

УДК 666.762.852

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-15-20

## Исследование процесса компактирования нано- и микропорошков карбида кремния в аппарате высокого давления

© 2015 г. **А.П. Гаршин, С.П. Богданов, В.А. Пономаренко**

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ)

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) (технический университет)

ООО «ВИРИАЛ», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 03.09.14 г., доработана 24.09.14 г., подписана в печать 18.12.14 г.

**Гаршин А.П.** – докт. техн. наук, проф., ст. науч. сотрудник кафедры математики и естественно-научных дисциплин СПбГПУ (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). E-mail: apgarshin@gmail.com.

**Богданов С.П.** – канд. техн. наук, доцент кафедры теоретических основ материаловедения СПбГТИ(ТУ) (119013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). E-mail: BogdanovSP@mail.ru.

**Пonomаренко В.А.** – канд. техн. наук, зам. главного технолога ООО «ВИРИАЛ» (194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 27).

Представлены результаты исследования процесса компактирования (спекания) в аппарате высокого давления модели ДО-138 нано- и микропорошков карбида кремния. Режимы компактирования для обоих видов материалов были одинаковы (давление 3,5–4,0 ГПа, температура 1600–1700 °С, время выдержки 10 с). Рассмотрено также влияние плакирования нано- и микропорошков SiC титаном и нитридом титана на свойства компактов (спеков), полученных при тех же режимах спекания. Установлено, что при компактировании нанопорошка карбида кремния получаемые спекы отличаются более высокими плотностью, твердостью и более низкой пористостью по сравнению с образцами из микродисперсного технического карбида кремния. Высокая активность титана по отношению к SiC позволяет химически связать зерна последнего за счет образования между ними промежуточных слоев из соединений титана. В результате образующаяся керамика обладает высокими плотностью, твердостью и износостойкостью. Износостойкость синтезированных композитов на основе нано-SiC в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала из микропорошка карбида кремния.

**Ключевые слова:** нанокарбид кремния, микропорошок, нанопорошок карбида кремния, компактирование, спекание, нанопокрывание, титан, нитрид титана.

The results of the investigation into compacting (sintering) in high-pressure apparatus of the DO-138 model of nanopowders and micropowders of silicon carbide are presented. Compacting modes for both types of materials were identical (pressure of 3.5–4.0 GPa, temperature of 1600–1700 °C, and holding time of 10 s). The influence of cladding the SiC nanopowders and micropowders with titanium and titanium nitride on the properties of compacts (cakes) fabricated in the same sintering modes is also considered. It is established that when compacting the silicon carbide nanopowder, the formed cakes differ by the higher density, hardness, and lower porosity compared with the samples of finely dispersed silicon carbide of technical grade. High activity of titanium with respect to SiC allows one to bond chemically the grains of the latter due to the formation of intermediate layers of titanium compounds between them. This is resulted in that the formed ceramics possesses high density, hardness, and wear resistance. Wear resistance of synthesized composites based on nano-SiC is higher by a factor of 4.5 than that one of polycrystalline material made of silicon carbide micropowder.

**Keywords:** silicon nanocarbide, micropowder, silicon carbide nanopowder, compaction, sintering, nanocoating, titanium, titanium nitride.

### Введение

Начало XXI в. ознаменовалось революционным развитием нанотехнологий и наноматериалов. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности — промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине. Анализ роста инвестиций, количества

публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет применение нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Также стремительно растет интерес к некоторым конструкционным

наноматериалам как за рубежом [1–5], так и в России [6–10].

В настоящее время получают нанопорошки таких соединений, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  и др., которые благодаря их особым свойствам можно активно использовать для совершенствования композиционных материалов конструкционного назначения, в том числе твердых сплавов и специальной оксидной, нитридной и карбидной керамики. Наличие у нанопорошков по сравнению с микропорошками новых уникальных свойств позволяет рассматривать перспективы их использования по двум аспектам: как для улучшения характеристик традиционных изделий, так и для поиска новых областей применения и новых технологий производства материалов

## Цель и объекты исследования

Настоящая работа посвящена изучению условий компактирования (спекаемости) нано- и микропорошков карбида кремния и исследованию некоторых свойств полученных образцов (плотность, микротвердость, пористость, износостойкость) с целью определения перспектив использования нового вида материала (нанокарбида кремния) для изготовления из него функциональной керамики.

В качестве объектов исследования использовались порошок нанокарбида кремния (политипный состав  $\alpha\text{-SiC} + \beta\text{-SiC}$ ;  $S_{\text{уд}} = 16500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;  $\text{Si}_{\text{своб}} - 0,92 \%$ ,  $\text{O}_2 - 2,23 \%$ ,  $\text{N}_2 - 1,05 \%$ ) [7–9] и микропорошок технического карбида кремния фракции М5, полученный на абразивном заводе по стандартной технологии [11].

## Методика исследования

Компактирование порошков проводили в аппарате высокого давления ДО-138 с использованием контейнеров из кальцита с графитовыми нагревателями. Режимы компактирования (спекания) варьировались: давление — от 3,0 до 7 ГПа, температура — от 1400 до 1700 °С, время — от 3 до 10 с [12–14]. На исходные образцы нано- и микропорошков карбида кремния были нанесены покрытия титана и нитрида титана методом йодного транспорта по методике, описанной в работе [15].

Плакированные микро- и нанопорошки были компактированы в тех же условиях и по тем же режимам, что и исходные (неплакированные). Из спеченных образцов шлифованием изготавливали цилиндрические пластины, на которых определялись следующие свойства:

- плотность оценивалась гидростатическим взвешиванием;
- микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981Н (ГОСТ 9450-76);
- пористость рассчитывалась по измеренной плотности и теоретической плотности монокристаллов карбида кремния, равной  $3,21 \text{ г/см}^3$ ;
- износостойкость определялась по массе материала, снятого с пластины при абразивном износе.

Для эксперимента использовался прибор 9В120, предназначенный для оценки абразивной способности микропорошков. Контртелом служила планшайба из корундовой керамики 22ХС. В качестве абразива служил микропорошок технического карбида кремния марки КЧ с зернистостью 40/28 мкм. Время испытания каждого образца составляло 15 мин (1125 оборотов планшайбы). Износостойкость рассчитывалась как убыль массы с единицы поверхности испытываемого образца за выбранный промежуток времени.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3. Для обработки полученных спектров использовалась программа Crystallographica Search-Match, для расшифровки полученных рентгенограмм — картотека ICDD PDF.

## Результаты исследования и дискуссия

На рис. 1 приведены структуры порошков нано-SiC. Видно, что исходный материал (рис. 1, а) представляет собой полидисперсную смесь из микрочастиц (монокристаллов) размером  $d = 3 \pm 6 \text{ мкм}$  и агрегатов 1–4 мкм, состоящих из частиц  $d < 100 \text{ нм}$ . Зерна порошков, плакированных титаном и его нитридом с содержанием металла в порошке 15 мас.%, показаны на рис. 1, б, в.

Термодинамический анализ с использованием программы «Thermain» показал, что во всем диапазоне исследованных температур в систе-

ме Si—C—Ti стабильными фазами являются TiC и TiSi<sub>2</sub>, что подтверждено результатами РФА на поверхности порошка, плакированного при  $t = 700$  °С титаном (рис. 2). Азотирование такого

материала при  $t = 900$  °С приводит к образованию пленки TiN (рис. 3).

Результаты компактирования различных материалов на основе SiC представлены в таблице. Как

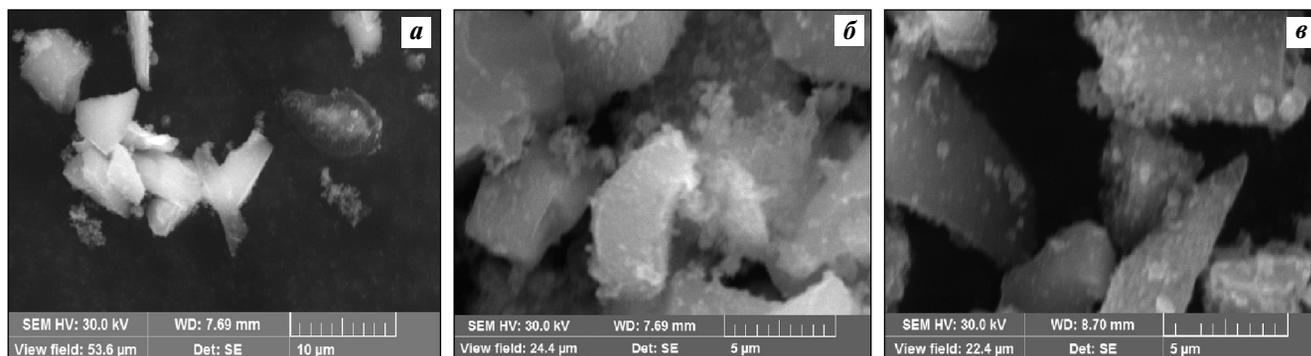


Рис. 1. Зерна исходного порошка nano-SiC (а), а также плакированного Ti (б) и TiN (в)  
Серые области – фаза SiC, черные – пустоты (поры, дефекты зерен, трещины в пластинах)

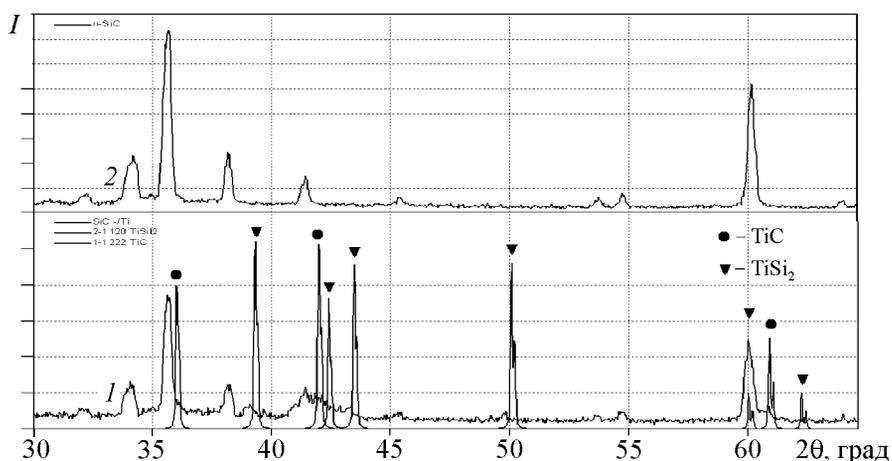


Рис. 2. Сравнение рентгеновских спектров порошков: nano-SiC, плакированного Ti (1), исходного nano-SiC (2) со стандартами (карточка ICDD PDF) TiSi<sub>2</sub> (карточка 2-1120), TiC (карточка 1-1222)

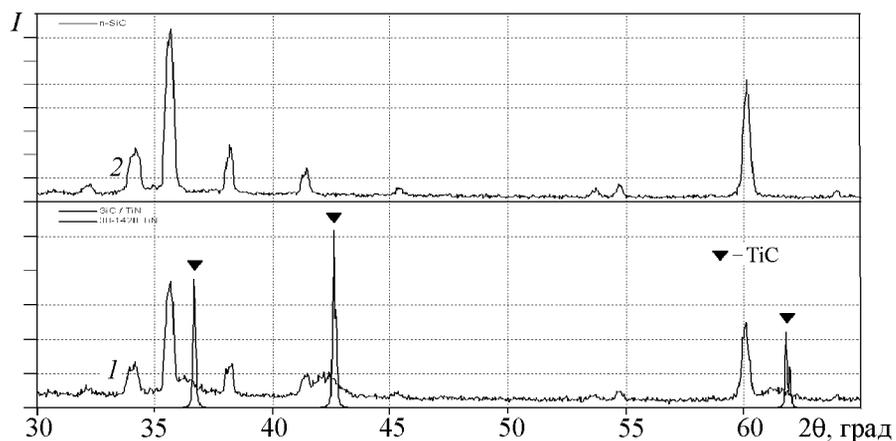


Рис. 3. Сравнение рентгеновских спектров порошков: nano-SiC, плакированного TiN (1), исходного nano-SiC (2) со стандартом TiN (карточка 38-1420)

## Режимы спекания и свойства спеченных образцов материалов на основе SiC

Вид материала		Режим спекания			Свойства спеков			
Тип SiC	Покрытие	$t$ , °C	$P$ , ГПа	$\tau$ , с	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, ГПа	Пористость, %	Износостойкость, г/см <sup>2</sup>
Микропорошок М5	Без покрытия	1600	3,5–4,0	10	3,14	5–7	2,2	0,060
	Ti	1600	3,5–4,0	10	3,40	8–12	–	0,035
	TiN	1600	3,5–4,0	10	3,38	10–18	–	0,025
Нанопорошок	Без покрытия	1600	3,0	10	3,17	10–13	1,2	–
	–	1600	3,5–4,0	10	3,10–3,21	11–14	0–4	0,045
	–	1700	6,0–8,0	10	2,70–3,01	7–14	9–16	–
	Ti	1600	3,5–4,0	10	3,42	9–12	–	0,013
	TiN	1600	3,5–4,0	10	3,49	17–20	–	0,014

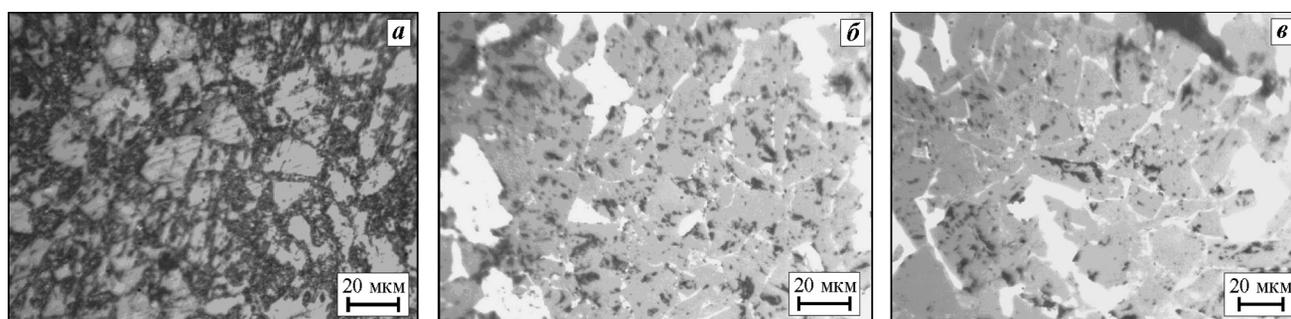


Рис. 4. Шлифы пластин из спеченного микропорошка SiC М5: исходного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в)

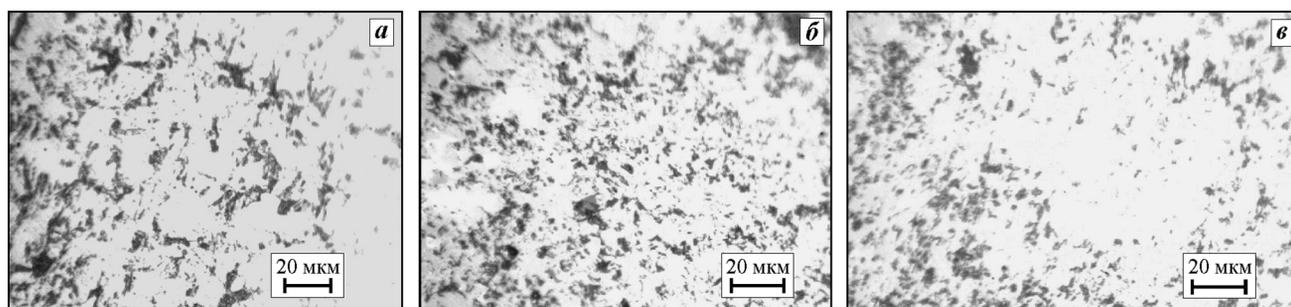


Рис. 5. Шлифы пластин из спеченного зерна nano-SiC: исходного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в)

видно из ее данных, а также из рис. 4, а, традиционный микропорошок карбида кремния М5 при спекании образует достаточно пористый компакт (спек). При шлифовке он легко разрушается, с поверхности выкрашиваются зерна SiC, что приводит к образованию поверхности с высокой шероховатостью. Получить хороший шлиф на таком материале оказалось весьма сложно. Он обладает низкими плотностью, твердостью и имеет самый большой износ при испытании на истирание.

В свою очередь, nano-SiC спекается в более плотное поликристаллическое тело (рис. 5, а). Его твердость почти в 2 раза, а износостойкость в 1,5 раза превосходят показатели пластины, спеченной из микропорошка М5. Использование различных режимов спекания показало (см. таблицу), что для достижения наилучших механических свойств требуется давление 3,5–4,0 ГПа. Однако дальнейшее его увеличение приводит к резкому повышению остаточных напряжений в

компактированных образцах и образованию в них трещин. В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных спеков при общем ухудшении механических характеристик.

Плакирование зерен карбида кремния соединениями титана позволяет получать компакты с наибольшей плотностью — до  $3,49 \text{ г/см}^2$ . Структуры компактов из порошка М5, плакированного Ti и TiN, практически не отличаются (см. рис. 4, б и в). Отдельные зерна SiC (серый тон на рисунках) связаны между собой титансодержащими фазами (белый фон) в виде тонких, не более 1,5 мкм, прослоек. Пористость (черный тон) этих образцов значительно меньше, чем у пластин из чистого SiC. В объеме спеков присутствуют области размером до 20—30 мкм из титановых соединений. Участки, содержащие фазу TiN, обладают максимальной твердостью — до 20 ГПа. Благодаря такой структуре абразивный износ пластин из плакированных порошков ниже, причем образцы с фазой TiN, как более твердые, имеют износ на 45 % меньше, чем пластины с фазами TiC и TiSi<sub>2</sub>.

Структуры пластин, спеченных из порошков нано-SiC, плакированных титаном и его нитридом, также схожи (см. рис. 5, б, в). При этом различить на шлифе зерна SiC и титановые фазы (они выглядят однородным светлым полем) не удается. Пластины имеют однородную мелкокристаллическую структуру. Абразивный износ у них в 3 раза ниже, чем у образцов из чистого нано-SiC, и в 2 раза ниже, чем у пластин из плакированного микропорошка М5.

Анализ полученных шлифов позволяет сделать вывод, что зерна карбида кремния, плакированного соединениями титана, в процессе сжатия при температуре 1600 °С более подвижны относительно друг друга, чем зерна без покрытия. Это позволяет достичь более плотной их укладки в материале. Положительный эффект в создание плотнейшей упаковки вносит и тот фактор, что исследуемый в работе порошок нано-SiC на самом деле имел полидисперсный состав.

Использованные для плакирования карбида кремния соединения титана сами являются твердыми тугоплавкими материалами. Высокая активность Ti по отношению к SiC позволяет химически связать зерна карбида за счет образования между ними промежуточных слоев из соединений

титана. В результате образующаяся керамика обладает высокими плотностью, твердостью и износостойкостью. У синтезированных композитов на основе нано-SiC последняя в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала на основе микропорошка SiC.

## Заключение

Проведено исследование процесса компактирования микро- и нанопорошков карбида кремния и влияния нанесенных на них покрытий из титана и его нитрида на процесс спекания и свойства получаемых компактов (спеков). Таким образом, получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе карбида кремния. Изучено влияние дисперсности исходного карбида кремния, а также плакирования порошков SiC титаном и нитридом титана на некоторые свойства получаемых спеков.

Установлено, что компактирование нанопорошка карбида кремния осуществляется при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом спеки отличаются более высокими плотностью, твердостью и более низкой пористостью по сравнению с образцами из микропорошков технического карбида кремния. Однако использование однофазных материалов для приготовления поликристаллических образцов не позволяет добиться хороших технических показателей. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе SiC является создание различных композиций.

Использованный в данной работе подход, связанный с предварительным, перед спеканием, плакированием порошков различными пленками титана и его соединений, позволяет достаточно равномерно распределить наполнитель между зернами основной фазы SiC. По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по возможному практическому применению полученных таким способом материалов.

*Авторы выражают глубокую благодарность создателям нанопорошка SiC докт. техн. наук Г.В. Галевскому и докт. техн. наук В.В. Рудневой за предоставленную возможность поработать с их материалом.*

## Литература

1. *Shaffer T.B.* Fine SiC Powders for High Performance Ceramics // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1985. № 6. P. 1289—1295.
2. *Knoch H., Hunold K.* Eigenschaften und Anwendungsbeispiele Nochoxidischer Sonderkeramischer Werkstoffe // *Keram. Z.* 1996. № 1. S. 25—28.
3. *Hausner H.* Oxidische und Nochoxidische Sinterpulver // *Techn. Mitt.* 1997. № 5. S. 208—209.
4. *Nasataka V.* Present State of Silicon Carbide Powder // *Ceram. Jap.* 1997. № 1. P. 46—51.
5. *Schwieb G., Nietfeld G.* Siliciumnitrid und Siliciumcarbid — Pulver für die Hochleistungskeramik // *Sprechsaal.* 1998. Bd. 31, № 3. S. 175.
6. *Руднева В.В.* Физико-химическая аттестация наноразмерного порошка карбида кремния // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2006. № 5. С. 20.
7. *Руднева В.В.* Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Новокузнецк: СибГИУ, 2009.
8. *Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К.* Исследование морфологии и размера частиц нанопорошков карбида кремния с использованием электронной микроскопии // *Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2009. № 3. С. 32.
9. *Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К.* Компактирование карбида кремния и композиций на его основе (анализ отечественного и зарубежного опыта) // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 2009. № 3. С. 56.
10. *Руднева В.В.* Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния. М.: Наука, 2007. Т. 3.
11. *Гаршин А.П., Федотова С.М.* Абразивные материалы и инструменты. Технология производства. СПб.: Изд-во СПбПУ, 2008.
12. Синтез сверхтвердых материалов. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / Отв. ред. Н.В. Новиков. Киев: Наук. думка, 1986.
13. *Шульженко А. А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А.* и др. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Под ред. Н. В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1989.
14. *Шульженко А. А., Божко А.Н., Соколов А.Н.* и др. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / Под ред. Н. В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1993.
15. *Богданов С.П.* Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37, № 2. С. 229.