

**А. Г. Довгаль\*, В. В. Варюхно, Л. Б. Приймак**

Национальный авиационный университет, г. Киев, Украина

\*kalibr201@ukr.net

**Влияние структурообразования композитов системы SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными активационными добавками на их прочность и твердость**

*Исследовано влияние состава и активационных добавок на структуру композита системы SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изучена плотность, пористость и морфологические особенности структуры. Исследованы такие физико-механические свойства полученных образцов, как прочность на изгиб, твердость. Установлены оптимальные значения этих характеристик относительно составов и технологических режимов получения.*

**Ключевые слова:** композит системы SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прочность, твердость, плотность, пористость.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время наиболее актуальной задачей современного материаловедения является синтез материалов и покрытий из недорогих компонентов – кислородосодержащих и бескислородных тугоплавких соединений с лучшими физико-механическими свойствами для машиностроения и авиационной промышленности. Исследования ученых разных стран мира свидетельствуют о недостаточном использовании новых веществ и композитов для различных целей. Невозможно оставить без внимания и экономическую эффективность научных исследований, которая способствовала возникновению и развитию целых направлений материаловедения, таких как “безвольфрамовые” или “безникелевые” композиционные материалы и покрытия, когда речь идет о массовом применении композита. Поэтому дальнейшее исследование возможности применения дешевых компонентов для композитов представляет большой интерес для научных исследований.

Одной из самых важных проблем является разработка и совершенствование технологий получения композиционных материалов для изделий, эксплуатируемых в условиях, когда они должны нести существенные статические и динамические нагрузки. В качестве основы таких материалов наибольший интерес представляют тугоплавкие соединения оксидов, карбидов и боридов, которые имеют высокую твердость, износостойкость и коррозионную стойкость. Из числа тугоплавких соединений, имеющих необходимые физико-химические свойства, перспективным является карбид кремния и оксид алюминия.

Карбид кремния имеет очень низкий ( $4,0 \cdot 10^{-6}$  К) коэффициент теплового расширения и в нем отсутствуют фазовые переходы, из-за которых может произойти разрушение монокристаллов. Это свойство играет очень важную роль в процессе получения изделий сложной конфигурации, например кольцевидной формы [1].

Существуют два основных направления получения карбидокремниевых материалов: первое характеризуется высокими температурами синтеза и сложносоставными средами для получения беспористых изделий из так называемого “самосвязанного” карбида кремния [2–4]; второе – применением связок различного состава, которые значительно снижают температуру получения материала на основе карбида кремния [5–7].

Однако даже для оптимальных концентраций связок эти материалы имели достаточно высокую (в некоторых случаях даже открытую) пористость – 15–20 %. В отдельных случаях применение активационных добавок и высокой температуры процесса синтеза приводят к неизбежной рекристаллизации и росту зерен карбида кремния, и, как следствие, к образованию фазовой неоднородности и увеличению концентрации дефектов в зернах [8]. Множество способов получения материалов на основе карбида кремния свидетельствует о широких возможностях различных методов порошковой металлургии, керамической технологии и химии высоких температур, при помощи которых возможен синтез разных структурных состояний, оптимизированных относительно определенных и чаще чрезвычайно жестких условий эксплуатации. Особое место занимают исследования прочностных характеристик карбидокремниевой керамики [9, 10]. В некоторых случаях, применяя высококачественные компоненты и особую технологию, удалось получить материал с прочностью на изгиб равной ~ 450 МПа, а трещиностойкостью –  $4,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [10].

Целью данной работы было исследование влияния режимов получения композита системы  $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$  на его структуру и прочностные характеристики, установление наиболее оптимальных технологических режимов синтеза.

### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Для получения шихты карбидокремниевой керамики с различными добавками оксида алюминия и оксида циркония использовали исходные порошки: карбид кремния марки 64С (ГОСТ 26 327–84) со средним размером 45–55 мкм, оксид алюминия гексагональной структуры (ТУ 6-09-03-350–73) с частицами со средним размером 45–50 мкм и оксид циркония моноклинной структуры С43 (ТУ 6-09-2486–77) с частицами размером 15–30 мкм.

Для формирования композиционных материалов из исходных порошков неотъемлемой операцией является их взаимное перемешивание и размол.

Для получения шихты керамики на основе  $\text{SiC}$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  порошковые компоненты в соответствующих пропорциях смешивали с одновременным измельчением в течение 5 ч в лабораторной планетарной мельнице Санд-1 в среде спирта. При этом частота вращения водила составляла 648 об/мин, частота вращения барабана – 1620 об/мин. Для получения шихты использовали барабаны объемом  $340 \text{ см}^3$  и стальные размольные тела из стали ШХ15 диаметром 10–15 мм. Соотношение массы шихты и массе шариков было 1:3. Удельная мощность размольного оборудования составляла 5 Вт/г. После размола шихту сушили и просеивали.

Гранулометрический состав полученных смесей после размалывания определяли в водной среде на лазерном микроанализаторе K Lazer Micron Sizer PRO 7000.

Для получения композиционных керамических изделий была выбрана технология горячего прессования, позволяющая получать изделия с минимальной пористостью.

Горячее прессование керамики осуществляли на установке СПД-120 с индукционным нагревом без защитной атмосферы. Шихту порошков засыпали в пресс-форму из высокопрочного графита марки МПГ-7. Рабочие поверхности пресс-формы предварительно смазывали нитридом бора для предотвращения взаимодействия между прессуемым материалом и графитом. Нагрев осуществляли со скоростью 100 °С/мин. Во время горячего прессования непрерывно фиксировали усадку с помощью микрометрического индикатора, механически связанного с рычагом плиты пресса. Полная усадка керамики SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходила в течение 5 мин при температуре 1550–2050 °С, нагрузка при этом составляла 25 МПа. Керамические образцы состава SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 20, 50 и 80 %<sup>1</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> а также 34 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 16 % ZrO<sub>2</sub> прессовали в виде прямоугольных образцов размером 6×6×36 мм для испытания на прочность и трещиностойкость. Температуру во время горячего прессования контролировали оптическим пирометром Луч. Полученные образцы подвергали шлифованию на плоскошлифовальном станке алмазными кругами.

Микротвердость компактных образцов, а также покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды в полируемую поверхность шлифа при нагрузке 0,1 Н.

Твердость образцов по Роквеллу измеряли на приборе ТК-2 (ГОСТ 3882-74) путем вдавливания алмазного индентора при нагрузке  $P = 60$  кгс (шкала НРА).

Определение прочности на изгиб проводили на установке AS-102, согласно ГОСТ 18228–72. Для испытаний использовали горячепрессованные образцы размером 6×6×36 мм. Скорость нагрузки составляла 6 мм/с.

Значение предела прочности на изгиб рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3Pl}{2bh^2},$$

где  $P$  – нагрузка при разрушении, Н;  $l$  – расстояние между опорами, мм;  $b$  – ширина образца, мм;  $h$  – высота образца, мм.

Для исследования структуры и фазового состава керамики, ВВТН-покрытий на основе SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также поверхностей их трения проводили металлографический, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы.

Для рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0 с CuK $\alpha$ -излучением.

Для исследования структуры, фазового состава, а также распределения и содержания элементов в каждой из фаз, использовали микрорентгеноспектральный микроанализатор Camebax SX-50.

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горячим прессованием карбида кремния без добавок при температурах 2230–2370 °С были получены образцы, пористость которых изменялась в пределах 29–31 %. Такая пористость недопустима для керамики, к которой предъявляют повышенные требования прочности [6].

Для интенсификации процессов уплотнения карбида кремния при горячем прессовании в состав SiC вводили добавки оксидов алюминия в количестве 20, 50 и 80 % и оксидов алюминия и циркония в соотношении, соответствующему эвтектическому (таблица). После размола порошковых композиций

<sup>1</sup> Здесь и далее состав керамических образцов приведен в % (по массе).

в соответствующих концентрациях, средний размер частицы шихты по данным гранулометрического анализа не превышал 5 мкм. Оптимальная температура прессования до полной усадки (для исключения перегрева), давление и характеристики материалов приведены в таблице.

### Состав, режимы горячего прессования и свойства керамических материалов на основе карбида кремния

Состав керамики, % (по массе)	Оптимальная температура прессования, °С	Оптимальное давление прессования, МПа	Остаточная пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Твердость, HRA
80SiC–20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2250	25	5	289,5	75
50SiC–50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1870	25	1–2	563,9	86
20SiC–80Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600	25	< 1	122,5	79
SiC–34Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –16ZrO <sub>2</sub>	1710	25	< 1	744,3	91

Микроструктура исследованных материалов систем SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> показана на рис. 1.

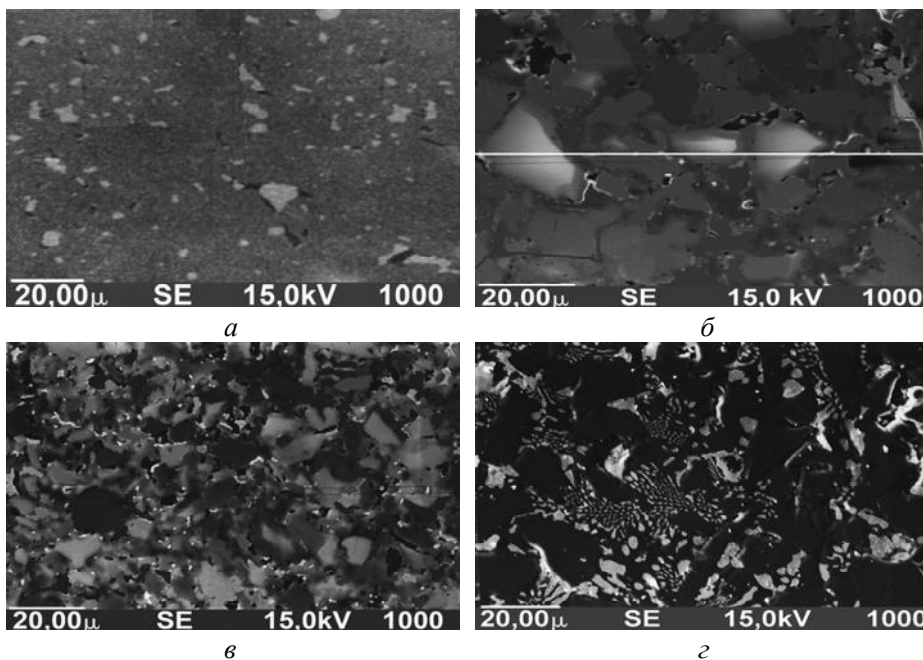


Рис. 1. Микроструктура карбидокремниевых материалов с оксидоалюминиевой связкой: 20SiC–80Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), 50SiC–50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), 80SiC–20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в), 50SiC–34Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–16ZrO<sub>2</sub> (г).

Структура композиционного материала 20SiC–80Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоит из оксидоалюминиевой матрицы с включениями SiC (20 %) размером 5–15 мкм, распределенных равномерно (см. рис. 1, а). Очевидно, что включений карбида кремния недостаточно и свойства материала будут определяться преобладающей по количеству фазой оксида алюминия.

Структура материала с добавкой 50 % SiC также двухфазная и состоит из светло-серых зерен карбида кремния и темно-серой матричной фазы на основе оксида алюминия (см. рис. 1, б). В структуре этого материала имеются

участки, содержащие зерна карбида кремния в оксидоалюминиевой матрице, более крупные по сравнению с материалом с 20 % SiC, они растут за счет увеличения температуры горячего прессования для полной усадки материала и обеспечения минимальной пористости.

Материал с 80 % SiC характеризуется мелкозернистой структурой, но имеет повышенную (> 5 %) пористость (см. рис. 1, в). Размер зерен составляет 5–20 мкм.

По данным рентгенофазового анализа материал 50SiC–50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после прессования содержит фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC и SiO<sub>2</sub>, а 50SiC–34Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–16ZrO<sub>2</sub> – соответственно фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, что свидетельствует о том, что в процессе прессования существенных химических превращений в композиции не происходит. Следует отметить, что частичное окисление карбида кремния и образование кварца на поверхности его зерен может позитивно влиять на свойства композита, так как кварц с оксидом алюминия образует класс жаростойких, износостойких и твердых соединений типа муллитов и силикатов, которые улучшают связь между карбидокремниевыми включениями и оксидной матрицей композита.

Микроструктура материала 50SiC–34Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–16ZrO<sub>2</sub> состоит из эвтектической матрицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> с включениями зерен карбида кремния темного цвета (см. рис. 1, з). Как известно эвтектическая концентрация двух компонентов соответствует одновременному их расплавлению. Кроме того, эвтектический расплав обладает высокой поверхностной энергией, поэтому легко проникает между зернами карбида кремния. Полная усадка этого материала происходит при температуре 1710 °С почти скачкообразно. Структура этого композита состоит из зерен карбида кремния и эвтектики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>. Образование эвтектики позволяет существенно снизить температуру горячего прессования, что устраняет рекристаллизационный рост зерен SiC, существенно снижает пористость композита, так как эвтектика легко проникает в участки между зернами, сам процесс прессования не требует существенного давления.

Химическое взаимодействие между компонентами при прессовании практически отсутствует, а, значит, структуры представляют собой механические смеси, что подтверждается результатами металлографического анализа (см. рис. 1).

Металлографические исследования показали, что средний размер зерен SiC в керамике с 50 %-ной оксидоалюминиевой связкой составляет 15–30 мкм, а в материале с двухкомпонентной оксидной связкой в эвтектической концентрации – 7–10 мкм (см. рис. 1). Введение ZrO<sub>2</sub> как активационной добавки позволило также получить эвтектическую структуру оксидной матрицы, мелкозернистую и высокоплотную структуру карбидокремниевых композитов.

Такая морфология структуры материалов влияет на прочность на изгиб (рис. 2). Для удобства анализа на одном рисунке совмещены технологические режимы получения разработанных композитов – оптимальная температура горячего прессования (при условии постоянного начального давления композицию медленно разогревали до начала усадки), и свойства полученных композитов – остаточная пористость и прочность на изгиб.

Анализ рис. 2 показывает, что введение оксида алюминия интенсифицирует процессы уплотнения материала и позволяет существенно снизить температуру горячего прессования. Зависимость прочности на изгиб от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 2, кривая 1) имеет максимум при концентрации 50 %

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такая зависимость прочности на изгиб композитов объясняется, прежде всего, их структурой (см. рис. 1). Концентрации 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  явно не достаточно для получения высокоплотной структуры. Зерна карбида кремния уплотняются только благодаря заклиниванию между агрегатами структуры, обогащенными оксидоалюминиевой связкой, которая пластифицируется в процессе горячего прессования (см. рис. 1, в). При этом даже остаточная (5 %) пористость обеспечивает прочность на изгиб  $\sim 300$  МПа. Концентрация 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно снижает температуру горячего прессования до 1600 °С и способствует получению высокоплотного композита (пористость – 1 %), однако значения прочности на изгиб довольно низкие, так как свойства композита определяются преобладающей по составу оксидоалюминиевой фазой. Хотя присутствие зерен карбида кремния все же улучшает свойства композита – их роль сводится к дисперсионному упрочнению оксидоалюминиевой матрицы (они препятствуют распространению трещин в однородной структуре). Концентрация 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в карбидокремниевом композите способствует получению высокоплотной структуры (пористость – 1–2 %) с оптимальным соотношением карбидокремниевой и оксидоалюминиевой фаз и обеспечивает значение прочности на изгиб равное 563,9 МПа (см. таблицу). Однако в структуре композита (см. рис. 1, б) существенно увеличивается (до 20–40 мкм) размер зерен карбида кремния (светло-серая фаза), по сравнению со средним размером частиц шихты после размолы – 5 мкм. При этом образуются участки фазовой неоднородности, зерна карбида кремния образуют агрегаты, что может негативно повлиять на свойства этого композита, а следовательно необходимы технологическими приемы для уменьшения температуры горячего прессования и сохранения исходной зернистости композитов и, таким образом, существенного улучшения их физико-механических свойств. Таким приемом было применение двухкомпонентной оксидной связки. Как известно [11], оксид алюминия и оксид циркония образуют эвтектику при концентрации  $68\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}34\text{ZrO}_2$ . Эвтектика характеризуется одновременным расплавлением обоих компонентов при минимальной температуре в системе, обладает повышенной поверхностной энергией и свободно проникает в самые маленькие промежутки между зернами. Таким образом, применение двухкомпонентной оксидной связки позволяет получить более высокие прочность на изгиб (744,3 МПа) и твердость (91 HRA) композита, которые коррелируют со значениями его прочности.

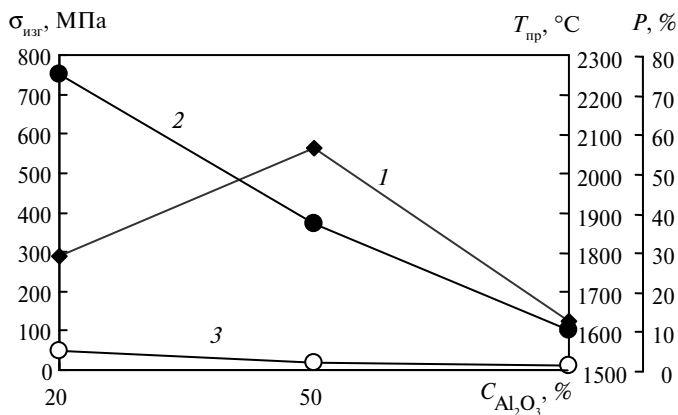


Рис. 2. Технологические режимы получения и характеристики карбидокремниевых материалов в зависимости от содержания оксида алюминия: 1 – прочность на изгиб; 2 – температура горячего прессования; 3 – пористость изделий.

## ВЫВОДЫ

Активационные добавки позволяют существенно интенсифицировать процесс уплотнения карбидокремниевых композитов и улучшить их физико-механические свойства.

Оптимальное содержание оксидаалюминиевой связки для получения карбидокремниевго композита с высокой прочностью на изгиб – 50 %.

Применение двухкомпонентной оксидной связки позволяет улучшить физико-механические свойства композита за счет получения высокоплотной мелкозернистой структуры из-за снижения температуры горячего прессования и замедления процессов роста зерен.

Полученные материалы относительно дешевы и пригодны для производства небольших изделий с простой геометрической формой методом горячего прессования.

А. Г. Довгаль, У. В. Варюхно, Л. Б. Приймак  
Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна  
Вплив структуроутворення композитів системи SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
з різними активаційними добавками на їх міцність  
і твердість

*Досліджено вплив складу і активаційних добавок на структуру композита системи SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вивчена густина, пористість і морфологічні особливості структури. Досліджено такі фізико-механічні властивості отриманих зразків, як міцність на згин, твердість. Встановлено оптимальні значення цих характеристик щодо складів і технологічних режимів отримання.*

**Ключові слова:** композит системи SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, міцність, твердість, щільність, пористість.

A. G. Dovgal, V. V. Varijukhno, L. B. Pryimak  
National Aviation University, Kyiv, Ukraine  
Effect of the composites structure formation of SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
system with different activating dopants on their strength  
and hardness

*The effect of the composition and activating dopants on the structure of the SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system composite has been researched. The density, porosity and morphological features of structure have been studied. Such physical and mechanical properties of acquired specimens, as bend strength, hardness have been researched. The optimal values of these characteristics in relation to the compositions and technological modes of production have been established.*

**Keywords:** SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system composite, strength, hardness, density, porosity.

1. Properties of silicon carbide / ed. G.L. Harris. United Kingdom, London: IEE, 1995. 282 p.
2. Уваров В.И., Боровинская И.П., Закоржевский В.В., Малеванная И.Г. Градиентные нанопористые структуры на основе карбида кремния и нитрида бора в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Порошк. металлургия*. 2010. № 7/8. С. 122–125.
3. Майстренко А.Л., Кулич В. Г., Ткач В.Н. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния. *Сверхтв. материалы*. 2009. № 1. С. 18–35.
4. Rozenberg O.A., Maystrenko A.L., Kulich V.G., Shestakov S.I. Peculiarities of manufacturing and properties of high-density silicon carbide – based armored ceramics. *Proc. 5th Int. Armament Conf.* Waplevo, Poland, 2004. P. 11.

5. Grigoriev O.N., Subbotin V.I., Gogotsi Yu.G. Development and properties of SiC–B<sub>4</sub>C–MeB<sub>2</sub> ceramics. *J. Mat. Proc. Manuf. Sci.* 2000. No. 5/6. P. 29–42.
6. Уманский А.П., Довгаль А.Г., Панасюк А.Д., Костенко А.Д. Влияние состава и структуры керамики на основе карбида кремния на механизмы изнашивания. *Порошк. металлургия*. 2012. № 7/8. С. 92–102.
7. Довгаль А.Г. Влияние времени размола на структуру и износостойкость керамических материалов системы SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в паре с керамическим контртелом. *Проблемы трибології*. 2012. № 1. С. 20–26.
8. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Махачкала, 2004. 38 с.
9. Томилина Е.М., Лукин Е.С., Каграманов Г.Г. Прочная пористая керамика на основе карбида кремния с пониженной температурой спекания. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2000. № 4. С. 12–14.
10. Перевислов С.Н. Измельчение порошка карбида кремния в планетарной мельнице. *Вопросы материаловедения*. 2011. № 4 (68). С. 73–80.
11. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.

Поступила в редакцию 05.11.18

После доработки 11.03.19

Принята к публикации 27.03.19