

О.В. Вдовиченко¹, М.П. Гадзира¹, А.М. Колесников¹, Н.Д. Ткачук¹, І.Д. Гнилиця²

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України¹
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу²*

ДИНАМІЧНА ПРУЖНІСТЬ ТА ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР РЕАКЦІЙНО СПЕЧЕНОЇ НАНОРОЗМІРНОЇ КЕРАМІКИ SiC-TiC

За технологією реакційного спікання нанорозмірних порошків отримані композиційні матеріали на основі карбиду кремнію, що містили в шихті від 1 до 8% (мас.) частинок порошку карбиду титану. Досліджено вплив вмісту TiC на закономірності зміни питомого електричного опору та динамічних модулів пружності композитів, визначених за результатами акустичних вимірювань швидкостей поширення пружних хвиль різних типів імпульсним та резонансним методами.

Ключові слова: реакційне спікання, наноккомпозити, карбіди, пружність, електричний опір.

O.V. Vdovychenko, M.Ph. Gadzyra, A.M. Kolesnykov, N.D. Tkachuk, I.D. Hnylytsia

DYNAMIC ELASTICITY AND ELECTRICAL RESISTIVITY OF REACTION-SINTERED NANOSIZED CERAMICS SiC-TiC

Using the technology of reactive sintering of nanosized powders, composite materials based on silicon carbide, containing in the charge from 1 to 8% (wt.) of titanium carbide powder particles were fabricated. The influence of the TiC content in the charge on the regularities of changes in the electrical resistivity and dynamic elastic moduli of composites, determined from the results of acoustic measurements of the propagation velocities of elastic waves of various types using pulsed and resonant methods, was investigated.

Key words: reaction sintering, nanocomposites, carbides, elasticity, electrical resistivity

Вступ. Карбід кремнію є одним з найбільш важливих керамічних матеріалів завдяки його високим теплопровідності, стійкості до окиснення і корозії, та низькому коефіцієнту термічного розширення. Модуль Юнга SiC за кімнатної температури сягає 460, а модуль зсуву – 200 ГПа [1]. Висока пружність у поєднанні зі стабільністю механічних властивостей SiC за температур до ~1600 К, дозволяє розглядати його як перспективний матеріал для виготовлення деталей, які експлуатуються в умовах високотемпературних термоциклічних навантажень [2, 3], а також в електронних приладах, які піддаються дії ударних циклічних навантажень. Це визначає необхідність вивчення комплексу електричних і механічних властивостей матеріалів на основі SiC.

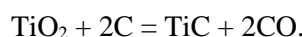
Відомо, що технічно чистий карбід кремнію демонструє високий електричний опір, який суттєво залежить від технології виготовлення, і який можна зменшити формуванням електропровідних фаз, додаючи карбіди, бориди та нітриди перехідних металів серед яких перспективним видається карбід титану [3]. Сам TiC, а також більшість силіцидів титану, що утворюються під час реакційного спікання, мають малий питомий електричний опір (порядку 10^{-7} Ом·м за температури 297 К) [4-6].

Для виготовлення композитів на основі SiC, модифікованих TiC, було запропоновано низку технологічних процесів. На відміну від високо вартісного гарячого пресування, спікання без прикладання тиску та спікання з утворенням рідкої фази забезпечують отримання відносно дешевих виробів на основі SiC, складної форми з високими механічними характеристиками [7].

Мета роботи. Метою цієї роботи є дослідження впливу вмісту TiC в шихті на характеристики пружності та електричний опір реакційно спечених матеріалів на основі нанорозмірних порошків твердого розчину карбону в карбіді кремнію, технологія виготовлення яких розроблена в ПІМ НАН України та описана в [8, 9].

Матеріали і методи досліджень

За вихідні були обрані нанорозмірні порошки твердого розчину карбону в карбіді кремнію та карбиду титану. Нанорозмірний порошок карбиду кремнію характеризується зменшеним параметром ґратки ($a = 0,43528$ нм), питома площа поверхні становить 18-25 м²/г, що відповідає середньому розміру частинки 70-100 нм [8]. Порошок карбиду титану синтезували в атмосфері аргону в індукційній печі за температури 1773 К з оксиду титану і термічно розширеного графіту відповідно до рівняння



Отже, вихідна шихта мала склад (SiC-TiC-C). Як зв'язку використовували фенолформальдегідну смолу. Були виготовлені зразки не модифікованого твердого розчину карбону в карбіді кремнію (далі позначаються як SiC), а також зразки які містили в шихті від 1 до 8 % (мас.) (через 1%) карбіду титану. Процес інфільтрації рідкої фази в пористу заготовку проводили в індукційній печі за температури 2273К. Внаслідок реакційного спікання були одержані зразки композитної кераміки SiC-Si (Ti, C), в яких карбід титану повністю прореагував з утворенням фаз SiC, Ti₃SiC₂, TiSi₂, Ti₅Si₃ у різній концентрації в залежності від вмісту складових і шихті.

Усі дослідження проводили за кімнатної температури з використанням шліфованих зразків у формі прямокутних паралелепіпедів довжиною близько $5,5 \cdot 10^{-2}$ м і поперечними розмірами близько $1 \cdot 10^{-2}$ м. Лінійні розміри зразків вимірювали за допомогою цифрового мікрометра з одиницею молодшого розряду 10^{-6} м, густину ρ одержаних композитів визначали методом гідростатичного зважування.

Електричні вимірювання проводили за допомогою цифрового мікроомметра UNI-T.UT620b.

Модулі пружності визначали двома методами: 1) імпульсним, за швидкостями поширення різних типів пружних хвиль, та 2) резонансним, за резонансними частотами коливань зразків. Перший метод реалізовувався таким чином. Протилежні грані зразка послідовно вводили в акустичний контакт з двома парами п'єзоелектричних перетворювачів поздовжньої або зсувної хвилі резонансного типу з центральною частотою 5 МГц. Як контактне середовище між зразком і перетворювачами застосовували дистильовану воду. На один з перетворювачів, який відіграв роль випромінювача, з генератора надходив електричний імпульс тривалістю 4 мкс і періодом 1 мс. Перетворювач збурював в матеріалі зразка поздовжню або поперечну ультразвукову хвилю. Перетворювач, розташований на протилежній грані зразка, трансформувал акустичний сигнал, що пройшов крізь зразок, знову 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.

Швидкість поширення поздовжньої V_l та поперечної V_t ультразвукових хвиль визначали як відношення шляху, на який поширювався імпульс відповідної хвилі, до часу його поширення. Модулі Юнга E , зсуву G та коефіцієнт Пуассона ν визначали з співвідношень теорії пружності за формулами

$$E = \frac{\rho \cdot V_l^2 (3V_l^2 - 4V_t^2)}{V_l^2 - V_t^2}; \quad (1)$$

$$G = \rho V_t^2; \quad (2)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2}, \quad (3)$$

де ρ – експериментально визначена густина матеріалу зразка.

Швидкості поширення V_l та V_t вимірювали вздовж коротких граней, щоб забезпечити умови формування відповідних хвиль в пружному середовищі. Розсіювання результатів ультразвукових вимірювань імпульсним методом не перевищувало 0,5%. Вимірювання проводили вздовж поперечних розмірів зразків. Результати одержували осередненням 4 незалежних вимірювань.

Другий, резонансний, метод, докладно описаний в роботі [10], реалізовували на обладнанні для резонансної ультразвукової спектроскопії у такий спосіб. Зразок розташовували між двома ширококутовими п'єзоелектричними перетворювачами обраними так, щоб нижні резонансні частоти зразка потрапляли в частотну смугу перетворювачів. У нашому випадку діапазон вимірюваних частот перетворювачів становив 20...200 кГц. Для того, щоб мінімізувати вплив накладених на зразок зв'язків на форми і частоти власних коливань, зразок встановлювали так, щоб в механічному контакті з перетворювачами були лише дві точки - кути, розташовані на найдовшій діагоналі. Для покращення акустичного контакту між поверхнями зразка і перетворювачів вводили контактну рідину. Електричний сигнал синусоїдальної форми надходив з цифрового генератора PCG10-8016 (Velleman) на один з акустичних перетворювачів, який через акустичний контакт збурював механічні коливання зразка в околі власної частоти зразка. Протилежний акустичний перетворювач трансформувал механічні коливання зразка в електричний сигнал, який після підсилення надходив на числовий осцилоскоп PCS500 (Velleman) і далі на комп'ютер для реєстрації і подальшого аналізу. Частоту сигналу збурення поступово змінювали і будували амплітудно-частотну характеристику (резонансний спектр) коливань зразка, за яким визначали його резонансні частоти. Модуль Юнга зразка в напрямку поздовжньої осі стрижня розраховували за виміряною

резонансною частотою першої моди поздовжніх коливань стрижневого зразка f_r , використовуючи формулу

$$E = 4 \cdot \rho \cdot l^2 \cdot f_r^2, \quad (4)$$

де ρ - як і раніше, густина матеріалу, а l – довжина зразка.

Амплітуди відносних максимальних циклічних деформації, що виникали в зразках під час вимірювань, мали порядок $10^{-8} \dots 10^{-6}$.

Результати досліджень та їх обговорення

Густина. Рис.1,а демонструє відсутність однозначної залежності ρ від вмісту TiC. Густина матеріалу з вихідного порошку твердого розчину карбону в карбіді кремнію становила 3050 кг/м^3 , густина композитів, модифікованих TiC відхилялась від середнього значення $\sim 3032 \text{ кг/м}^3$ в діапазоні $\Delta = \pm 1\%$. Ці значення дещо нижчі за відомі з літератури значення густини SiC α - та β -модифікацій $\rho = 3215 \text{ кг/м}^3$ [1], що може бути пов'язано з особливостями технології отримання та структури вихідних порошків.

Питомий електричний опір. Результати визначення електричних характеристик досліджуваних композитів, наведені на Рис.1,б, свідчать, що збільшення вмісту карбіду титану має наслідком зменшення питомого електричного опору ρ^* . Стрімке падіння ρ^* відбувається вже внаслідок додавання в шихту 1% (мас.) карбіду титану – від $55 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ у не модифікованого нанорозмірного твердого розчину карбону в карбіді титану до $49,4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ у матеріалу на основі SiC, модифікованого 1% (мас.) TiC. З подальшим зростанням концентрації TiC в шихті електричний опір продовжує зменшуватись, проте більш помірно - до $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ у матеріалу, що містив 8% TiC в шихті. Слід відзначити, що питомий електричний опір матеріалу, виготовленого з порошків твердого розчину карбону в карбіді титану з середнім розміром частинок порядку 100 мкм без модифікатора, становив близько $23 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Це може свідчити про значний вплив на електричний опір контактів між частинками.

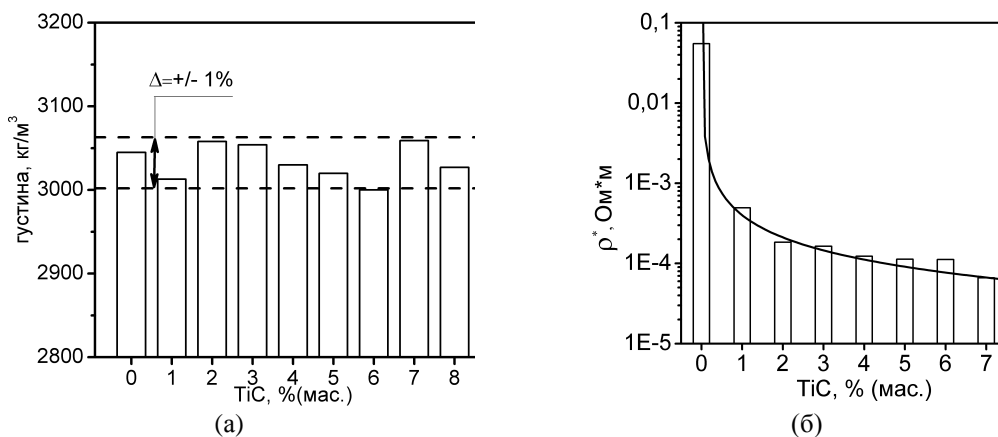


Рис.1 Залежності (а) - густини ρ та (б) - питомого електричного опору ρ^* матеріалів на основі SiC, модифікованих TiC від масового вмісту карбіду титану в шихті

З літератури відомо, що питомий електричний опір стехіометричних і нестехіометричних силіцидів титану за кімнатної температури може становити $1,4 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [11], а полікристалічного карбіду кремнію – між $3,5 \cdot 10^{-5}$ і $3 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ в залежності від хімічного складу модифікаторів і технологічного процесу [2], а отже одержані нами значення не суперечать відомим даним. Втім, фізичні механізми, які контролюють електричний опір досліджуваних реакційно спечених матеріалів на основі нанорозмірних порошків SiC та TiC вимагають окремого дослідження.

Модулі пружності. Результати визначення модулів Юнга E , зсуву G та коефіцієнту Пуассона ν композитів наведені на Рис.2.

Модулі пружності були розраховані за результатами імпульсних (Рис.2, а, б, г) та резонансних (в) акустичних вимірювань за формулами (1-3) та (4), відповідно. Було встановлено, що значення модуля Юнга, визначені обома методами, та модуля зсуву, визначеного імпульсним методом, мають однакову тенденцію зміни зі збільшенням вмісту карбіду титану, а саме мають максимум за концентрації TiC в шихті 4...5% (мас.).

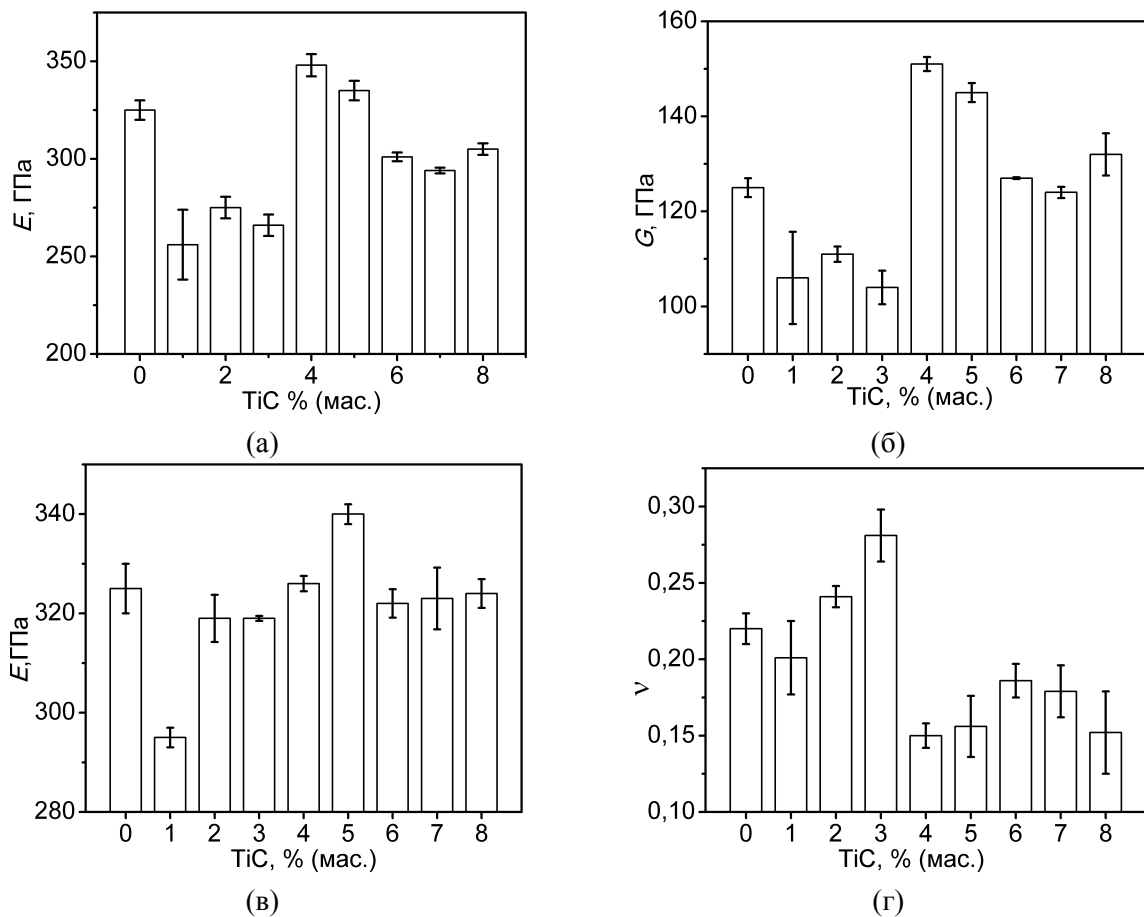


Рис.2. Залежності модуля Юнга E (а, в), модуля зсуву G (б) та коефіцієнта Пуассона (г) композитів в напрямку (а, б, г) та в площині (в) пресування від масового вмісту TiC в шихті

Зміна характеристик пружності є істотною і не може бути викликана простим статистичним розсіюванням результатів. Значення E та G , розраховані за результатами незалежних вимірювань швидкостей поширення акустичних хвиль трьох різних типів змінюються узгоджено. Різниця між абсолютними значеннями модуля Юнга E , одержаними різними методами (Рис.2 а і в), ймовірно, викликана тим, що модуль Юнга вимірювався в різних напрямках: імпульсним методом – в напрямку пресування, а резонансним – вздовж його довгої сторони, тобто в площині пресування, і може свідчити про анізотропію пружності композитів. Така анізотропія пружності вочевидь є наслідком анізотропії структури фаз композитів, яка зумовлена власне процесом просочування впродовж реакційного спікання, що суттєво впливає на орієнтацію кристалів.

Хід залежності коефіцієнта Пуассона відрізняється, а саме значення ν зростає із вмістом TiC від 0,20 у SiC-1%(мас.)TiC до 0,28 у SiC-3%(мас.)TiC, а далі стрімко падає до 0,15 (Рис.2, г).

Автори роботи [12] спостерігали схожу екстремальну залежність модуля Юнга композитів системи SiC-4,3%Al₂O₃-5,7%Y₂O₃-TiC, одержаних рідкофазним спіканням, від масового вмісту TiC. Значення модуля Юнга зростали від $E = 350$ ГПа у композита, що не містив TiC до максимального значення $E = 390$ ГПа у композита з SiC-4,3%Al₂O₃-5,7%Y₂O₃-5%TiC (скрізь наведено проценти за масою) і надалі зменшувалися. Автори вважали, що такий характер залежності обумовлений пористістю, яка була мінімальною (0,01) у композита, що містив 10%(мас.)TiC. Наші дослідження, однак, показали, що варіації густини (Рис.1, а) лише частково можуть пояснити зміну модулів пружності (Рис.2). Більш важливою ймовірною причиною зміни характеристик пружності композитів можуть бути залишкові напруження між фазами, що утворюються в процесі виготовлення і можуть викликати внутрішні пошкодження структури. Різниця числових значень модулів Юнга в різних напрямках свідчить про анізотропію структури композитів, що формується в процесі реакційного спікання.

Висновки

Методом реакційного спікання було одержано наноструктурні композити на основі SiC, що містили в шихті від 1 до 8%(мас.) карбіду титану. Встановлено, що густина усіх композитів становить близько 3000 кг/м³, що свідчить про деяке загальне зменшення відносної густини композитів зі збільшенням вмісту TiC.

Модифікація шихти вже 1% (мас.) TiC дозволила на два порядки зменшити питомий електричний опір одержаного матеріалу – від $55 \cdot 10^{-3}$ до $49,4 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. Подальше підвищення вмісту TiC в шихті до 8% (мас.) зменшило опір ще на порядок - до $5,8 \cdot 10^{-5}$ Ом·м.

Водночас, така модифікація дозволила дещо збільшити характеристики пружності одержаних нанорозмірних матеріалів. Динамічні модулі Юнга та зсуву, визначені імпульсним та резонансним акустичними методами, демонструють екстремум у матеріалів, які містять 4-5% (мас.) TiC у шихті. Причиною такого ходу залежностей характеристик пружності може бути утворення фаз з відмінними значеннями фізичних характеристик (густини, пружності, коефіцієнту термічного розширення тощо), які можуть спричинити виникнення внутрішніх напружень і навіть викликати утворення тріщин, які у свою чергу впливають на згадані характеристики.

Одержані результати відкривають напрямок для одержання нанорозмірних композитів на основі твердого розчину карбону в карбіді кремнію з покращеними експлуатаційними властивостями.

Список використаних джерел:

1. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / Под ред. И.Н. Францевича. К.: Наук. думка, (1982) 288 с.
2. Kim Y.-W., Kim Y.-H., Kim K. J. Electrical properties of liquid-phase sintered silicon carbide ceramics: a review. Crit. Rev. Solid States Mater. Sci. 45 (2020) 66-84. doi: 10.1080/10408436.2018.1532394
3. Kultayeva S., Kim Y.-W., Song I.-H. Effects of dopants on electrical, thermal, and mechanical properties of porous SiC ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 4006-4015. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.049.
4. Zheng J., Lu K. Electrically conductive and thermally stable SiC-TiC containing nanocomposites via flash pyrolysis. J. Am. Ceram. Soc. 104 (2021) 2460-2471. doi: 10.1111/JASE.17663.
5. Nava F., Mazzega E., Michelini M., Laborde O., Thomas O., Senateur J.P., Madar R. Analysis of the electrical resistivity of Ti, Mo, Ta, and W monocrystalline disilicides, J. Appl. Phys. 65 (1989) 1584-1590. doi: 10.1063/1.342949.
6. Barsoum M.W., Yo H.-I., Polushina I., Rud V.Y., Rud Y.V., El-Raghy T. Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , and Ti_3SiC_2 . Phys. Rev. B 62 (2000) 10194-10198. doi: 10.1103/PhysRevB.62.10194.
7. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V.D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite, Ceram. Int. 44 (2018) 14401-14407. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.050.
8. 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 No. 9–10 (2001) 519–525. doi: 10.1023/A:1014352009750.
9. Пінчук М.О., Гадзира М.П. Дослідження мікроструктури реакційно спеченого карбіду кремнію, модифікованого карбідом хрому. Порошкова металургія (2019) № 11/12 С. 57-62. doi: 10.1007/s11106-020-00123-y
10. Вдовиченко О.В. Вплив макродефектів структури оксиду алюмінію на нелінійність резонансних механічних коливань. Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. Вип. 21 (2012) Пр. Ін-та проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України С.89-100.
11. Nassiopoulos G., Tambouris D., Frangis N., Logothetidis S., Georga S., Krontiras Ch., Xanthopoulos N. Titanium disilicide on silicon by interdiffusion of titanium and amorphous silicon multilayers: transmission electron microscopy, spectroscopic ellipsometry and resistivity measurements. Thin Solid Films 247 (1994) 44-50. doi:10.1016/0040-6090(94)90474-X.
12. Khodaei M., Yaghobizadeh O., Safavi S.A., Ehsani N., Baharvandi H.R., Esmaeeli S. The effect of TiC additive with Al_2O_3 - Y_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of SiC matrix composites. Adv. Ceram. Progr. 6 (2020) 15 – 24. doi: 10.30501/acp.2020.109546.

Рецензент: Штерн Михайло Борисович, завідувач відділу, д.т.н., чл.-кор. НАН України, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України