

В. В. Івженко^{1,*}, Е. С. Геворкян², Т. О. Косенчук¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула

НАН України, м. Київ, Україна

²Український державний університет залізничного транспорту,

м. Харків, Україна

*ivv@ism.kiev.ua

Спінання та властивості матеріалів на основі карбідів кремнію, бору і титана, отриманих методом електроіскрового спікання

Досліджено особливості електроіскрового спікання матеріалів на основі карбїду кремнію з добавками карбїдів бору і титану. Домішка карбїду титану активує процес ущільнення карбїду кремнію і дезактивує процес ущільнення суміші карбїдів кремнію та бору на початковій стадії спікання. Вивчено структуру і фізико-механічні властивості матеріалів систем SiC–B₄C–(0–15 % (за масою))TiC. Карбїд титану гальмує ріст зерна карбїду кремнію приблизно в 3 рази, що збільшує тріщиностійкість карбїду кремнію з домішками карбїдів бору і титану на 40–45 %. Отримано матеріал з тріщиностійкістю 6,3 МПа·м^{1/2} та підвищеною зносостійкістю.

Ключові слова: карбїд кремнію, карбїд бору, карбїд титану, електроіскрове спікання, температура, ущільнення, структура, пористість, тріщиностійкість, зносостійкість.

ВСТУП

Карбїд кремнію має значний потенціал для виготовлення високотемпературних, зносостійких і корозійностійких матеріалів внаслідок високої твердості, міцності, високого опору повзучості та значної стійкості до окиснення [1].

Технологію спікання під тиском (гарячого пресування) широко використовують в порошковій металургії тугоплавких сполук для отримання матеріалів з мінімальною пористістю. Змінюючи параметри процесу можна отримувати матеріали з різними пористістю та структурою. Для цього вивчають кінетику ущільнення зразків матеріалів під час спікання за залежностями усадки ($\Delta l/l$) від температури, тиску й тривалості витримки.

Отримання щільних виробів методом гарячого пресування з технічно чистих порошоків карбїду кремнію неможливо через незначну їх пластичність навіть за температури 2000 °C [2]. Ущільнення цих порошоків проходить тільки за температурами, близькими до температури дисоціації карбїду кремнію (2700 °C) і у разі введення домішок, що утворюють рідку фазу [3, 4]. Використання спікання під тиском дозволяє отримати щільні SiC-матеріали з найвищими фізико-механічними властивостями і виробити з них великих (діаметром до 350 мм) розмірів. Наразі це найкраща промислова технологія для одержання карбїдокремнієвих виробів, що працюють у складних експлуатаційних умовах.

Вплив домішок аморфного бору, карбіду бору, молібдену і дисиліциду молібдену на ущільнення карбіду кремнію за температур 2140–2170 °С було досліджено в [3]. Показано, що домішка аморфного бору в кількості 10–20 %¹ є найбільш ефективною для пресування щільних зразків (пористість 3–4 %) з порошків з розміром частинок 60 мкм за тиску 100 МПа. Також було показано, що оптимальний вміст аморфного бору та алюмінію в шихті, яку використовували для гарячого пресування за температури 2150 °С і тиску 45 МПа, складає, відповідно 1 і 5 %. Встановлено, що ущільнення карбіду кремнію в присутності бору і алюмінію проходить за рахунок появи рідкої фази на границях зерен карбіду кремнію [3]. З використанням методу гарячого пресування було розроблено промислову технологію виробництва виробів з матеріалу на основі SiC і B₄C. Основною структурною складовою становили кристали карбіду кремнію округлої форми (твердий розчин політипів 6H–SiC в 4H–SiC), які пов'язані евтектикою Si–B–C. В [5] як активатор під час спікання карбіду кремнію використовували C і B. Бор вводили в елементарній формі у вигляді B₄C чи SiB₆. Отримані експериментальні дані показують, що бор сприяє ущільненню за температур 1900–2100 °С. Вплив вуглецю і бору на спікання карбіду кремнію з питомою поверхнею 15,7 м²/г досліджено в [6]. Встановлено, що домішки вуглецю (без бору) сприяють незначному ущільненню. Вміст вуглецю 1,5–3,0 % є ефективним для затримки росту зерен карбіду кремнію. Домішки бору сприяють росту зерен, і в зразках з високим вмістом бору спостерігається структура з подовженими зернами довжиною до 40 мкм.

В якості зміцнюючої фази в матеріалах системи SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ використовують карбід титану і нітрид титану [7–9]. Присутність часток TiC змінює морфологію зерен карбіду кремнію – вони ускладнюють ріст подовжених кристалітів і забезпечують формування більш рівновісних зерен [8]. Знаходження в структурі матеріалу карбіду титану приводить до збільшення тріщиностійкості кераміки за рахунок механізму зміцнення через збільшення відхилення тріщин в подовжених зернах товщиною до 2,5 мкм [10].

Електроіскрове спікання (Flash Sintering (FS)) [11–13] – це новий процес виготовлення консолидованих матеріалів, що забезпечує швидкий нагрів, дозволяє зекономити енергію, час та ефективніше ущільнити кераміку порівняно з більш традиційними методами спікання. Електроіскрове спікання може бути інструментом не тільки для ущільнення матеріалів, але і для конструювання мікроструктури. Швидкість процесу дозволяє створити нові профілі температури, які можуть пригнічувати атомну дифузію і забезпечувати утворення термодинамічно метастабільних матеріалів і мікроструктур. Односпрямоване електричне поле є спільною рисою в більшості допоміжних методів спікання (ECAS), і може також впливати на мікроструктуру спечених матеріалів. У разі використання постійного електричного поля полярно залежні ефекти можна отримати як результат термічних градієнтів, які виникають в зразку: ефекту Пельтьє/Томсона [14]; електроміграції [15]; електрохімічного відновлення [16]. Ці спрямовані ефекти можна використати для розробки текстурованих або функціональних градієнтних мікроструктур.

Розроблений процес Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) дозволяє одночасно ущільнити та отримати текстуру у SiC-кераміці [17], причому у напрямку паралельному напрямку навантаження. Текстура утворюється внаслідок температурного градієнта в зразку за рахунок більш високого електричного опо-

¹ Тут і далі склад матеріалів і домішок приведено в % (за масою).

ру SiC в порівнянні з опором графітових пуансонів. Мікроструктура складається з великих пластинчатих кристалів SiC (товщиною 40–100 мкм, шириною до 500 мкм), а їх вісь *c* (напрямок повільного зростання) перпендикулярна напрямку пресування і транспорту парової фази. Вивчено механізми, які забезпечують ущільнення і утворення текстури у SiC в присутності 10 % домішок карбиду бору та без них і показано, що для отримання щільних матеріалів в процесі спікання необхідна присутність рідкої фази [17].

Мета роботи полягає у вивченні закономірностей формування структури та дослідженні властивостей матеріалів на основі карбідів кремнію, бору і титану отриманих методом електроіскрового спікання за тиску 35 МПа .

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження використали порошок α -SiC марки M5 виробництва Запорізького абразивного комбінату з середнім розміром часток 5 мкм. Вихідний порошок містив ~ 98 % SiC і не більше 0,1 % Fe, 1,5 % O і 0,4 % C_{вільн}. В якості активатора ущільнення карбиду кремнію використали V₄C виробництва Запорізького абразивного комбінату (ДГСТ-5744–74). Вихідний порошок містив 70,1 % V_{заг}, 23,7 % C_{заг}, 0,9 % B₂O₃, 6,4 % C_{вільн}. Розмел порошок проводили в шаровому млині у вологому середовищі з використанням футерованого карбідом бору барабану і подріблювальних тіл з карбиду бору. Тривалість розмелу становила 72 год. Після розмелу карбиду бору його питома поверхня становила 4,8 м²/г, а середній розмір часток – 3 мкм. Вміст порошку V₄C у вихідній шихті складав 10 %. В якості добавки використали порошок TiC (ТУ 88 УРСР ІНМ 689–79) із середнім розміром часток 4 мкм. Змішування порошоків проводили в шаровому млині впродовж 24 год.

Зразки отримували електроіскровим спіканням в графітових прес-формах за температури 1900 °С під тиском 35 МПа протягом 3–15 хв. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагріву – 300 град/хв. Спікання проводили у вакуумі 10⁻² мм рт. ст.

Густина і пористість матеріалу розраховували за методикою, регламентованою ДСТУ EN ISO 3369:2014.

Зразки матеріалів досліджували в ТОВ “Технології високих енергій” (м. Вінниця, Україна). Дослідження було проведено з використанням скануючого електронного мікроскопу Tescan Vega 3 SBH EP. Мікроструктурні дослідження проводили за напруги 30 кВ за режимами BSE (відбитих електронів) і SE (вторинних електронів) з різним збільшенням. Визначення хімічного складу здійснювали за методами картування за прискорюючої напруги 30 кВ, точкового аналізу та сканування поверхні зразка площею 0,09–0,25 мм². Енергодисперсійний спектрометр Bruker Quantax 610M, що встановлений на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 SBH EP, дозволяє детектувати елементи від В (*z* = 4) до Am (*z* = 95). Визначення кількісного та якісного фазового складу проб проводили з використанням рентгенівського дифрактометра Inel EQUINOX-1000 у мідному випромінюванні (CuK α = 0,15418 нм) в умовах ковзаючої геометрії з кутом рентгенівського випромінювання відносно поверхні зразку 5° із реєстрацією дифрагованого випромінювання на кутах 2 θ від 10° до 110° радіальним позиційно-чутливим детектором. Зйомку зразків проводили за напруги на рентгенівській трубці 30 кВ і сили струму 15 mA. Аналіз отриманих рентгенівських спектрів здійснено з використанням програмного забезпечення Match, шляхом порівняння порошкових дифрактограм зразків з даними бази.

Вимірювання твердості за Віккерсом H_V (за навантаження 150 Н) проводили на цифровому мікротвердомірі Matsuzawa MXT70. Відбиток пірамідки вивчали на оптичному мікроскопі NU-2E (фірми “Carl Zeiss”) за 750-тикратного збільшення. Визначення тріщиностійкості (в’язкості руйнування K_{Ic}) проводили по методу Еванса-Чарльза по довжині радіальних тріщин з кутів відбитка індентора Віккерса.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З вихідних порошкових сумішей складу 85SiC–15TiC, 90SiC–10B₄C, 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC за температури 1800 і 1900 °С, за витримки 5, 10, 15 хв було виготовлено зразки матеріалів Ø 11мм.

На рис. 1 представлено залежності температури T і тиску p від часу t для спікання за 1900 °С. Тиск надавали за температури 1000 °С, збільшували до 35 МПа за 3 хв і зменшували до 0 МПа через 3 хв після початку охолодження.

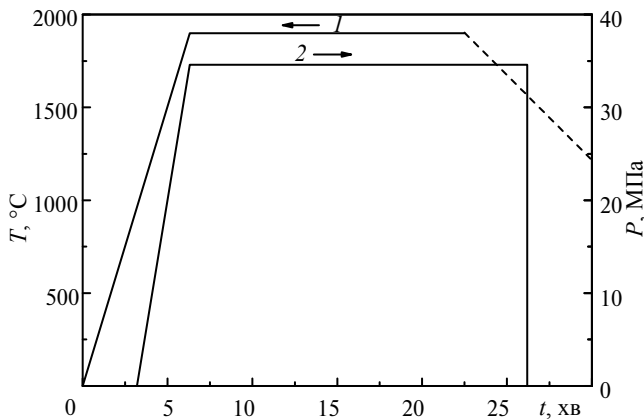


Рис. 1. Залежність температури і тиску від часу електроіскрового спікання.

На рис. 2 представлено залежності лінійної усадки $\Delta l/l$ зразків матеріалів 90SiC–10B₄C і 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC від часу спікання під тиском за 1900 °С. Процес ущільнення може бути розділений на дві стадії, що відрізняються механізмом масопереносу. Перша стадія характеризується швидким ущільненням: за перші ~ 6 хв нагріву з 1000 до 1900 °С (~ 2,5 хв) та витримки (~ 3,5 хв) на неї припадає ~ 90 % загального ущільнення. Друга стадія характеризується низькою швидкістю ущільнення і її від’ємним прискоренням.

Для уточнення впливу домішки карбіду титану на ущільнення карбіду кремнію було проведено дослідження залежності пористості карбіду кремнію з домішкою активатора ущільнення В₄С і без від вмісту TiC, спеченого за 1800 та 1900 °С (рис. 3). Зразки спікали за тиску 35 МПа впродовж 15 хв. Аналіз результатів показує, що карбід титану суттєво збільшує ущільнення карбіду кремнію за відсутності активатора ущільнення В₄С. За температури спікання 1800 °С у разі введення 15 % TiC пористість матеріалу зменшується з 25,0 до 18,6 % (крива 1), за температури спікання 1900 °С пористість зменшується з 19,2 до 13,2 % (крива 2). У разі введення активатора ущільнення В₄С в кількості 10 % (в співвідношенні з SiC) за температури спікання 1800 °С пористість матеріалів збільшується з 9,4 % (без домішки TiC) до 10,7 % (з домішкою TiC, крива 3), що вказує на дезактивацію ущільнення. Але в матеріалах, спечених за 1900 °С дезактивація процесу незначна (крива 4).

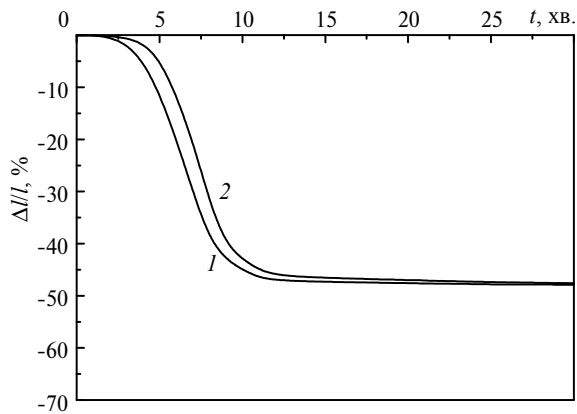


Рис. 2. Залежність усадки $\Delta l/l$ зразків матеріалів від часу електроіскрового спікання за температури 1900 °С: матеріали 90SiC–10B₄C (1), 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC (2).

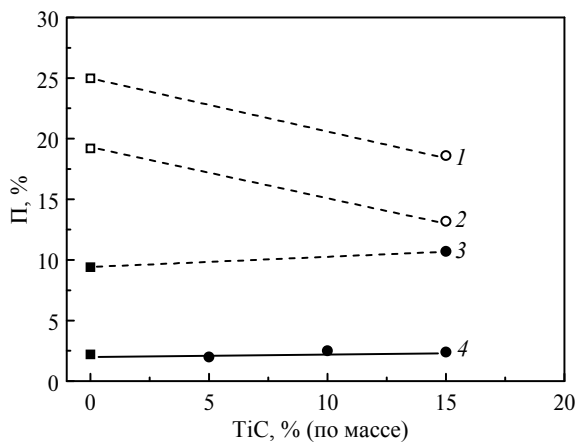
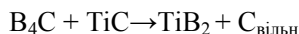


Рис. 3. Залежність пористості матеріалів від вмісту карбіду титану за температури спікання 1800 (1, 3) і 1900 (2, 4) °С: матеріали без домішки В₄С (1, 2) і з домішкою 10 % В₄С (3, 4).

На рис. 4 представлено залежності пористості матеріалів складу 85SiC–15TiC, 90SiC–10B₄C, 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC від часу витримки за 1900 °С. В матеріалах без домішки В₄С, спечених за витримки 3 та 15 хв, під час введення TiC спостерігали зменшення пористості відповідно з 19,0 до 13,2 % (крива 1). В матеріалах з домішкою В₄С, спечених за витримки 3 та 5 хв, у процесі введенні TiC спостерігали збільшення пористості відповідно на 1,9 і 1,2 % (криві 2, 3).

Домішка карбіду бору активує процес ущільнення карбіду кремнію через утворення рідкої фази Si–B–C [5]. Домішка карбіду титану також активує процес ущільнення карбіду кремнію через, на погляд авторів, його нестехіометричність і появу рідкої фази в системі Si–Ti–C [18]. Але кількість її незначна, тому спостерігається невеликий вплив карбіду титану на ущільнення карбіду кремнію. Відомо [19], що за температури більш 1800 °С бориди більш термодинамічно стабільні, ніж карбіди. У разі сумісного введення карбідів бору і титану кількість рідкої фази у вигляді евтектики Si–B–C зменшується через взаємодію В₄С і TiC на міжфазних границях з утворенням дибориду титану та вільного вуглецю згідно обмінній реакції:



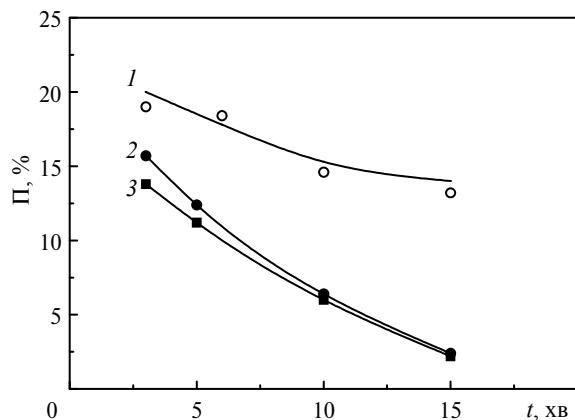


Рис. 4. Залежність пористості матеріалів від часу спікання за температури спікання 1900 °C: 85SiC–15TiC (1), 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC (2), 90SiC–10B₄C (3).

Таким чином, у разі сумісного введення карбідів бору і титану процес ущільнення гальмується на перших хвиликах ізотермічної витримки за температури 1900 °C і за низької температури спікання 1800 °C. У разі збільшення витримки, температура спікання дезактивація процесу зменшується до мінімуму.

Отримані результати узгоджуються з даними [20], де показано, що за гарячого пресування матеріалів системи SiC–B₄C–TiC карбід титану дезактивує ущільнення матеріалу.

В табл. 1 надано результати рентгенофазового аналізу матеріалу 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC, спеченому за температури 1900 °C впродовж 15 хв.

Таблиця 1. Результати кількісного рентгенофазового аналізу зразків матеріалів 90SiC–10B₄C, 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC, спечених за температури 1900 °C

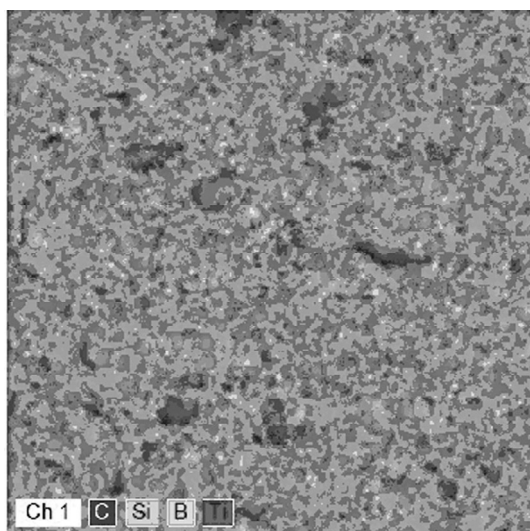
Склад шихти, % (за масою)	Час, хв	Вміст фаз, % (за масою)			
		SiC	SiC	B ₄ C	TiB ₂
90SiC, 10B ₄ C	15	89,6	4,4	6,0	
90SiC, 10B ₄ C, 15TiC	15	20,1	49,6	4,7	25,5

Результати аналізу свідчать про утворення в матеріалі з шихти вихідного складу 76,5 % SiC, 8,5 % B₄C, 15 % TiC дибориду титану після спікання за температури 1900 °C.

Методами структурного та мікрорентгеноспектрального аналізів досліджено зразки отриманих матеріалів. Структура матеріалу 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC складається із сірих зерен матричної фази карбиду кремнію, темних включень карбиду бору та світлих включень дибориду титану розміром 1–7 мкм (рис. 5). В табл. 2 надано результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків матеріалу 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC, спечених за температури 1900 °C і витримки 5 і 15 хв.

З табл. 2 видно, що за збільшенням часу витримки з 5 до 15 хв вміст вуглецю у включеннях дибориду титану зменшується з 16,44 до 7,28 %, а бору збільшується з 39,06 до 43,27 %. За такої умови у включеннях карбиду бору вміст вуглецю збільшується з 21,42 до 23,07 %, а бору зменшується з 78,45 до 74,05 %. З отриманих даних випливає, що утворення дибориду титану та збі-

льшення кількості вільного вуглецю відбувається на стадії нагріву та на перших хвилинах ізотермічної витримки.



Map

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Silicon	14	765849	62.02	50.78	31.86	2.56	4.13
Boron	5	3382	41.62	34.08	55.55	7.14	17.15
Titanium	22	35560	9.52	7.79	2.87	0.33	3.45
Carbon	6	45422	6.40	6.40	9.39	0.00	0.00
Iron	26	1290	0.91	0.75	0.24	0.09	9.45
Calcium	20	1491	0.25	0.21	0.09	0.04	17.11
		Sum	120.72	100.00	100.00		

Рис. 5. Мікроструктура поверхні шліфа матеріалу $76,5\text{SiC}-8,5\text{B}_4\text{C}-15\text{TiC}$, отриманого за температури спікання $1900\text{ }^\circ\text{C}$, тиску 35 МПа , часу витримки 15 хв та результати його мікрорентгеноспектрального аналізу.

Таблиця 2. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразку матеріалу $76,5\text{SiC}-8,5\text{B}_4\text{C}-15\text{TiC}$, спеченого за температури $1900\text{ }^\circ\text{C}$

Характеристика фази	Час, хв	Вміст елементів, % (за масою)			
		C	B	Ti	Si
TiB_2	5	16,44	39,06	59,49	
B_4C	5	21,42	78,45		
TiB_2	15	7,28	43,27	62,13	
B_4C	15	23,07	74,05		

На рис. 6 представлено залежності твердості отриманих матеріалів від часу витримки за температури $1900\text{ }^\circ\text{C}$. Твердість збільшується в ~ 2 рази у разі збільшення витримки з 5 до 15 хв . Водночас твердість матеріалу $76,5\text{SiC}-8,5\text{B}_4\text{C}-15\text{TiC}$ менше, ніж твердість матеріалу без домішки карбіду титану на всьому інтервалі, що досліджували, і за витримки 15 хв зменшується на

~ 18 %. Навпаки, твердість матеріалу 85SiC–15TiC приблизно в 2 рази більше твердості чистого карбиду кремнію.

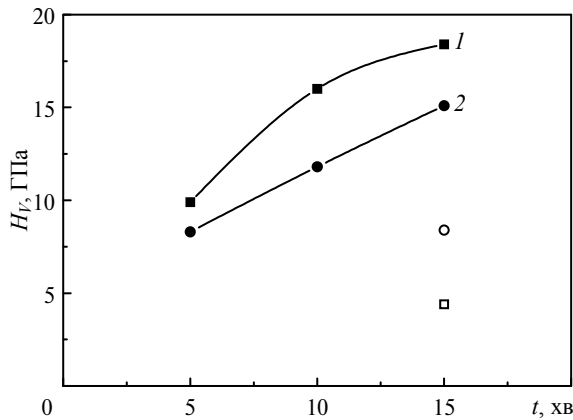


Рис. 6. Залежність твердості H_V матеріалів від часу t спікання за температури спікання 1900 °С: 90SiC–10B₄C (1, ■), 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC (2, ●), 85SiC–15TiC (○), карбід кремнію (□).

На рис. 7 представлено залежності тріщиностійкості отриманих матеріалів від часу витримки за температури 1900 °С. Тріщиностійкість K_{Ic} матеріалу 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC більше, ніж матеріалу 90SiC–10B₄C на всьому досліджуємому інтервалі часу витримки і збільшується з 4,4 до 6,3 МПа·м^{1/2} (на 43 %) у разі збільшення часу витримки з 5 до 15 хв. Тріщиностійкість матеріалу 90SiC–10B₄C суттєво зменшується за витримки 15 хв після росту за 10 хв незважаючи на ущільнення матеріалу з 6,4 до 2,2 % пористості. Це пов'язано зі значним зростанням розмірів зерна (кристалітів) карбиду кремнію. В табл. 3 надано результати вимірювання товщини зерна карбиду кремнію в матеріалах з домішкою карбиду бору і домішкою карбідів бору та титану за різної ізотермічної витримки.

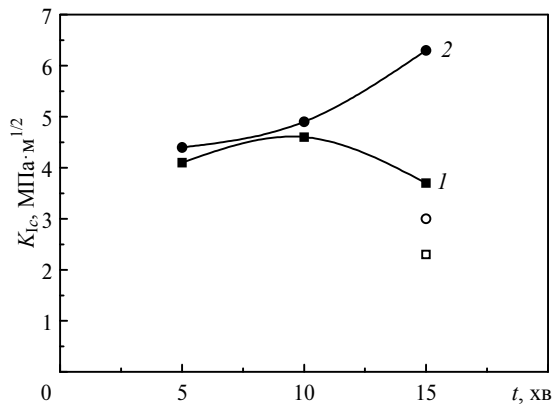


Рис. 7. Залежність тріщиностійкості матеріалів від часу спікання за температури спікання 1900 °С: 90SiC–10B₄C (1, ■), 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC (2, ●), 85SiC–15TiC (○), карбід кремнію (□).

Результати досліджень показують, що за збільшенням часу витримки за температури 1900 °С з 5 до 15 хв розмір зерна збільшується в ~ 2 рази і за витримки 15 хв тріщиностійкість матеріалів 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC (6,3 МПа·м^{1/2}) на ~ 70 % вище, ніж матеріалів 90SiC–10B₄C (3,7 МПа·м^{1/2}).

Таблиця 3. Результати виміру товщини зерна карбиду кремнію в зразках матеріалів 90SiC–10B₄C і 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC, отриманих за температури спікання 1900 °С, тиску 35 МПа, часу витримки 5 і 15 хв

№ п/п	Матеріал	Час витримки, хв	Товщина зерна, мкм
1	90SiC–10B ₄ C	5	2
2	76,5SiC–8,5B ₄ C–15TiC	5	1
3	90SiC–10B ₄ C	15	4
4	76,5SiC–8,5B ₄ C–15TiC	15	2

На рис. 8, 9 приведено концентраційні залежності твердості та тріщиностійкості матеріалів систем SiC–TiC, (90SiC–10B₄C)–TiC, отриманих за температури спікання 1900 °С, тиску 35 МПа, часу витримки 15 хв. На всьому інтервалі вмісту TiC, який досліджували, в вихідній шихті твердість зменшується, а тріщиностійкість збільшується. Підвищення в'язкості виникає в результаті збільшення енергії руйнування матеріалу. Включення дибориду титану, які утворюють напружений стан в матеріалі за рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення з матричною фазою на основі SiC та B₄C, перешкоджають розвитку тріщини і збільшують площу поверхні руйнування [21]. Винятком є матеріали системи SiC–TiC. Вони мають вищу твердість, ніж чистий карбід кремнію через краще ущільнення.

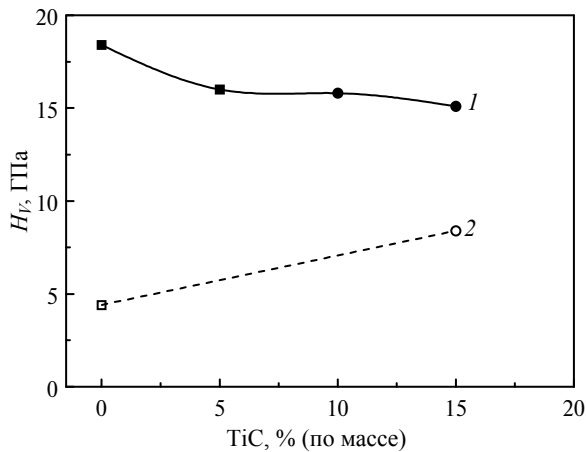


Рис. 8. Концентраційна залежність твердості H_V матеріалів від вмісту карбиду титану, отриманих за температури спікання 1900 °С і витримки 15 хв: SiC–B₄C–TiC (1, ●), 90SiC–10B₄C (■), SiC–TiC (2), карбід кремнію (□).

На рис. 10 показано результати розрахунку залежностей зносостійкості матеріалів 90SiC–10B₄C, 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC за часом ізотермічної витримки за температури 1900 °С. Розрахунок проведено з використанням результатів досліджень залежності зносостійкості композиційного матеріалу від його твердості та тріщиностійкості [22], а саме формули

$$S = H_V^{0,5} K_{Ic}^{0,75}$$

де S – зносостійкість; H_V – твердість; K_{Ic} – тріщиностійкість.

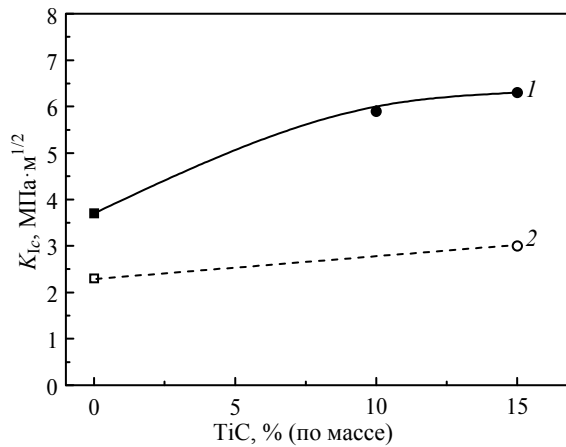


Рис. 9. Концентраційна залежність тріщиностійкості K_{Ic} матеріалів від вмісту карбіду титану, отриманих за температури спікання 1900 °С, витримці 15 хв: матеріали системи SiC–B₄C–TiC (1, ●), 90SiC–10B₄C (■), SiC–TiC (2), карбід кремнію (□).

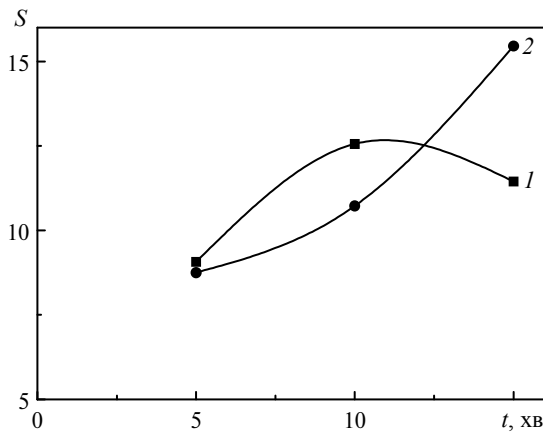


Рис. 10. Залежність зносостійкості матеріалів від часу спікання за температури спікання 1900 °С: 90 SiC–10 B₄C (1); 76,5 SiC–8,5 B₄C–15 TiC (2).

Отримані результати показують, що максимальна зносостійкість матеріалу 90SiC–10B₄C становить 12,6, а матеріалу 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC – 15,5. Таким чином, зносостійкість матеріалу з домішками карбідів бору і титану на ~ 25 % вища, ніж матеріалу 90SiC–10B₄C, спечених за оптимальними параметрами.

Використання отриманих результатів суттєво збільшить ресурс роботи виробів з карбіду кремнію, які працюють в умовах аероабразивного і механічного зносу в широкому інтервалі температур.

ВИСНОВКИ

Особливістю електроіскрового спікання матеріалів на основі карбіду кремнію з домішками карбідів бору і титану є те, що домішка карбіду титану активує процес ущільнення карбіду кремнію і дезактивує процес ущільнення суміші карбідів кремнію і бору на початковій стадії спікання.

Дослідження зміни твердості та тріщиностійкості матеріалів в залежності від часу витримки за електроіскрового спікання показало, що тріщиностійкість карбіду кремнію з домішкою карбіду бору збільшується з 4,1 до

4,6 МПа·м^{1/2} за збільшення часу витримки з 5 до 10 хв і зменшується до 3,7 МПа·м^{1/2} за збільшення часу витримки до 15 хв через збільшення в ~ 2 рази розмірів зерна. Встановлено, що карбід титану в кількості 15 % гальмує ріст зерен карбіду кремнію в ~ 2 рази, і тріщиностійкість карбіду кремнію з домішками карбідів бору і титану збільшується на ~ 45 % (з 4,4 МПа·м^{1/2} за 5 хв витримки до 6,3 МПа·м^{1/2} за 15 хв витримки).

Отримані залежності зносостійкості матеріалів складу 90SiC–10B₄C і 76,5SiC–8,5B₄C–15TiC від часу електроіскрового спікання. Встановлено, що зносостійкість матеріалу з домішками карбідів бору і титану на ~ 25 % вище, ніж матеріалу 90SiC–10B₄C, спечених за оптимальними параметрами.

V. V. Ivzhenko¹, E. S. Gevorkyan², T. O. Kosenchuk¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

Sintering and properties of materials based on silicon, boron and titanium carbides obtained by electrospark sintering

The peculiarities of electrospark sintering of materials based on silicon carbide with the addition of boron and titanium carbides have been studied. The titanium carbide impurity activates the process of compaction of silicon carbide and deactivates the process of compaction of a mixture of silicon carbides and boron at the initial stage of sintering. The structures and physical and mechanical properties of materials of SiC–B₄C–(0–15 wt %) TiC systems have been studied. Titanium carbide inhibits the growth of silicon carbide grain by about 3 times, which increases the crack resistance of the studied silicon carbide with impurities of boron and titanium carbides by 40–45 %. A material with a crack resistance of 6.3 MPa·m^{1/2} and increased wear resistance was obtained.

Keywords: silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, electrospark sintering, temperature, sealing, structure, porosity, crack resistance, wear resistance.

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. Москва: Металлургия, 1977. 216 с.
2. Kriegesmann J. Comprehensive hard materials. *Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics. Section II: Synthesis and Processing* / ed. V.K. Sarin. Elsevier, 2014. Vol. 2. Ceramics. P. 89–175.
3. Гаршин А.П., Карлин В.В., Олейник Г.С., Островерхов В.И. Конструкционные карбидокремниевые материалы. Ленинград: Машиностроение, 1975. 152 с.
4. Мельникова В.А., Казаков В.К., Кислый П.С., Сульженко В.К. Изучение структуры и свойств керамики карбид кремния–нитрид алюминия при высоких температурах. *Сверхтв. материалы*. 1991. № 5. С. 33–36.
5. Prochaska S., Scanlan R. M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1975. Vol. 58. P. 72.
6. Lange F.F., Gupta T.K. Sintering of SiC with boron compounds. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976. Vol. 59. P. 537–638.
7. Kim Y.-W., Lee S.-G., Lee Y.-I. Pressureless sintering of SiC–TiC composites with improved fracture toughness. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35, no. 22. P. 5569–5574.
8. Ahmoye D., Krstic V. D. Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO₂ to TiC. *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50, no. 7. P. 2806–2812.
9. Kim K.M., Jang S.H., Kim Y.-W., Seo W.-S. Thermal and mechanical properties of SiC–TiC_{0.5}N_{0.5} composites. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 98, no. 2. P. 616–623.
10. Lee Y.-I., Kim Y.-W. Toughening mechanisms in SiC–TiC composites. *JCS Japan*. 2004. Vol. 112, no. 1301. P. 18–21.
11. Эйди К. Керамические материалы, обрабатываемые электроимпульсным методом. *Оё кикай когаку*. 1983. Vol. 24. no. 13. С. 178–183

12. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания. *Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. № 2. С. 107–114.
13. Lee J.-H., Ju J.-Y., Kim C.-H., Shin Y.-D. A Study on optimum spark plasma sintering conditions for conductive SiC–ZrB₂ composites. *J. Electr. Eng. Technol.* 2011. Vol. 6. no. 4. P. 543–550.
14. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Reece M. Ultra-high temperature spark plasma sintering of α -SiC. *Ceram. Int.* 2015. 41. P. 225–230.
15. Zhao, J.; Garay, J. E.; Anselmi-Tamburini, U.; Munir, Z. A. Directional electromigration-enhanced interdiffusion in the Cu–Ni system. *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102, art. 114902.
16. Kim S.W., Kim S.G., Jung J.I., Kang S.J.L., Chen I.W. Enhanced grain boundary mobility in yttria-stabilized cubic zirconia under an electric current. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94, no. 12. P. 4231–4238.
17. Grasso S., Kim E.-Y., Saunders T., Yu M., Choi S.-H., Tudball A., Reece M. Ultra-rapid crystal growth of textured SiC using Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) route. *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, no. 4. P. 2317–2321
18. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надудкин А.В. Влияние стехиометрии карбидов титана на формирование фазы Ti₃SiC₂ в системе TiC–SiO. *Изв. Коми НЦ УрО РАН*. 2011. Т. 8, № 4. С. 24–28.
19. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора, Киев: Наук. думка, 1988. 213 с.
20. Ivzhenko V.V., Kaidash O.N., Sarnavskaya G.F., Dub S.N., Tkach V.N. Production and properties of hot-pressed materials based on silicon carbide with additions of boron and titanium carbides. *Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 5. С. 306–313.
21. Эванс А.Г., Ленгдон Т.Г. Конструкционная керамика. Москва: Металлургия, 1980. 256 с.
22. Майстренко А.Л., Дуб С.Н. Прогнозирование износостойкости хрупких материалов по твердости и трещиностойкости. *Заводская лаборатория*. 1993. № 1. С. 52–57.

Надійшла до редакції 29.04.21

Після доопрацювання 07.06.21

Прийнята до опублікування 08.06.21