

**Zeynep Aygüzer Yaşar<sup>1</sup>, Richard A. Haber<sup>2,\*</sup>**

<sup>1</sup>Present Address: Department of Metallurgical and Materials Engineering, Hitit University, Corum, Turkey

<sup>2</sup>Department of Material Science and Engineering, Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, USA

\*rich.haber@rutgers.edu

## **Вплив температури спікання та прикладеного тиску на властивості композитів з карбіду бору та карбіду кремнію**

*Для одержання композитів з карбіду кремнію високої щільності використовували метод іскрового плазмового спікання. Суміші  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$  (% за масою) спікали за різної (1800, 1850, 1900, 1950 °C) температури та тиску 50 МПа і за різного (20, 30, 40 і 50 МПа) тиску та постійної температури 1950 °C. Композити з карбіду бору-карбіду кремнію досягли повної (> 99 %) щільності за температури 1950 °C та тиску 50 МПа. Визначали характеристики зразки за допомогою SEM, XRD та ультразвукового аналізу. Оцінювали також щільність, твердість за Віккерсом і Берковичем та в'язкість руйнування. Ультразвуковий аналіз показав, що збільшення температури спікання та прикладеного тиску збільшують модулі пружності, зсуву та всебічного стиску композитів. Зразки, уціленені за температури 1950 °C та тиску 50 МПа, мали модулі пружності – 409 ГПа, зсуву – 176 ГПа і всебічного стиску – 203 ГПа. Зі збільшенням температури і тиску спікання твердість і в'язкість руйнування композитів також зростали. Значення твердості за Віккерсом різко зросли з 17,55 ГПа (1800 °C) до 30,78 ГПа (1950 °C) зі збільшенням температури спікання. Найвище (37,37 ГПа) значення твердості за Берковичем було отримано у зразку, спеченому за температури 1950 °C та тиску 50 МПа. Проте найвище розрахункове значення в'язкості руйнування дорівнювало  $2,64 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .*

**Ключові слова:** карбід кремнію, карбід бору, іскрове плазмове спікання, механічні властивості, мікроструктура.

### **ВСТУП**

Карбід бору  $B_4C$  і карбід кремнію  $SiC$  мають чудові фізичні та хімічні властивості [1, 2]. Наприклад,  $B_4C$  – матеріал низької щільності  $2,52 \text{ г/см}^3$  [3, 4], з високими твердістю та модулем пружності, також він має високу температуру плавлення, міцність, нейтронний переріз, зносостійкість і підвищену хімічну стабільність [5–12].  $SiC$  має відносно низьку ( $3,21 \text{ г/см}^3$ ) теоретичну щільність, високі твердість і модуль пружності, високу стійкість до окислення, чудову зносостійкість, хорошу теплопровідність і стійкість до термічних ударів [5, 13–19]. Завдяки своїм видатним властивостям композити  $B_4C-SiC$  використовують як форсунки в турбінних двигунах, в теплопровідних трубках та в оборонній промисловості (бронепластина) [20, 21]. Однак важко отримати спечені композитні матеріали з високою щільністю без застосування тиску або допоміжних засобів для спікання через міцний

ковалентний зв'язок [22–25]. Дослідження показали, що додавання SiC покращує спікання  $V_4C$  без погіршення властивостей, саме тому композити  $V_4C-SiC$  набули великого значення [26]. Наприклад, комерційно доступний ущільнений за допомогою тиску матеріал (PAD)– $V_4C$  (гаряче пресування) має твердість 25,82 ГПа, тоді як композит  $V_4C-SiC$ , що містить лише 50 %  $V_4C$ <sup>1</sup>, має твердість 30,34 ГПа [11, 27]. Крім поліпшення спікливості композитів з  $V_4C-SiC$ , як допоміжні засоби для спікання використовувалися Al, Si, TiC, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiH<sub>2</sub> і графіт [28, 29].

Існує кілька способів спікання композитів  $V_4C-SiC$ , включаючи спікання без тиску, гаряче пресування та іскрове плазмове спікання з твердотільним або рідкофазним спіканням [9, 30–32].

У цьому дослідженні було використано метод іскрового плазмового спікання (Spark Plasma Sintering, SPS) для досягненої температури [13, 33, 34].

Метою цього дослідження було дослідження впливу температури спікання і прикладеного тиску на пружні та механічні властивості композитів  $V_4C-SiC$  та одержання керамічних композитів високої щільності з рівномірним розподілом і малим розміром частинок. Для досягнення цієї мети композити  $V_4C-SiC$  ущільнювали за чотирьох різних температур спікання та чотирьох різних тисків. Метод іскрового плазмового спікання було використано для ущільнення композитів  $V_4C-SiC$  з добавками вуглецю.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Для цього дослідження було використано комерційну сировину: карбід кремнію (UF-25, HC Starck GmbH&Co., Німеччина), карбід бору (HD-20, H.C. Starck GmbH&Co., Німеччина) та вуглець (чорна лампа від Fisher Scientific). Середній розмір частинок як SiC, так і  $V_4C$  становив 0,6 мкм. Для виробництва всіх зразків порошки  $50V_4C-1,5C-48,5SiC$  змішували кульовим розмелюванням у етанолі протягом 24 год з кульками з SiC. Така обробка не була спрямована на зменшення розміру частинок порошоків. Кульковий млин – це низькоенергетичний млин, який використовують для рівномірного перемішування порошоків. Рідку суміш висушували за допомогою гарячої плити за температури 275 °C. Потім шматочки сухого порошку розтирали за допомогою ступки і товчачки. Зразки спікали методом іскрового плазмового спікання (Thermal Technology SPS 10-4) з 5 г кожної порошкової суміші у графітовій матриці з внутрішнім діаметром 20 мм, обшитій графітовою фольгою. Графітова матриця мала невеликий отвір, просвердлений частково через стінку посередині по її довжині. На цей отвір спрямовували оптичний пірометр для вимірювання температури зразка під час циклу нагрівання.

Щоб знайти оптимальну температуру спікання, композити  $V_4C-SiC$  спікали за чотирьох різних температур: 1800, 1850, 1900 і 1950 °C. Зразки нагрівали до проміжної температури 1400 °C з швидкістю нагріву 200 °C/хв під вакуумом і прикладеним тиском 50 МПа. Через 1 хв після досягнення температури 1400 °C збільшували температуру зразків зі швидкістю 200 °C/хв під тиском 50 МПа і витримували протягом 5 хв.

Для пошуку оптимального прикладеного тиску були використані композити  $V_4C-SiC$ , спечені за температури 1950 °C за чотирьох різних тисків – 20, 30, 40 і 50 МПа. Зразки нагрівали до 1400 °C зі швидкістю нагріву 200 °C/хв під вакуумом і тиском 20, 30, 40 або 50 МПа. Через 1 хв за температури

<sup>1</sup> Тут і далі склад матеріалів приведено в % (за масою).

1400 °C зразки нагрівали до 1950 °C зі швидкістю нагріву 200 °C/хв, підтримуючи той самий тиск і температуру протягом 5 хв.

Кожен спечений зразок вимагав піскоструминної обробки після вилучення з філь'єри SPS для видалення шару графітової фольги, що залишилася в процесі спікання. Шліфування поверхні було необхідним після піскоструминної обробки для отримання гладкої та рівної поверхні для ультразвукового аналізу і рентгенівської дифракції, оскільки у зразках залишився вуглець із графітової фольги та дефекти від піскоструминної обробки. Щільність вимірювали після шліфування поверхні методом Архімеда. Потім зразки були розрізані за допомогою алмазної пили LECO Vari/Cut 50 та встановлені в епоксидній смолі за допомогою монтажного преса Buehler SimpliMet 1000. Після цього зразки полірували до такого стану, який буде після фінішної обробки (0,25 мкм), за допомогою полірувальної машини Buehler-Comet 250. Ще вирізали один невеликий шматок і його поперечний переріз фрезерували протягом 5 год із прискорювальною напругою 6 кВ за допомогою іонно-фрезерної системи Hitachi IM4000 Plus. Після отримання поперечного зрізу зразки піддавалися фрезеруванню зрізин протягом 5 хв під кутом нахилу 80° з напругою прискорення 3 кВ, щоб усунути дефекти на поверхні зразка.

Мікроструктурний аналіз проводили на спечених зразках щільного композита. Для визначення пор, неоднорідностей, розміру та форми зерен використовували польовий скануючий електронний мікроскоп Zeiss Sigma. Метод лінійних перетинів було використано для вимірювання розміру зерна за допомогою програмного забезпечення Lince 2.4.2. для аналізу зображень, і було виміряно щонайменше сто зерен. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра Panalytical X'Pert X-Ray для визначення фазового складу.

Пружні властивості зразків щільних композитів вимірювали за допомогою ультразвукового аналізу відповідно до стандарту ASTM E494-10 [35], використовуючи одиночні перетворювачі імпульсного відгуку, де один і той же датчик випромінює і приймає ультразвукову енергію. За допомогою датчика Olympus V316 (корпорація "Olympus", Токіо, Японія) вимірювали тривалість часу відгуку (LTOF) зі зразком, зануреним у воду. Зсув часу відгуку (STOF) вимірювали (використовуючи гель для зсуву Sonotech як зв'язуючу речовину) за допомогою контактного датчика зсуву Olympus V222-BA-RM. Використовуючи виміряні значення LTOF та STOF, значення поздовжньої ( $c_L$ ) та зсувної ( $c_S$ ) швидкості звуку обчислювали за рівняннями

$$c_L = \frac{2d}{LTOF}, \quad (1)$$

$$c_S = \frac{2d}{STOF}, \quad (2)$$

де  $d$  – товщина зразка; коефіцієнт Пуассона  $\nu$ , модуль Юнга  $E$ , модуль всебічного стиску  $K$  і модуль зсуву  $G$  розраховували за такими рівняннями:

за співвідношенням Пуассона

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{c_S}{c_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{c_S}{c_L}\right)^2}; \quad (3)$$

за модулем Юнга

$$E = \frac{(1-2\nu)(1+\nu)\rho c_L^2}{1-\nu}; \quad (4)$$

за модулем всебічного стиску:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}; \quad (5)$$

за модулем зсуву

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (6)$$

Твердість за Віккерсом вимірювали за допомогою тестера мікротвердості LECO M-400-G3. Було зроблено десять прийнятних відбитків за навантаженням 9,8 Н з часом витримки 10 с. Розміри відбитків вимірювали за допомогою цифрового мікроскопа Keyence VHX 5000.

Значення твердості Віккерса було розраховано згідно з ASTM C1327-15 [36] за наступним рівнянням:

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2}, \text{ ГПа}, \quad (7)$$

де  $P$ , кгс – прикладене навантаження;  $d$ , мм – середня довжина двох діагоналей відбитку. Розраховане значення твердості є середнім значенням від 10 відбитків.

В'язкість руйнування під час інденування розраховували, вимірюючи довжину тріщин інденування за Віккерсом. Кожне із розрахованих значень в'язкості руйнування є середнім значенням від 10 відбитків. В'язкість руйнування під час інденування розраховували за наступним рівнянням [37]:

$$K_c = 0,018 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{0,5} \left( \frac{P}{c^{1,5}} \right). \quad (8)$$

За допомогою тестера Micromaterials NanoTest Vantage з інденатором Берковича також було проведено тестування методом наноінденування композитів  $\text{B}_4\text{C-SiC}$ . Для цього випробування було зроблено 20 відбитків з навантаженням 200 мН на полірованих поверхнях зразків. Потім значення твердості зразків розраховували за допомогою програмного забезпечення MicroMaterialiks.

## РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

### Вплив температури спікання

Значення щільності іскрових плазмових спечених зразків вимірювали методом Архімеда, а теоретичну щільність зразків визначали за правилом сумішей. У табл. 1 наведено умови спікання і відносну щільність зразків. Видно, що зразок, спічений за температури 1950 °С з прикладеним тиском 50 МПа був майже повністю щільним. Крім того, спостерігали значне збільшення відносної щільності від 93,59 до 99,64 % (від зразка, спеченого за 1800 °С, до зразка, спеченого за 1950 °С). Як видно зі значень щільності, високощільні композити  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  можна отримати за короткий час спікання за відносно низької температури методом SPS. Zhang та ін. ущільненням зразків  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  за температури 300 °С протягом 16 год методом спікання без тиску змогли досягнути тільки 93,9 % теоретичної щільності [38].

**Таблиця 1. Умови спікання методом SPS в залежності від температури спікання**

Зразок	Температура спікання, °C	Прикладений тиск, МПа	Час витримки, хв	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Теоретична щільність, г/см <sup>3</sup>	Середня відсоткова щільність, %
1400-1-1800-5-50	1800	50	5	2,630±0,002	2,81	93,59
1400-1-1850-5-50	1850	50	5	2,730±0,002	2,81	97,15
1400-1-1900-5-50	1900	50	5	2,770±0,001	2,81	98,57
1400-1-1950-5-50	1950	50	5	2,800±0,002	2,81	99,64

Вплив температури спікання на відносну щільність представлено на рис. 1. Кожне значення щільності є середнім значенням п'яти вимірювань. Можна зробити висновок, що щільність матеріалу зростає зі збільшенням температури спікання. Підвищення температури спікання збільшує дифузію між частинками, що так само збільшує щільність матеріалів. Zhang та ін. спікали композити В<sub>4</sub>С–SiC за температур 1800, 1900 і 1950 °C і тиску 30 МПа протягом 60 хв методом гарячого пресування, і їхня відносна щільність становила 68,0, 97,2 і 98,6 % відповідно [39]. Порівнюючи результати, одержані в [39], з результатами цього дослідження можна зробити висновок, що метод SPS допомагає досягти більшої щільності, ніж метод гарячого пресування.

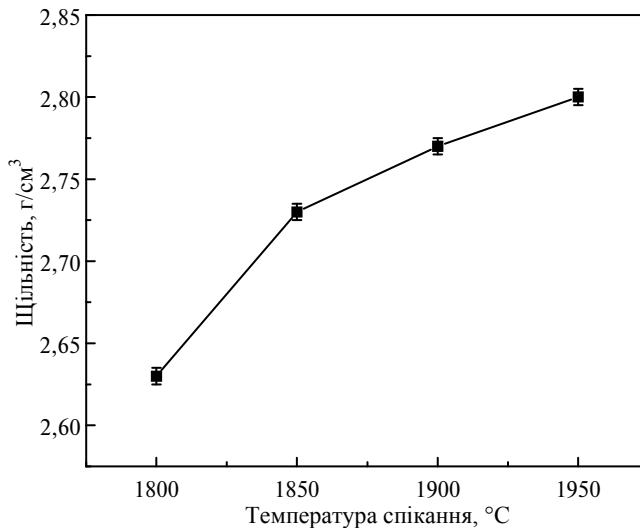


Рис. 1. Вплив температури спікання на щільність.

На рис. 2 показано зображення мікроструктури зразків, спечених за різних температур, світлі ділянки – це SiC, а темні – В<sub>4</sub>С. Зображення підтвердили результати дослідження щільності, одержані методом Архімеда, оскільки вони показали нерегулярні пори за низької температури спікання та повністю щільну мікроструктуру за 1950 °C. Як показали дослідження Zhang та ін. [39] зразки, отримані методом гарячого пресування, були не щільними за температури 1800 °C і мали надзвичайно великі пори. Такі саме пори мав зразок, спечений за 1900 °C. Однак, аналізуючи зображення РЕМ у цьому дослідженні

дженні, можна зробити висновок, що цієї проблеми практично не існує, оскільки всі ущільнені зразки мають лише малі пори.

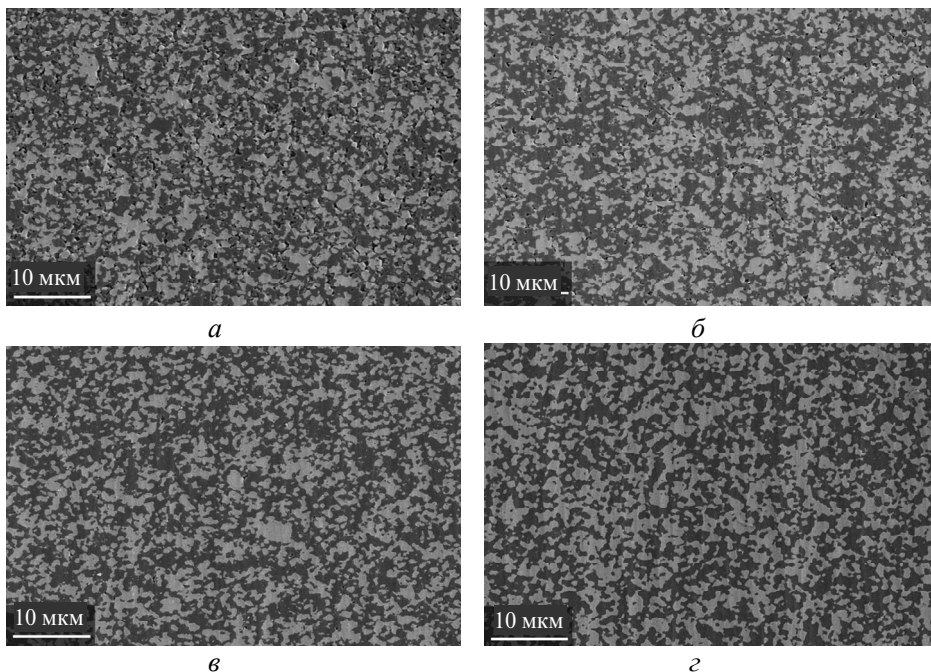


Рис. 2. Зображення мікроструктури зразків  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$ , спечених за температури 1800 (а), 1850 (б), 1900 (в), 1950 (г) °C і тиску 50 МПа.

Середній розмір зерен  $B_4C$  і  $SiC$  зі стандартними відхиленнями представлено у табл. 2. Навіть зі збільшенням температури спікання середні розміри зерен  $B_4C$  і  $SiC$   $< 0,5$  мкм. Спікання SPS не викликало значного зростання зерна порівняно з початковим розміром порошоків. У літературних джерелах є інформація, що середній розмір зерна зразків композитів  $B_4C-SiC$ , ущільнених під час гарячого пресування, становив 2 мкм [39].

**Таблиця 2. Середні розміри зерен для різних температур спікання**

Зразок	Середній розмір зерна $B_4C$ , мкм (стандартне відхилення)	Середній розмір зерна $SiC$ , мкм (стандартне відхилення)
1400-1-1800-5-50	0,46±0,05	0,31±0,03
1400-1-1850-5-50	0,44±0,04	0,34±0,03
1400-1-1900-5-50	0,43±0,04	0,41±0,04
1400-1-1950-5-50	0,44±0,04	0,44±0,04

На рис. 3 показано рентгенівські дифрактограми зразків, спечених за різної температури. Усі зразки продемонстрували подібні рентгенівські діаграми з  $SiC$ ,  $B_4C$  і невеликою кількістю вуглецю, як і очікували. Порівняно з вихідною сировиною, побічні продукти не утворювалися. Оскільки композити були виготовлені не *in-situ*, температура спікання не вплинула на інтенсивність піку, а отже, на відносну кількість основних фаз.

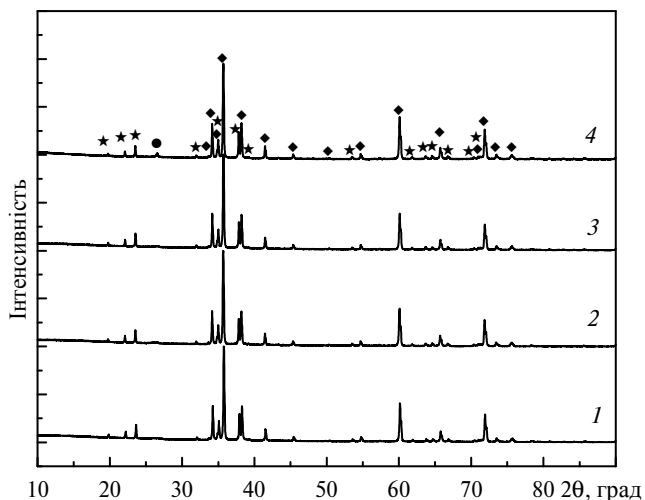


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$ , спечених за температури 1800 (1), 1850 (2), 1900 (3), 1950 (4) °C; C (●) SiC (★)  $B_4C$ .

Пружні властивості зразків вимірювали за допомогою ультразвукового аналізу. Кожне значення є середнім значенням п'яти вимірювань. Поздовжню швидкість звуку ( $c_L$ ), швидкість звуку зсуву ( $c_S$ ), коефіцієнт Пуассона, модуль Юнга ( $E$ ), модуль зсуву ( $G$ ) та модуль всебічного стиску ( $K$ ) представлено в табл. 3. Пружні властивості мають прямий зв'язок зі щільністю, і тому всі вони зростають зі збільшенням температури спікання. Коли температура спікання зросла з 1800 до 1950 °C, коефіцієнт Пуассона збільшився з 0,160 до 0,165, модуль Юнга показав значне збільшення – з 333 до 409 ГПа, модуль зсуву змінився з 144 до 176 ГПа, а модуль всебічного стиску збільшено з 163 до 203 ГПа. Thuault та ін. обробляли композити  $B_4C-SiC$  методом реакційного зв'язування, і зразки, що містять 85%  $B_4C$ , отримані цим методом, могли досягти лише значення модуля пружності 309 ГПа [40]. Подібні результати також було знайдено в літературних джерелах – Науун та ін. отримали значення модуля пружності композита  $B_4C-SiC$ , що дорівнювало 360 ГПа [41]. Хоча це значення вище значення, отриманого в [40], воно все ще значно нижче, ніж значення модуля пружності, отримане в цьому дослідженні.

**Таблиця 3. Пружні властивості зразків  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$ , спечених за температури 1800, 1850, 1900 і 1950 °C**

Зразок	$c_L$ , м/с	$c_S$ , м/с	Коефіцієнт Пуассона	$E$ , ГПа	$G$ , ГПа	$K$ , ГПа
1400-1-1800-5-50	11611	7387	0,160±0,003	333±7	144±3	163±3
1400-1-1850-5-50	12525	7944	0,163±0,003	401±8	172±3	199±4
1400-1-1900-5-50	12523	7928	0,166±0,003	405±8	174±4	202±4
1400-1-1950-5-50	12506	7921	0,165±0,003	409±8	176±4	203±4

Для визначення режиму руйнування композитів було використано РЕМ-зображення. На рис. 4 показано поверхню руйнування зразків, спечених за різної температури. На зображеннях видно, що композити руйнуються за трансгранулярного режиму.

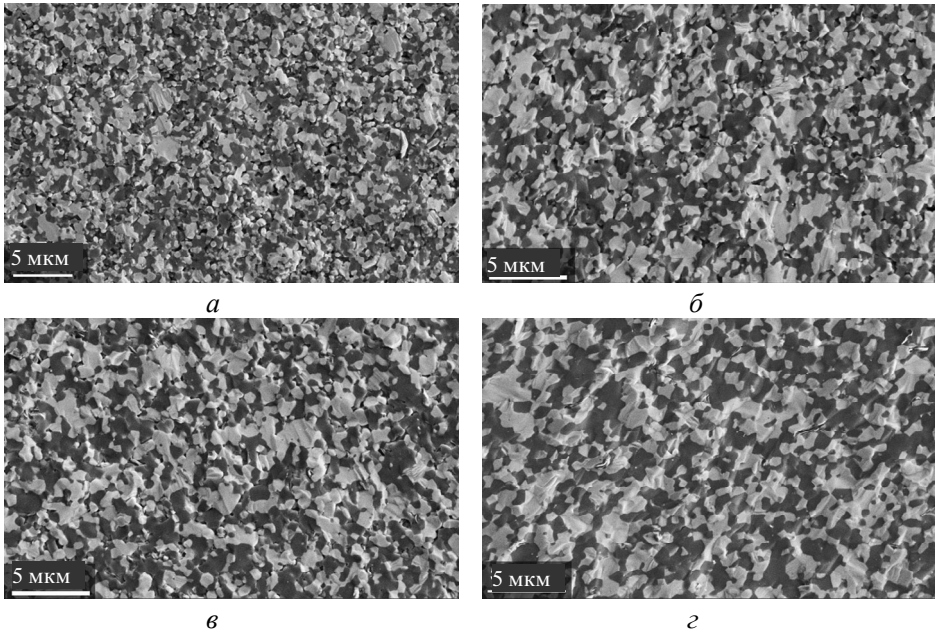


Рис. 4. Зображення поверхні злому зразків  $50\text{B}_4\text{C}-1,5\text{C}-48,5\text{SiC}$ , спечених за температури 1800 (а), 1850 (б), 1900 (в) і 1950 (г) °C і тиску 50 МПа.

На рис. 5 показано тріщини з виточкою на полірованих поверхнях. Зображення показують, що композити переважно мають режим трангранулярного руйнування, а тріщина розповсюджується прямо без будь-яких відхилень від напрямку розповсюдження тріщин через подібний коефіцієнт теплового розширення. Різні температури спікання не впливали на режим руйнування композитів.

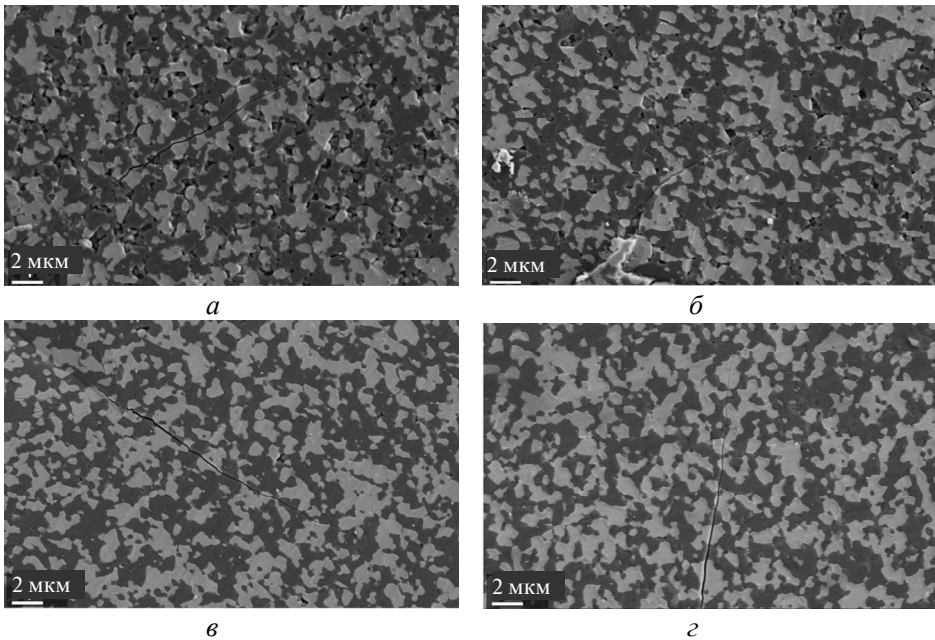


Рис. 5. Зображення тріщин відбитку полірованих поверхонь зразків  $50\text{B}_4\text{C}-1,5\text{C}-48,5\text{SiC}$ , спечених за температури 1800 (а), 1850 (б), 1900 (в), 1950 (г) °C і тиску 50 МПа.



У табл. 4 наведено результати твердості та в'язкості руйнування. Кожне значення є середнім значенням десяти розрахованих значень твердості та в'язкості руйнування. Виміряні результати твердості за Віккерсом показали, що із збільшенням температури спікання твердість композита підвищується. Оскільки пористість зменшувалася із збільшенням температури спікання, це показало позитивний сприятливий результат щодо твердості матеріалів. У дослідженні Zhu та ін. зрозуміло, як щільність впливає на твердість, оскільки композиційний матеріал з вмістом 85 %  $V_4C$  міг досягти лише значення твердості 20 ГПа, тому що його щільність становила лише 85 % [26]. Очікувалося, що він матиме більш високе значення твердості через високий вміст  $V_4C$ , але низька щільність запобігла цьому. Оскільки в цьому дослідженні було досягнуто великого значення щільності, композит, що містить 50 %  $V_4C$ , зміг досягти дуже високого значення твердості.

**Таблиця 4. Вплив температури спікання на твердість та в'язкість руйнування під час індентування**

Зразок	Твердість за Віккерсом, ГПа	В'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>	Твердість за Берковичем, ГПа
1400-1-1800-5-50	17,55±0,78	–	21,19±1,90
1400-1-1850-5-50	28,63±1,11	2,50±0,05	35,43±1,27
1400-1-1900-5-50	28,91±0,68	2,60±0,14	36,70±1,47
1400-1-1950-5-50	30,78±1,79	2,64±0,24	37,27±1,88

Подібно до твердості за Віккерсом, твердість за Берковичем зростає з 21,19 до 37,37 ГПа за підвищеної температури спікання. Оскільки тест методом Берковича (наноіндентування) проводять з меншими навантаженнями, він показує вищі результати порівняно з тестом методом Віккерса. Dub та ін. виконали наноіндентування  $V_4C$  за навантаження 10 мН і отримали значення твердості 45,3 ГПа [42]. Якщо порівняти це значення твердості з твердістю за поточними дослідженнями, то отримане значення твердості за навантаження 200 мН є досить високим, хоча матеріал містив лише 50 %  $V_4C$ .

Оскільки у зразка, спеченого за температури 1800 °С, були пори на поверхні, довжину тріщини і в'язкість руйнування неможливо було виміряти. Значення в'язкості руйнування були дуже подібними, незважаючи на різну щільність зразків.

#### Вплив прикладеного тиску

У табл. 5 наведено умови спікання і відносну щільність зразків, отриманих за температури 1950 °С за різного прикладеного тиску. Помічено, що зразок, спечений за 1950 °С з прикладеним тиском 50 МПа, є майже повністю щільним. Відносна щільність змінювалася з 98,57 до 99,64 % зі збільшенням тиску. Zhu та ін. ущільнювали композити  $V_4C$ –SiC методом вільного спікання за 2150 °С протягом 60 хв, і зразок міг досягти лише 85 % його теоретичної щільності [26]. За допомогою методу SPS значення щільності вище цього значення було отримано навіть за відносно низького тиску, наприклад 20 МПа.

У цьому дослідженні зразки, спечені методом SPS протягом 5 хв за температури нижче 1950 °С та тиску 30 МПа, досягали 98,93 % відносної щільності. З літературних даних, зразки, спечені методом гарячого пресування за 1950 °С та тиску 30 МПа протягом 30 хв, могли досягти лише 96 % відносної

щільності [43]. Навіть за тих же температури і тиску та коротшому часу витримки, метод SPS забезпечує більшу щільність, ніж метод гарячого пресування.

**Таблиця 5. Умови спікання методом SPS в залежності від прикладеного тиску**

Зразок	Температура спікання, °C	Прикладений тиск, МПа	Час витримки, хв	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Теоретична щільність, г/см <sup>3</sup>	Середня відсоткова щільність, %
1400-1-1950-5-20	1950	20	5	2,770±0,004	2,81	98.57
1400-1-1950-5-30	1950	30	5	2,780±0,002	2,81	98.93
1400-1-1950-5-40	1950	40	5	2,790±0,006	2,81	99.28
1400-1-1950-5-50	1950	50	5	2,800±0,002	2,81	99.64

Вплив прикладеного тиску на щільність можна побачити на рис. 6. Видно, що відносна щільність матеріалів зростала зі збільшенням прикладеного тиску. Збільшення прикладеного тиску збільшило дифузію між частинками, таким чином щільність матеріалу також збільшилася.

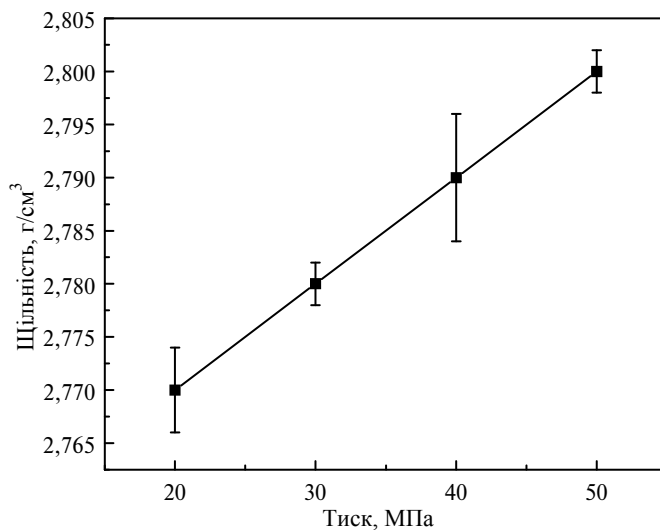


Рис. 6. Вплив прикладеного тиску на щільність.

На рис. 7 показані зображення мікроструктури для зразків, спечених за різного тиску: світлі ділянки – SiC, а темні – В<sub>4</sub>С. Зображення мікроструктури підтверджують результати дослідження щільності за методом Архімеда. Навіть за нижчого прикладеного тиску (20 МПа) пор не було видно.

Середні розміри зерен В<sub>4</sub>С і SiC зі стандартними відхиленнями для різних прикладених тисків наведено в табл. 6. Підвищення прикладеного тиску з 20 до 50 МПа за тієї ж температури спікання не спричинило укрупнення зерен В<sub>4</sub>С або SiC.

На рис. 8 представлено рентгенівські дифрактограми зразків, спечених за різного тиску. Усі зразки містили номінальні фази: карбід кремнію, карбід бору спостерігали як основні фази, а вуглець – як другорядна фаза.

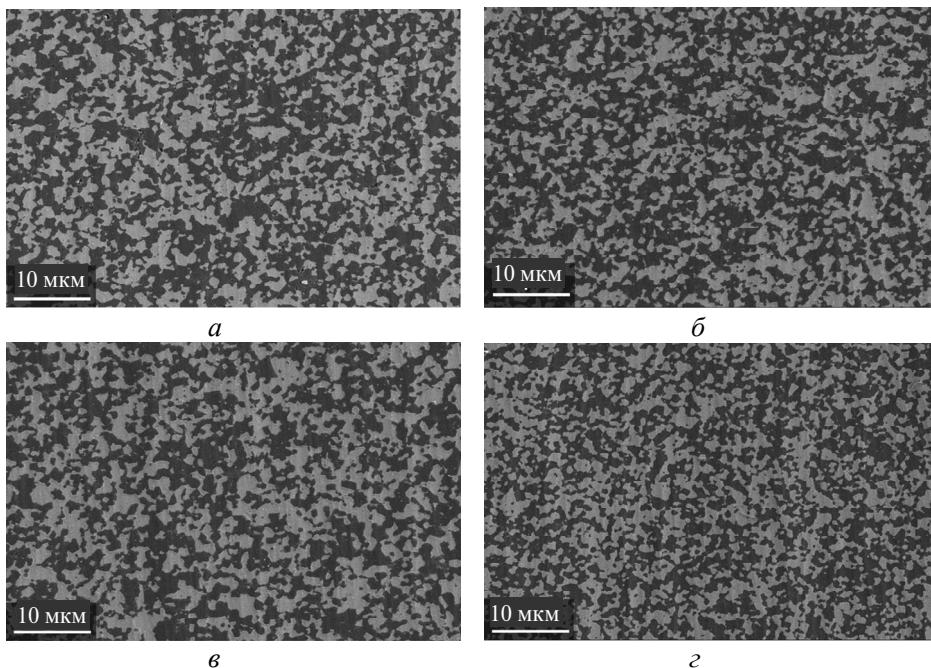


Рис. 7. Зображення мікроструктури зразків  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$ , спечених за температури  $1950\text{ }^\circ C$  і тиску 20 (а), 30 (б), 40 (в) і 50 (г) МПа.

**Таблиця 6. Середні розміри зерен для різних прикладених тисків**

Зразок	Середній розмір зерна $B_4C$ , мкм (стандартне відхилення)	Середній розмір зерна $SiC$ , мкм (стандартне відхилення)
1400-1-1950-5-20	$0,63\pm 0,05$	$0,53\pm 0,05$
1400-1-1950-5-30	$0,51\pm 0,04$	$0,51\pm 0,05$
1400-1-1950-5-40	$0,50\pm 0,07$	$0,43\pm 0,07$
1400-1-1950-5-50	$0,44\pm 0,04$	$0,44\pm 0,04$

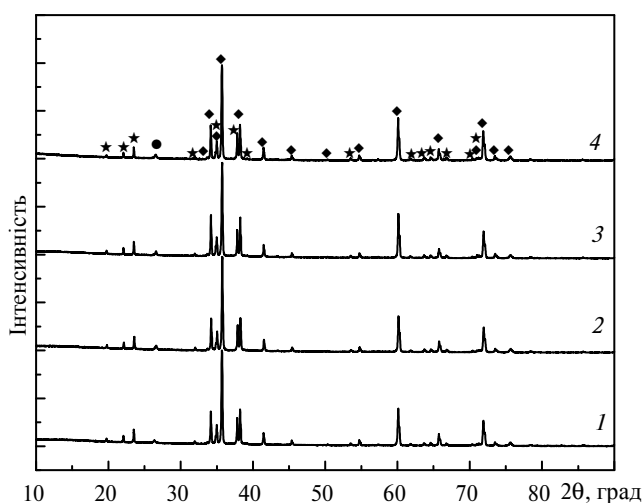


Рис. 8. Рентгенівські дифрактограми зразків  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$ , спечених за температури  $1950\text{ }^\circ C$  і тиску 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) МПа;  $C$  (●)  $SiC$  (◆)  $B_4C$  (★).

Значення поздовжньої швидкості звуку зразків  $c_L$ , швидкості звуку зсуву  $c_S$ , коефіцієнта Пуассона, модуля Юнга  $E$ , модуля зсуву  $G$  та модуля всебічного стиску  $K$  узагальнено у табл. 7. Через міцну залежність між відносною щільністю та пружними властивостями, модуль пружності, модуль всебічного стиску і модуль зсуву збільшувалися зі збільшенням тиску спікання. Коефіцієнт Пуассона змінився з 0,160 до 0,165, модуль Юнга збільшився з 390 до 409 ГПа, модуль зсуву – з 168 до 176 ГПа, а модуль всебічного стиску – з 192 до 203 ГПа.

**Таблиця 7. Пружні властивості зразків 50В<sub>4</sub>С–1,5С–48,5SiС, спечених за температури 1950 °С і прикладеного тиску 20, 30, 40 і 50 МПа**

Зразок	$c_L$ , м/с	$c_S$ , м/с	Коефіцієнт Пуассона	$E$ , ГПа	$G$ , ГПа	$K$ , ГПа
1400-1-1950-5-20	12254	7794	0,160±0,003	390±8	168±3	192±4
1400-1-1950-5-30	12398	7852	0,165±0,003	400±8	172±3	199±4
1400-1-1950-5-40	12457	7891	0,165±0,003	406±8	174±4	202±4
1400-1-1950-5-50	12506	7921	0,165±0,003	409±8	176±4	203±4

На рис. 9 зображено поверхні руйнування зразків, спечених за температури 1950 °С та різного тиску. Зображення мікроструктури показало, що композити руйнуються за трансгранулярного режиму.

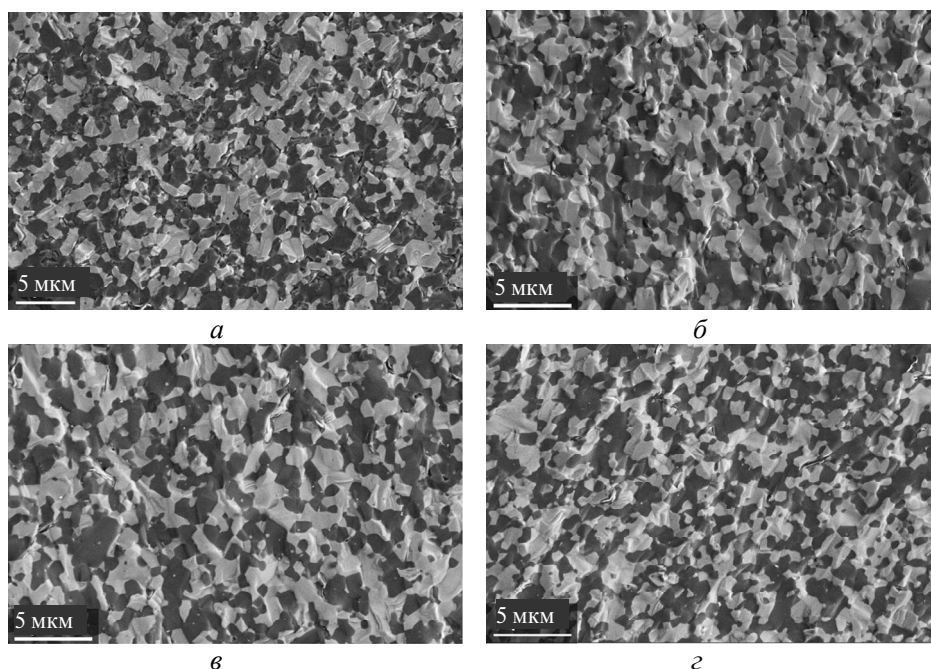


Рис. 9. Поверхня злому зразків 50В<sub>4</sub>С–1,5С–48,5SiС, спечених за температури 1950 °С і тиску 20 (а), 30 (б), 40 (в), 50 (г) МПа.

На рис. 10 показано тріщини відбитку на полірованих поверхнях, де видно, що композити також руйнуються за трансгранулярного режиму. Зміна прикладеного тиску з 20 до 50 МПа не вплинула на режим руйнування композитів, і за такої умови тріщини поширювалися в кожному випадку.

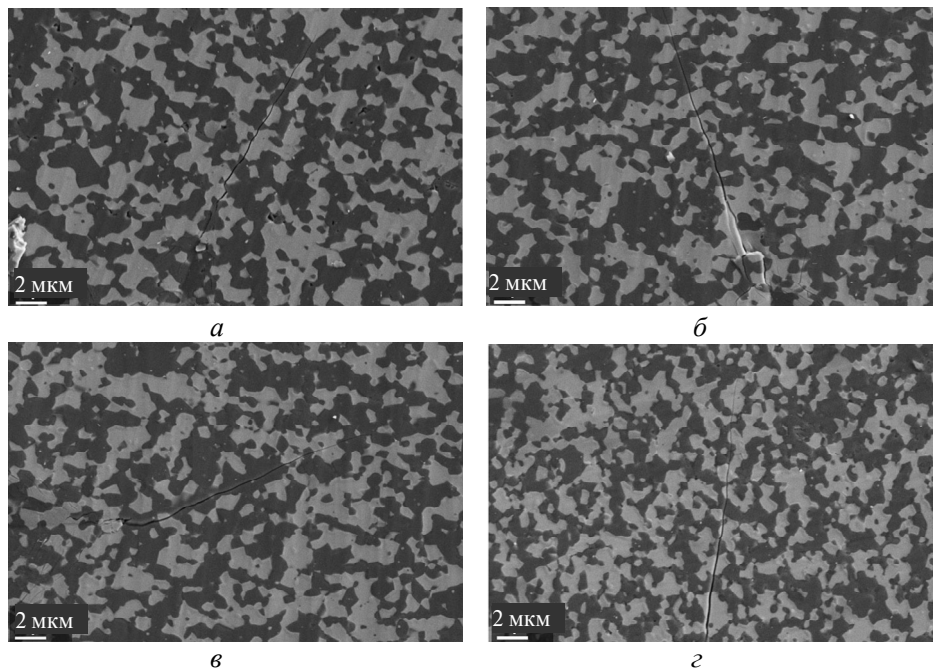


Рис. 10. Зображення тріщин відбитку полірованих поверхонь зразків  $50B_4C-1,5C-48,5SiC$ , спечених за температури  $1950\text{ }^\circ\text{C}$  і тиску 20 (а), 30 (б), 40 (в), 50 (г) МПа.

У табл. 8 наведено результати твердості та в'язкості руйнування. Значення твердості за Віккерсом показують, що у разі збільшення тиску за тієї ж температури спікання твердість композитів також збільшується. Це знову ж таки пов'язано з кількістю пористості у зразках: якщо пористість зменшується зі збільшенням тиску, то твердість зростає. Zhang та ін. [43] спікали зразки методом гарячого пресування за температури  $1950\text{ }^\circ\text{C}$  за тиску 30 МПа, за такої умови твердість зразків становила лише 24 ГПа. У цьому дослідженні твердість зразків, спічених методом SPS за тієї ж температури і тиску, досягла 28,76 ГПа. Використовуючи лише інший метод спікання, твердість зразка з однаковим складом зросла приблизно на 20 %. Додавання різних добавок до  $B_4C$  також може спричинити зміну значень твердості зразків. Наприклад, Ivzhenko та ін. додавали різні пропорції  $TiH_2$  до  $B_4C$ . Активний  $Ti$  отримували шляхом розкладання  $TiH_2$ . Однак значення твердості зменшуються, коли кількість  $Ti$  в композиті збільшується. Найвище значення твердості було отримано за тиску 23,3 ГПа і за вмісту 2,8 % (за об'ємом)  $Ti$  [29].

**Таблиця 8. Вплив прикладеного тиску на твердість та в'язкість руйнування під час індентування**

Зразок	Твердість за Віккерсом, ГПа	В'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>	Твердість за Берковичем, ГПа
1400-1-1950-5-20	28,72±0,72	2,65±0,06	27,10±1,67
1400-1-1950-5-30	28,76±1,01	2,69±0,07	34,87±1,49
1400-1-1950-5-40	29,21±0,48	2,72±0,19	35,12±1,49
1400-1-1950-5-50	30,78±1,79	2,64±0,24	37,27±1,88

Як і твердість за Віккерсом, значення твердості за Берковичем зросли з 27,10 до 37,37 ГПа під час збільшення прикладеного тиску за тієї же температури спікання.

Значення в'язкості руйнування не сильно змінювалися з прикладеним тиском і щільністю, і всі вони перебували у вузькому діапазоні від 2,63 до 2,71 МПа·м<sup>1/2</sup>. Оскільки В<sub>4</sub>С і SiC мають подібний коефіцієнт теплового розширення, додавання SiC до В<sub>4</sub>С не викликало відхилення тріщин. Однак Ivzhenko та ін. показали, що у разі додавання TiH<sub>2</sub> до В<sub>4</sub>С в'язкість руйнування збільшилася внаслідок утворення TiB<sub>2</sub> в результаті реакції Ti в композиті з С, і оскільки коефіцієнти теплового розширення TiB<sub>2</sub> і В<sub>4</sub>С дуже різні, додавання TiB<sub>2</sub> у композити викликало відхилення тріщин від напрямку розповсюдження.

## ВИСНОВКИ

В композитах SiC–В<sub>4</sub>С, одержаних іскровим плазмовим спіканням за різної пікової температури або різним прикладеним тиском, температура спікання, яку витримували протягом 5 хв, становила 1800, 1850, 1900, 1950 °С за прикладеного тиску 50 МПа, а прикладений тиск становив 20, 30, 40 і 50 МПа за фіксованої температури 1950 °С, яку також витримували протягом 5 хв.

Співвідношення композита збільшувалася за рахунок підвищення температури спікання і тиску, який посилив механізм дифузії та зв'язок між частинками. Ультразвуковий аналіз підтвердив пряму залежність між щільністю та модулем пружності, зсувом, модулем всебічного стиску та твердістю. Зразки, спечені за температури 1950 °С, мали модуль пружності 409 ГПа, модуль зсуву 176 ГПа, модуль всебічного стиску 203 ГПа, твердість за Віккерсом 31 ГПа і твердість за Берковичем 37,27 ГПа. В'язкість руйнування не зазнала жодного впливу за зміною параметрів.

Результати підтвердили, що для ущільнення композитів SiC–В<sub>4</sub>С потрібні високі температури та високий тиск. Автори припускають, що температура спікання має більший вплив на кінцеву щільність порівняно з прикладеним тиском. Дійсно, зразок, спечений за найнижчої (1800 °С) температури та за тиску 50 МПа мав меншу щільність порівняно з зразком, спеченим за найнижчого (20 МПа) тиску та температури 1950 °С – 93,6 і 98,6 % відповідно.

## ПОДЯКИ

Дослідження було спонсоровано Національною науковою фундацією I/UCRC Award No 15540027. Погляди та висновки, що містяться в цьому документі, належать авторам, і їх не слід тлумачити як такі, що представляють офіційну політику Національного наукового фонду чи уряду США, виражену чи приховану. Уряд США уповноважений відтворювати та розповсюджувати передруки для урядових цілей, незважаючи на будь-які позначення авторського права у цьому документі. Додаткове фінансування було надано програмою “Матеріали для екстремальних динамічних середовищ”, спонсорованою Угодою про співробітництво з дослідницькими лабораторіями армії США (W911NF-12-2-0022). Zeynep Aygüzer Yaşar вдячний за стипендію Міністерства національної освіти Турецької Республіки.

Zeynep Aygüzer Yaşar<sup>1</sup>, Richard A. Haber<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Present Address: Department of Metallurgical and Materials Engineering, Hitit University, Corum, Turkey

<sup>2</sup>Department of Material Science and Engineering, Rutgers,  
The State University of New Jersey, Piscataway, USA  
Effect of sintering temperature and applied pressure  
on the properties of boron carbide- silicon carbide composites

To obtain high density boron carbide-silicon carbide composites, the spark plasma sintering method was used. 50%B<sub>4</sub>C-1.5%C-48.5%SiC mixture compositions were sintered at four different temperatures (1800°C, 1850°C, 1900°C, 1950°C) under 50 MPa pressure and four different applied pressures (20 MPa, 30 MPa, 40 MPa, and 50 MPa) at a constant temperature of 1950°C. The boron carbide-silicon carbide composites reached full density (> 99 % th. density) at 1950°C and under 50 MPa pressure. Samples were characterized using SEM, XRD, and ultrasound analysis. Density, Vickers hardness, Berkovich hardness and fracture toughness were also evaluated. Ultrasound analysis showed that increasing the sintering temperature and applied pressure increased the elastic modulus, shear, and bulk modulus of the composites. The samples densified at 1950°C under 50 MPa pressure, had 409 GPa elastic modulus, 176 GPa shear modulus, and 203 GPa bulk modulus. With increasing sintering temperature and pressure, the hardness and fracture toughness of the composites also increased. Vickers hardness values dramatically increased from 17.55 GPa (1800°C) to 30.78 GPa (1950°C) with increasing sintering temperature. The highest Berkovich hardness value was obtained as 37.37 GPa in the sample sintered at 1950°C under 50 MPa. The highest calculated fracture toughness values were 2.64 MPa·m<sup>1/2</sup> (1950°C under 50 MPa).

**Keywords:** silicon carbide, boron carbide, spark plasma sintering, mechanical properties, microstructure.

1. Feinle P., Knoch H. Product development with SiC and B<sub>4</sub>C ceramics. *3rd European Symposium on Engineering Ceramics*. 1991. P. 51–67.
2. Sahani P., Karak S.K. Mishra B., Chakravarty D., Chaira D. A comparative study on SiC–B<sub>4</sub>C–Si cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods, *metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2016. Vol. 47. P. 3065–3076.
3. Clark H.K., Hoard J.L. The crystal structure of boron carbide. *J. Am. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. P. 2115–2119.
4. Lee H., Speyer R.F. Pressureless sintering of boron carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86. P. 1468–1473.
5. Schmalzried C., Schwetz K.A. Silicon carbide- and boron carbide-based hard materials. *Ceramics Science and Technology*. 2010. Chapter 2: Materials and Properties. P. 131–227.
6. Cho N., Speyer R.F. Processing of Boron Carbide, *Mater. Sci. Eng. Ph.D.* 2005. 75 p.
7. Zhang M., Zhang W., Zhang Y., Gao L. Fabrication, microstructure and mechanical behavior of SiCw-B<sub>4</sub>C–Si composite. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 552. P. 410–414.
8. Wang Y.J., Peng H.X., Ye F., Zhou Y. Effect of TiB<sub>2</sub> content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*. 2011. Vol. 21, Suppl. 2. P. s369–s373.
9. Zhang Z., Du X., Wang W., Fu Z., Wang H. Preparation of B<sub>4</sub>C–SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 270–275.
10. Hayun S., Paris V., Dariel M.P., Frage N., Zaretsky E. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 3395–3400.
11. Vargas-Gonzalez L., Speyer R.F., Campbell J. Flexural strength, fracture toughness, and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2010. Vol. 7. P. 643–651.
12. Narushima T., Goto T., Maruyama M., Arashi H., Iguchi Y. Oxidation of boron carbide-silicon carbide composite at 1073 to 1773 K. *Mater. Trans.* 2003. Vol. 44. P. 401–406.
13. Groth B.P. On the Use of Raman Spectroscopy and Instrumented Indentation for Characterizing Damage in Machined Carbide Ceramics, Rutgers The State University of New Jersey-New Brunswick, 2013.
14. Slusark D.M. The Effect of Microstructural Variation on the Mechanical and Acoustic Properties of Silicon Carbide. Rutgers The State University of New Jersey-New Brunswick, 2012.
15. Lanfant B., Leconte Y., Bonnefont G., Garnier V., Jorand Y., Le Gallet S., Pinault M., Herlin-Boime N., Bernard F., Fantozzi G. Effects of carbon and oxygen on the spark plasma sin-

- tering additive-free densification and on the mechanical properties of nanostructured SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 3369–3379.
16. Schwetz K.A., ed., Silicon carbide based hard materials. Wiley-VCH, Germany, 2000.
  17. Sadow S.E., Agarwal A. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications, Artech House, 2004.
  18. Saxena K.K., Agarwal S., Khare S.K. Surface characterization, material removal mechanism and material migration study of micro EDM process on conductive SiC. *Procedia CIRP.* 2016. Vol. 42. P. 179–184.
  19. Izhevskiy V., Genova L., Bressiani J., Bressiani A. Silicon carbide: structure, properties and processing. *Cerâmica.* 2000. Vol. 46. P. 4–13.
  20. V Paris., Frage N., Dariel M.P., Zaretsky E. The spall strength of silicon carbide and boron carbide ceramics processed by spark plasma sintering. *Int. J. Impact Eng.* 2010. Vol. 37. P. 1092–1099.
  21. Ogawa I., Nishikubo K., Imamura T. Growth of graphite particles in carbons/SiC/B<sub>4</sub>C composites. *Carbon (N.Y.).* 1999. Vol. 37. P. 1000–1002.
  22. Raju K., Yoon D.-H. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, no. 16. P. 17947–17962.
  23. Liang H., Yao X., Huang Z., Zeng Y., Su B. Effect of sintering techniques on the microstructure of liquid-phase-sintered SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. P. 1863–1871.
  24. Šajgalík P., Sedláček J., Lenčević Z., Dusza J., Lin H.-T. Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics – A material with exceptional mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. P. 1333–1341.
  25. X Du., Zhang Z., Wang W., Wang H., Fu Z. Microstructure and properties of B<sub>4</sub>C–SiC composites prepared by polycarbosilane-coating/B<sub>4</sub>C powder route. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 1123–1129.
  26. Zhu Y., Wang F., Wang Y., Cheng H., Luo D., Zhao Y. Mechanical properties and microstructure evolution of pressureless-sintered B<sub>4</sub>C–SiC ceramic composite with CeO<sub>2</sub> additive. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 15108–15115.
  27. Yaşar Z.A., Haber R.A. Evaluating the role of uniformity on the properties of B<sub>4</sub>C–SiC composites. *Ceram. Int.* 2020.
  28. B Moshtaghoun.M., García D.G., Domínguez-Rodríguez A. High-temperature plastic deformation of spark plasma sintered boron carbide-based composites: The case study of B<sub>4</sub>C–SiC with/without graphite (g). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. P. 1127–1134.
  29. Ivzhenko V.V., Kaidash O.N., Sarnavskaya G.F., Dub S.N., Popov V.A., Bologova L.M., Lisovenko S.A. Special features of the formation of the structure and properties of materials from the B<sub>4</sub>C–TiH<sub>2</sub> powder system in reaction sintering under pressure. *J. Superhard Mater.* 2011. Vol. 33. P. 34–43.
  30. Lankau V., Martin H.P., Hempel-Weber R., Oeschler N., Michaelis A. Preparation and thermoelectric characterization of SiC–B<sub>4</sub>C composites. *J. Electron. Mater.* 2010. Vol. 39. P. 1809–1813.
  31. Sahani P., Karak S.K., Mishra B., Chakravarty D., Chaira D. Effect of Al addition on SiC–B<sub>4</sub>C cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 57. P. 31–41.
  32. Uehara M., Shiraishi R., Nogami A., Enomoto N., Hojo J. SiC–B<sub>4</sub>C composites for synergistic enhancement of thermoelectric property. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 409–412.
  33. Bagiński S.E. Effect of sintering time and composition of sintering aids. *Mater. Sci. Eng.* 2013. P. 1–49.
  34. Hulbert D.M., Jiang D., Dudina D.V., Mukherjee A.K. the synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 367–375.
  35. ASTM-E494-10, Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials. 2010.
  36. ASTM-C1327-15, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. 2019.
  37. Quinn G.D., Salem J., Bar-On I., Cho K., Foley M., Fang H. Fracture toughness of advanced ceramics at room temperature. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 1992. Vol. 97. P. 579–607.
  38. Zhang W., Yamashita S., Kita H. Effect of counterbody on tribological properties of B<sub>4</sub>C–SiC composite ceramics. *Wear.* 2020. Vol. 458–459, art. 203418.
  39. Zhang Z., Du X., Li Z., Wang W., Zhang J., Fu Z. Microstructures and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–SiC intergranular/intragranular nanocomposite ceramics fabricated from B<sub>4</sub>C, Si, and graphite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 2153–2161.



40. Thuault A., Marinel S., Savary E., Heuguet R., Saunier S., Goeuriot D., D Agrawal. Processing of reaction-bonded B<sub>4</sub>C–SiC composites in a single-mode microwave cavity. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 1215–1219.
41. Hayun S., Dilman H., Dariel M.P., Frage N., Dub S. The effect of carbon source on the microstructure and the mechanical properties of reaction bonded boron carbide. *Adv. Sinter. Sci. Technol. Ceram. Trans.* 2010. P. 27–39.
42. Dub S.N., Kushch V.I., Kaidash O.N., Sereda V.P., Panasyuk T.S. Initiation of a plastic flow in boron carbide at nanoindentation. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37. P. 8–13.
43. Zhang Z., Du X., Wang W., Fu Z., Wang H. Preparation of B<sub>4</sub>C–SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 270–275.

Надійшла до редакції 15.01.21

Після доопрацювання 01.03.21

Прийнята до опублікування 09.03.21