованими плоскопаралельними гранями, лінійні розміри яких були в діапазонах: $l = (4,5 \dots 5,3) \cdot 10^{-2}$ м, $b = (3,0 \dots 3,3) \cdot 10^{-2}$ м і $h = (0,9 \dots 1,5) \cdot 10^{-2}$ м. Лінійні розміри зразків були виміряні за допомогою цифрового мікрометра з одиницею молодшого розряду 10^{-6} м, густину ρ одержаних композитів визначали методом гідростатичного зважування з використанням аналітичних ваг і дистильованої води як імерсійного середовища.

Вимірювання швидкості поширення пружних хвиль проводили за методикою наскрізного проходження ультразвукового імпульсу. Для цього пару акустичних перетворювачів поздовжньої або зсувної хвилі резонансного типу з центральною частотою 5 МГц вводили в акустичний контакт з протилежними гранями зразка. Один з перетворювачів працював як випромінювач, а протилежний – як приймач. Зондування проводили прямокутними імпульсами ударного збурення тривалістю 3 мкс і періодом 1 мс. Відповідний випромінювач збурював в матеріалі зразка поздовжню або поперечну ультразвукову хвилю, а приймач - трансформував акустичний сигнал, що пройшов крізь зразок в електричний, який після підсилення надходив для візуалізації на осцилограф. Інтервал часу Δt між моментами випромінювання та реєстрації ультразвукового імпульсу вимірювали з точністю 1 нс.

Вимірювання проводили в напрямку (розмір h) та в площині (розмір b) прикладання тиску в процесі виготовлення. Швидкості поширення поздовжньої V_l та поперечної V_t хвиль розраховували за виміряним часом проходження відповідним імпульсом шляху b чи h . Наведені далі дані є результатом осереднення не менш ніж 4 незалежних вимірювань на точку.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати, наведені на Рис.1 свідчать, що зі збільшенням масового вмісту Cr_3C_2 в шихті до 10% розсіювання густини відносно середнього значення 2940 кг/м^3 не перевищує $\pm 3,5\%$. Це загалом узгоджується з результатами роботи [5], в якій показано, що хоча до складу композитів, утворених внаслідок реакційного спікання порошку Cr_3C_2 і порошку SiC з середнім розміром частинок 70 нм, входить в основному наноструктурний карбід кремнію кубічної структури (84,6% для SiC-5% Cr_3C_2), а до складу композитів, модифікованих частинками Cr_3C_2 розміру 28 мкм – вторинний карбід кремнію гексагональної структури (93% для SiC-5% Cr_3C_2), густина цих модифікацій карбиду кремнію практично не відрізняється. Той факт, що до складу композита з підвищеним вмістом модифікатора і розміром частинок Cr_3C_2 28 мкм крім вільного кремнію і двох модифікацій (кубічної та гексагональної) SiC можуть входити одиниці відсотків твердого розчину кремнію в карбіді хрому $(\text{Cr},\text{Si})_7\text{C}_3$ [5], на густину одержаних зразків, як і очікувалось, не вплинув.

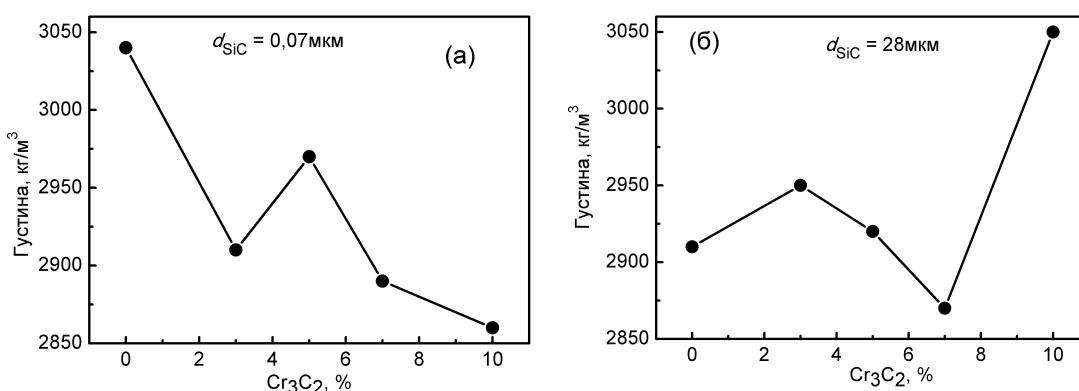


Рис 1. Густина зразків композитів SiC-Cr₃C₂ з початковим середнім розміром частинок SiC: (а) 0,07 мкм та (б) 28 мкм в залежності від масового вмісту в шихті Cr₃C₂

Натомість результати, наведені на Рис.2, засвідчили відмінність тенденцій зміни швидкостей поширення пружних хвиль обох типів у композитах, синтезованих на основі різних порошків SiC.

Для композитів, виготовлених з порошків SiC середнім розміром 28 мкм, швидкість поширення поздовжньої пружної хвилі в напрямку пресування V_{lh} практично збігається з такою в

площині пресування V_{lb} і значення цих швидкостей мають слабку тенденцію до зменшення із збільшенням вмісту модифікатора Cr_3C_2 в початковій шихті (Рис.2, б). Однак, у матеріалі SiC-5%(мас.) Cr_3C_2 спостерігається незначний локальний максимум як V_{lh} так і V_{lb} . На графіку залежностей швидкостей поширення зсувних хвиль V_{th} і V_{tb} у цьому матеріалі від вмісту Cr_3C_2 у початковій шихті теж спостерігається локальний максимум для 5% Cr_3C_2 (Рис2,г), однак для матеріалів з вмістом 3...7% Cr_3C_2 відзначається суттєва анізотропія V_t – швидкість V_{th} у напрямку пресування перевищує швидкість V_{tb} у перпендикулярному напрямку більш як на 5%, що явно перевищує похибку визначення.

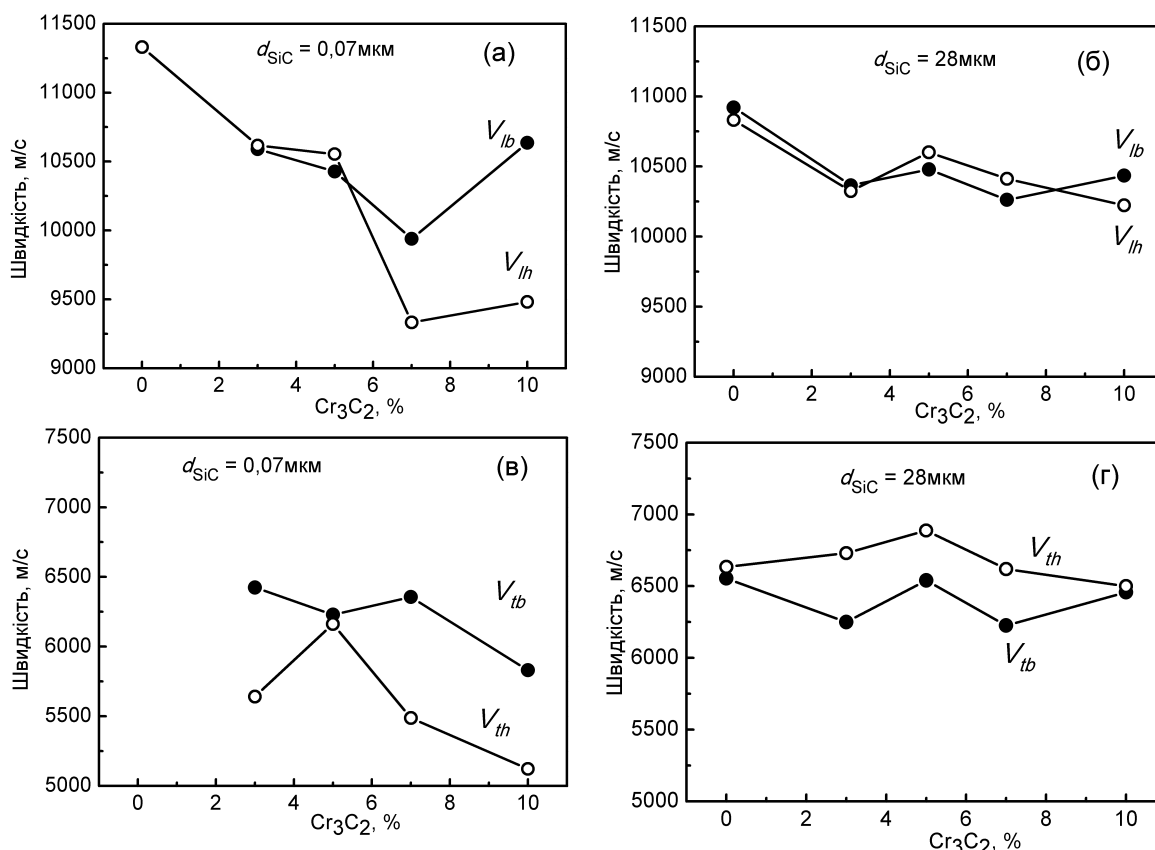


Рис.2. Залежності швидкостей поздовжньої (а, б) і поперечної (в, г) пружних хвиль в композитах SiC- Cr_3C_2 з початковим розміром частинок SiC 0,07 мкм (а, в) та 28 мкм (б, г) від масового вмісту в шихті модифікатора Cr_3C_2

Для композитів, виготовлених з порошків SiC середнім розміром 70 нм, загальне зменшення швидкостей поширення пружних хвиль обох типів із збільшенням вмісту в шихті Cr_3C_2 є більш вираженим і сягає 18 % для поздовжніх (з локальним мінімумом у композиту з 7% Cr_3C_2) і до 23 % для зсувних хвиль. Анізотропія швидкостей поширення пружних хвиль в матеріалах, що містять більш як 5 % Cr_3C_2 також є суттєво більшою, але на відміну від композитів, виготовлених з використанням порошків SiC середнім розміром 28 мкм, така анізотропія швидкостей відзначається як у поздовжніх, так і у зсувних хвиль. Проте головною відмінністю є те, що у композитів з порошків SiC середнім розміром 70 нм швидкості як V_{lh} так і V_{th} в напрямку пресування менші за такі в площині прикладання тиску (V_{lb} та V_{tb}).

Анізотропію властивостей пружності (незначну у монофазних керамічних матеріалів і більш суттєву у композитів), викликану особливостями технологічного процесу консолідації спостерігали і раніше [7, 8]. Зміну знаку параметру анізотропії

$$A = 1 - \frac{V_{lh}}{V_{lb}}$$

(інверсію анізотропії) внаслідок зміни температури спікання, а отже зміни стану меж між елементами структури порошкового титану досліджували, зокрема, автори роботи [9]. Для досліджуваних в даній роботі матеріалів як саме явище анізотропії, так і її інверсія теж, ймовірно,

пов'язане з станом меж між фазами. Ймовірно, особливості формування стану цих меж, як і кінцевий фазовий склад загалом, пов'язані з енергією поверхні частинок SiC, а також початковим розподілом частинок модифікатора Cr₃C₂ по об'єму шихти. Наведені в роботі [5] результати дослідження мікроструктури підтверджують, композит SiC-5%Cr₃C₂, виготовлений з частинок SiC середнім розміром 70 нм, містить істотно менше областей, що містять хром, ніж такий самий композит, виготовлений з частинок SiC розміром 28 мкм.

В роботі [8] також спостерігали локальний максимум модулів Юнга та зсуву у реакційно спечених наноструктурних композитів SiC-TiC в діапазоні 4...5% (мас.) вмісту модифікатора TiC. Ймовірною причиною зміни характеристик пружності композитів можуть бути залишкові напруження між фазами, що утворюються в процесі виготовлення і можуть викликати внутрішні пошкодження структури.

Висновки

Методом реакційного спікання було одержано композити на основі частинок SiC середнім розміром 0,07 мкм та 28 мкм, що містили в шихті від 0 до 10%(мас.) карбиду хрому. Встановлено, що середня густина усіх композитів становить близько 2950 кг/м з деякою тенденцією до зменшення зі збільшенням вмісту Cr₃C₂.

Швидкості поширення поздовжньої та зсувної пружних хвиль в композитах залежать від характеристик вихідного порошку SiC: для композитів, виготовлених з частинок SiC розміром 28 мкм, збільшення вмісту Cr₃C₂ має наслідком лише незначне зменшення цих швидкостей, натомість для композитів з частинок SiC розміром 0,07 мкм зменшення швидкостей поширення пружних хвиль зі збільшенням вмісту карбиду хрому сягає 20% і більше.

Список використаних джерел:

1. Khodaei M., Yaghoobzadeh O., Alhosseini S. H. N., Esmaeeli S., Mousavi S. R. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2215-2231. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.042
2. Oguntuyi S.D., Nyembwe K., Shongwe M.B., Johnson O.T., Adewumi J.R., Malatji N., Olubambi P.A. Improvement on the fabrication of SiC materials: Processing, reinforcing phase, fabricating routed - A review, *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 6 (2023) 225-237. doi: 10.1016/j.ijlmm.2022.10.005
3. Gadzira M., Gnesin G., Mykhaylyk O., Britun V., Andreyev O. Solid solution of carbon in β-SiC, *Mater. Lett.* 35 (1998) 277-282. doi:10.1016/S0167-577X(97)00263-2
4. Gadzyra N.F., Gnesin G.G., Mykhaylyk A.A. Mechanism for the formation of a solid solution of carbon in silicon carbide. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 40 (2001) 519-525. doi: 10.1023/A:1014352009750.
5. Пінчук М.О., Гадзира М.П. Дослідження мікроструктури реакційно спеченого карбиду кремнію, модифікованого карбідом хрому. *Порошкова металургія*, № 11/12, (2019) 57-62. doi: 10.1007/s11106-020-00123-у
6. Пінчук М.О., Гадзира М.П., Гнилиця І.Д. Особливості синтезу карбиду хрому з використанням різних форм вуглецю, *Порошкова металургія*, №9-10 (2017) 34 – 39. doi:10.1007/s11106-018-9923-у
7. Zhu X., Sakka Y. Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 033001. doi:10.1088/1468-6996/9/3/033001
8. Вдовиченко О.В., Гадзира М.П., Колесников А.М., Ткачук Н.Д., Гнилиця І.Д. Динамічна пружність та електричний опір реакційно спеченої нанорозмірної кераміки SiC – TiC, *Успіхи матеріалознавства* 10/11 (2025) 30-36.
9. Вдовиченко О.В., Мосолаб О.О., Назаренко В.А. Оцінка дефектності пористого титану неруйнівними ультразвуковими методами, *Електронна мікроскопія та міцність матеріалів*, 16 (2009) 80 – 87.