

О.В. Вдовиченко<sup>1</sup>, М.П. Гадзира<sup>1</sup>, І.Д. Гнилиця<sup>2</sup>, А.М. Колесников<sup>1</sup>, О.В. Талько<sup>1</sup>,  
Н.Д. Ткачук<sup>1</sup>, А.М. Висоцький<sup>1</sup>

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України<sup>1</sup>  
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу<sup>2</sup>*

## УЛЬТРАЗВУКОВІ НЕРУЙНІВНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНО СПЕЧЕНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ, МОДИФІКОВАНОГО КАРБІДОМ ВОЛЬФРАМУ

*За технологією реакційного спікання порошків отримані керамічні матеріали на основі карбіду кремнію, що містили в шихті від 1 до 8% (мас.) частинок порошку карбіду вольфраму. Досліджено вплив вмісту карбіду вольфраму на закономірності зміни питомого електричного опору та характеристик пружності композитів, визначених за результатами ультразвукових вимірювань швидкостей поширення пружних хвиль різних типів імпульсними методами.*

*Ключові слова:* реакційне спікання, карбіди, ультразвуковий контроль, електричний опір.

O.V. Vdovychenko, M.P. Gadzyra, I.D. Hnylytsia, A.M. Kolesnykov, O.V. Talko,  
N.D. Tkachuk, A.M. Vysotskyu

## ULTRASONIC NON-DESTRUCTIVE STUDY OF REACTION-SINTERED SILICON CARBIDE MODIFIED WITH TUNGSTEN CARBIDE

*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 tungsten carbide powder particles were fabricated. The influence of the WC content in the charge on the regularities of changes in the electrical resistivity and elastic characteristics of composites, determined from the results of ultrasonic measurements of the propagation velocities of elastic waves of various types using pulse methods, was investigated.*

*Key words:* reaction sintering, carbides, ultrasonic testing, electrical resistivity

**Вступ.** Керамічні матеріали на основі карбіду кремнію (SiC) демонструють видатні властивості, такі як високі твердість, міцність та теплопровідність, стійкості до окиснення і корозії, низький коефіцієнт термічного розширення. Завдяки цьому застосовуються для виготовлення ущільнювачів, броньових пластин, підшипників, гільз циліндрів і форсунок двигунів, та напівпровідникових виробів, які в процесі експлуатації піддаються дії високих температур, ударних та циклічних навантажень [1, 2]. Втім, консолідація порошку чистого SiC є складним завданням внаслідок міцних ковалентних зв'язків та малих коефіцієнтів дифузії атомів і тому вимагає температури спікання понад 2773 К і тиску 50 МПа. Зниження температури спікання SiC в твердій фазі можна домогтися додаванням вуглецю та інших хімічних сполук, але отримані керамічні вироби мають низьку тріщиностійкість [3]. Іншим способом зменшення температури консолідації є реакційне спікання з утворенням багатофазного композитного матеріалу [2, 4]. Зокрема, таким способом одержують композити системи SiC-WC, функціональні властивості яких можна регулювати зміною вмісту вихідних компонентів [3, 5, 6]. Проте, внаслідок різного коефіцієнта термічного розширення різних фаз, в процесі виготовлення виникають залишкові напруження, які можуть призвести до утворення тріщин, а отже до погіршення механічних характеристик і навіть втрати цілісності.

**Мета роботи.** Метою цієї роботи є дослідження неруйнівними ультразвуковими (УЗ) методами впливу зміни вмісту WC в шихті до 8% (мас.) на можливе утворення дефектів в реакційно спечених електропровідних матеріалах на основі нанорозмірних порошків твердого розчину карбону в карбіді кремнію, технологія виготовлення яких розроблена в ІІМ НАН України та описана в [7, 8].

### Матеріали і методи досліджень

Формування зразків проводили з зеленого карбіду кремнію фракції 30-40 мкм з додаванням 12% електродного графіту фракції 20-30 мкм та нанопорошку WC з питомою поверхнею  $\sim 4$  м<sup>2</sup>/г у кількості від 1% до 8% (мас.) з кроком 1%. Як пластифікатор був використаний 10% розчин порошку бакеліту в етиловому спирті у кількості 3-4 % (мас.). Змішування кожного складу відбувалось у кульовому млині з розмольними тілами з твердого сплаву впродовж близько 1 год. Пресування

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

зразків проводилося на гідравлічному пресі при питомому тиску 200 кг/см<sup>2</sup>, далі сформовані зразки сушили на повітрі за температури ~ 453 К впродовж 5-6 год. Реакційне спікання сформованих зразків проводили в індукційній печі у вакуумі за температури 2273-2373 К протягом 30 хв., швидкість нагрівання становила ~50 К/хв. Відношення маси вільного кремнію до маси зразків становило 1:1. Внаслідок реакційного спікання були одержані зразки композитної кераміки SiC-Si (W, C), в яких карбід вольфраму повністю прореагував з силіцидів вольфраму у різній концентрації в залежності від вмісту складових в шихті.

Дослідження проводили за кімнатної температури на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів з поперечними розмірами 8 ... 16 мм після шліфування. Лінійні розміри зразків вимірювали за допомогою мікрометра з одиницею молодшого розряду 0,01 мм, густину  $\rho$  одержаних композитів визначали методом гідростатичного зважування.

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

Характеристики пружності визначали методом наскрізного проходження ультразвукового імпульсу за швидкостями поширення поздовжньої та поперечної (зсувної) пружних хвиль. 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 у випадку поздовжньої хвилі або мінеральну оливу у випадку зсувної хвилі. На один з перетворювачів (випромінювач) з генератора надходив електричний імпульс прямокутної форми тривалістю 4 мкс і періодом 1 мс і перетворювач збуджував 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  $\Delta t$  між моментами випромінювання та реєстрації ультразвукового імпульсу вимірювали за допомогою вимірювача інтервалів з точністю 1 нс, враховуючи час проходження сигналу по вимірювальному тракту без зразка.

Швидкість поширення поздовжньої  $V_l$  та поперечної  $V_t$  ультразвукових хвиль визначали як відношення шляху  $h$ , на який в зразку поширювався імпульс відповідної хвилі, до часу його поширення  $\Delta t$ . Модулі Юнга  $E$ , зсуву  $G$  та коефіцієнт Пуассона  $\nu$  визначали з відомих співвідношень теорії пружності

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

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

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

де  $\rho$  – експериментально визначена густина матеріалу зразка.

Швидкості поширення  $V_l$  та  $V_t$  вимірювали вздовж обох коротких граней (в напрямку пресування та в поперек цього напрямку), щоб забезпечити умови формування відповідних хвиль в пружному середовищі. Похибка ультразвукових вимірювань імпульсним методом не перевищувало 0,5%. Оскільки не було виявлено закономірної різниці між результатами вимірювань у різних напрямках, наведені далі результати одержували осередненням від 4 до 10 незалежних вимірювань часу проходження хвилі кожного типу як в напрямку, так і в площині пресування.

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.** Результати, наведені на рис.1,а вказують на відсутність однозначної залежності густини зразків після реакції  $\rho$  від вмісту WC. Густина матеріалу з вихідного порошку твердого розчину карбону в карбіді кремнію становила 3050 кг/м<sup>3</sup>, що дещо менше ніж відомі з літератури значення густини SiC  $\alpha$ - та  $\beta$ -модифікацій  $\rho = 3210-3215$  кг/м<sup>3</sup> [9], що пов'язано з особливостями технології отримання та структури вихідних порошків. Додавання в шихту 1 – 3% (мас.) карбиду

вольфраму мало наслідком зменшення густини одержаних композитів до 2970 кг/м<sup>3</sup>, а подальше збільшення вмісту WC до 8% (мас.) викликало поступове зростання густини до 3110-3120 кг/м<sup>3</sup>. Так в цілому незначне збільшення  $\rho$  пов'язано з великою густиною сполук вольфраму. Так, густина силіциду вольфраму WSi<sub>2</sub> становить близько 9250 кг/м<sup>3</sup>, а карбідів WC та W<sub>2</sub>C – 15500 та 17200 кг/м<sup>3</sup>, відповідно [9].

**Питомий електричний опір.** Результати визначення електричних характеристик досліджуваних композитів, наведені на Рис.1,б, свідчать, що збільшення вмісту карбіду вольфраму в шихті має наслідком зменшення питомого електричного опору  $\rho^*$ . Вже після додавання в шихту 1% (мас.) карбіду вольфраму відбувається стрімке падіння  $\rho^*$  одержаного матеріалу від  $55 \cdot 10^{-3}$  Ом·м у не модифікованого нанорозмірного твердого розчину карбону в SiC до  $21,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м у матеріалу, модифікованого 1%(мас.) WC. Це більш як вдвічі менше, ніж у дослідженого авторами цієї статті матеріалу на основі SiC, модифікованого 1%(мас.) TiC, який становив  $49,4 \cdot 10^{-5}$  Ом·м [10]. Зі зростанням концентрації WC в шихті від до 2% (мас.) електричний опір зменшується до  $15 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, а подальше збільшення вмісту WC має наслідком зростання  $\rho^*$  з максимумом за 5%(мас.) W і наступне його падіння до  $\rho^*=11,1 \cdot 10^{-5}$  Ом·м у матеріалу з 8%(мас.) WC.

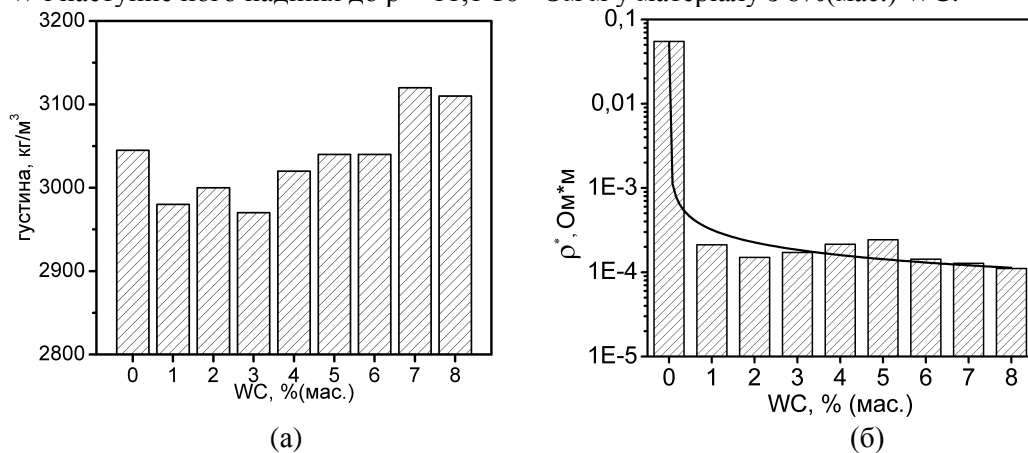


Рис.1. Залежності (а) - густини  $\rho$  та (б) - питомого електричного опору  $\rho^*$  матеріалів на основі SiC, модифікованих WC від масового вмісту карбіду вольфраму в шихті

З літератури відомо, що у порівнянні з іншими карбідами, стехіометричний карбід вольфраму має низькі значення питомого електричного опору, який за кімнатної температури становить  $\rho^*_{WC} = 2,2 \cdot 10^{-7}$  Ом·м [11], а  $\rho^*$  полікристалічного карбіду кремнію лежить між  $3,5 \cdot 10^{-5}$  і  $3 \cdot 10^{11}$  Ом·м в залежності від хімічного складу модифікаторів і технологічного процесу [2]. Отже, встановлені нами залежності загалом підтверджуються відомими даним. Втім, фізичні механізми, які контролюють електричний опір реакційно спечених матеріалів на основі нанорозмірних порошків SiC та WC вимагають окремого дослідження.

**Результати ультразвукових досліджень.**

**Швидкість поширення УЗ хвиль.** Результати, наведені на рис.2 свідчать, що додавання в шихту 1% (мас.) карбіду вольфраму викликає суттєве зменшення швидкостей як поздовжньої, так і зсувної пружних хвиль – більш як на 6% до 10574 м/с, та більш як на 8% до 5875 м/с, відповідно. Тенденції подальшої зміни обох швидкостей зі збільшенням вмісту WC загалом збігаються – спостерігається мінімум швидкостей УЗ хвиль в матеріалі SiC-4%WC ( $V_l = 10268$  м/с та  $V_t = 5680$  м/с) з подальшим деяким збільшенням їхніх значень. Досить істотне розсіювання результатів експериментальних вимірювань пов'язане, ймовірно, з анізотропією пружності матеріалів в напрямку і перпендикулярно до осі прикладання зусилля пресування. Подібна анізотропія спостерігалась нами у матеріалів, модифікованих карбідом хрому [12]. Питання формування анізотропії властивостей у керамічних, зокрема, композитних матеріалів в процесі реакційного спікання вимагає окремого докладного дослідження.

**Модулі пружності.** Результати визначення модулів Юнга  $E$ , зсуву  $G$  та коефіцієнта Пуассона  $\nu$  композитів за результатами імпульсних ультразвукових вимірювань за формулами (1-3) наведені на рис.3.

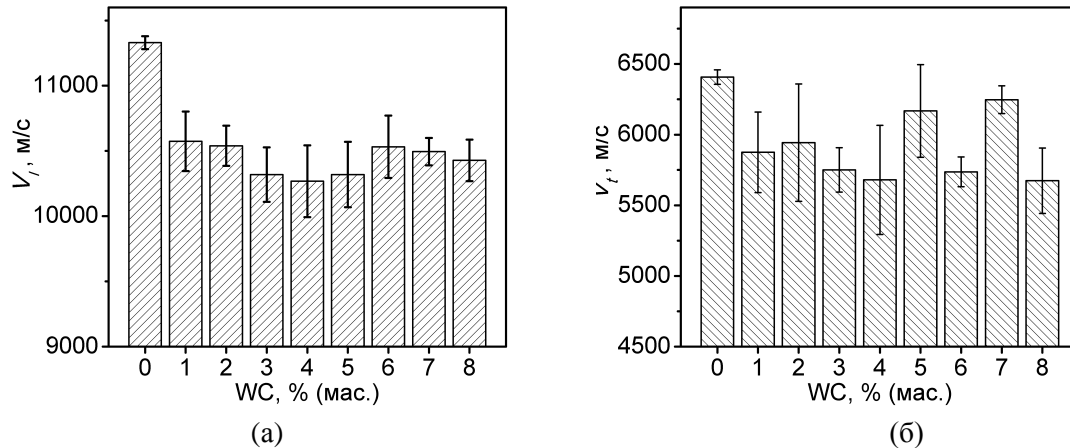


Рис.2. Залежності швидкостей поширення (а) – поздовжньої  $V_1$  та (б) - поперечної  $V_t$  ультразвукових хвиль від масового вмісту карбіду вольфраму в шихті

Було встановлено, що значення модуля Юнга та модуля зсуву мають однакову тенденцію зміни зі збільшенням вмісту карбіду вольфраму, а саме: 1) суттєво зменшуються внаслідок додавання 1% (мас.) модифікатора; 2) мають мінімум за концентрації WC в шихті 4% (мас.) (Рис.3, а, б). Звертає на себе увагу той факт, що зміна коефіцієнта Пуассона протилежна: додавання 1% WC викликає збільшення  $\nu$  з 0,22 у не модифікованого SiC до 0,27; 2) відносно більшим значенням модулів  $E$  та  $G$  відповідають відносно менші значення коефіцієнта Пуассона (Рис.3, в).

Автори роботи [13] спостерігали схожу екстремальну залежність модуля Юнга композитів системи SiC-4,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5,7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, одержаних рідкофазним спіканням, з максимумальним значенням  $E$  у композита з SiC-4,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5,7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%TiC (скрізь наведено проценти за масою). На думку авторів [13] такий характер залежності обумовлений пористістю. Однак, порівняння змін густини, питомого електричного опору та характеристик, що були визначені за допомогою ультразвукових вимірювань вказують, що найбільш ймовірною причиною зміни цих характеристик, зокрема характеристик пружності композитів, крім пористості можуть бути двовимірні дефекти (мікротріщини), що виникають внаслідок дії залишкових напружень між фазами, що утворюються в процесі реакційного спікання.

Загалом зменшення модулів пружності модифікованих композитів може бути пов'язане з утворенням силіцидів, оскільки карбіди вольфраму мають більш високі характеристики пружності, ніж SiC [9]. Зміни характеристик пружності є істотними і не можуть бути пояснені простим статистичним розсіюванням механічних характеристик, властивим керамічним матеріалам. Це, зокрема, підтверджується фактом узгодженої зміни значень  $E$ ,  $G$  та  $\nu$ , визначених за результатами незалежних вимірювань швидкостей поширення ультразвукових хвиль двох типів. Анізотропія пружності, що спостерігалась, вочевидь є наслідком анізотропії структури фаз композитів, яка зумовлена власне процесом просочування впродовж реакційного спікання, що суттєво впливає на орієнтацію кристалів.

Відзначений хід залежності коефіцієнта Пуассона дещо відрізняється від зміни коефіцієнта Пуассона, який автори спостерігали в композиті, одержаному реакційним спіканням твердого розчину карбону в карбіді кремнію з карбідом титану в якості модифікатора, де значення  $\nu$  падали при додаванні 1% TiC до 0,20, далі зростали до 0,28 у SiC-3%(мас.)TiC, і нарешті стрімко падали до 0,15 [10].

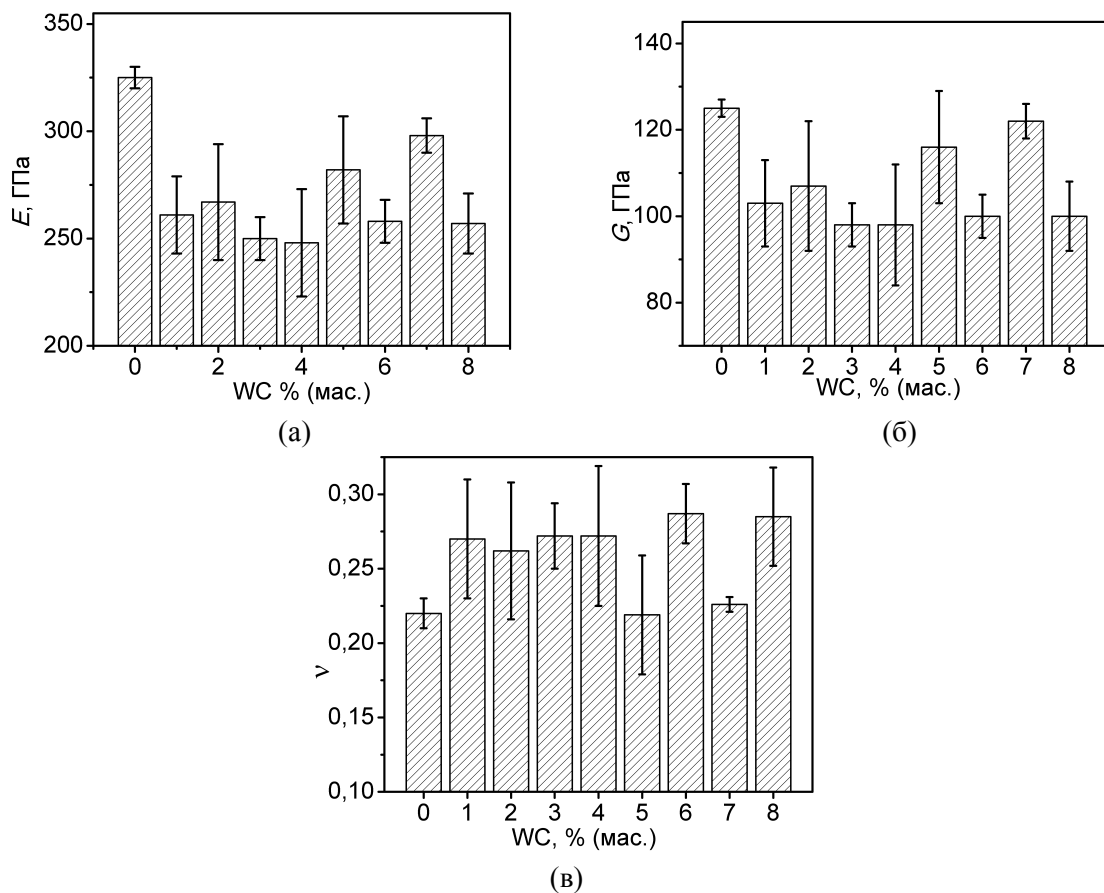


Рис.3. Залежності модуля Юнга  $E$  (а), модуля зсуву  $G$  (б) та коефіцієнта Пуассона  $\nu$  (в) композитів від масового вмісту WC в шихті

#### Висновки

1. Методом реакційного спікання було одержано наноструктурні композити на основі SiC, що містили в шихті від 1 до 8%(мас.) карбїду вольфраму. Встановлено, що густина одержаних композитів при додаванні в шихту 1-3% (мас.) WC дещо зменшується, а при подальшому збільшенні вмісту модифікатора зростає до 3120 кг/м<sup>3</sup>, що перевищує густину матеріала-основи, що свідчить про формування сполук вольфраму високої густини.

2. Додавання вже мінімальної кількості модифікатора стрімко знижає питомий електричний опір одержаного матеріалу до  $1,04 \cdot 10^{-4}$  Ом·м, а збільшення вмісту WC дозволило знизити цю характеристику до  $5,0 \cdot 10^{-5}$  Ом·м.

3. Модифікація дозволила зменшити характеристики пружності одержаних нанорозмірних матеріалів. Модулі Юнга та зсуву, визначені ультразвуковими методами, демонструють мінімум у матеріалів, які містять 4% (мас.) WC у шихті. Це може бути пов'язано з утворенням фаз з фізико-механічними властивостями, відмінними від матеріалу-основи, і ця різниця може викликати залишкові напруження і ініціювати утворення мікротріщин, які у свою чергу впливають на згадані характеристики.

4. Одержані результати відкривають напрямок одержання композитів на основі твердого розчину карбону в карбїді кремнію з покращеними експлуатаційними властивостями.

#### Список використаних джерел:

1. Anwar M.S., Lee H.J., Ha J.-H., Lee J., Song I.-H. Microstructure, electrical, thermal, and permeability properties of recrystallised SiC: Effects of sub-micron-sized SiC and sintering temperature. Ceram. Int. 51 (2025) 25138–25148. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.195

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. Chen Z., Gan Z., Huang S., Hu N., Li D. Effect of co-addition of tungsten carbide and cobalt on mechanical properties of SiC matrix composites. *Int. J. Refract. Met. H.* 134 (2026) 107485. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2025.107485
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 No. 9–10 (2001) 519–525. doi: 10.1023/A:1014352009750.
5. Sharma S.K., Kumar B.V.M., Zugelj B.B., Kalin M., Kim Y.-W. Room and high temperature reciprocated sliding wear behavior of SiC-WC composites. *Ceram. Int.* 43 (2017) 16827-16834. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.080.
6. Tan Z., Zhang M., Zhao S., Huang Y., Huang Z. Microstructure, mechanical and friction-wear properties of SiC-WC composite with Al and C as sintering aids. *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 3557-3568. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.009.
7. 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.
8. Пінчук М.О., Гадзира М.П. Дослідження мікроструктури реакційно спеченого карбїду кремнію, модифікованого карбїдом хрому. *Порошкова металургія* (2019) № 11/12 С. 57-62. doi: 10.1007/s11106-020-00123-y
9. 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.
10. 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. *Наукові нотатки. Міжвуз. зб. Луцького національного технічного університету* (2024) № 79-80, С.132-136. doi: 10.36910/775.24153966.2024.79.21
11. Williams W.S. Electrical properties of hard materials. *Int. J. Refract. Met. H.* 17 (1999) 21-26. doi: 10.1016/S0263-4368(99)00005-0.
12. Талько О.В., Колесников А.М., Висоцький А.М., Ткачук Н.Д., Пінчук М.О., Вдовиченко О.В., Гадзира М.П. Вплив характеристик вихідних порошків на швидкості поширення пружних хвиль в реакційно спечених композитах SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. *Наукові нотатки. Міжвуз. зб. Луцького національного технічного університету* (2024) № 79-80, С.119-122. doi:10.36910/775.24153966.2024.79.18
13. Khodaei, M., Yaghobizadeh, O., Safavi, S.A., Ehsani, N., Baharvandi, H.R., Esmaeeli, S. (2020) The effect of TiC additive with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and mechanical properties of SiC matrix composites. *Adv. Ceram. Progr. Vol.6*, pp. 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