

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ TaSi₂–SiC, *IN SITU* АРМИРОВАННОЙ ДИСКРЕТНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2018 г. С. Воротыло, Е.Д. Полозова, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 14.08.18 г., подписана в печать 12.09.18 г.

Изучена возможность повышения механических свойств керамического материала системы TaSi₂–SiC путем армирования нановолокнами карбида кремния, формируемыми *in situ* в волне горения СВС-системы. Для получения нановолокон, а также повышения экзотермичности реакционных смесей применялась энергетическая добавка политетрафторэтилена (ПТФЭ) C₂F₄. С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при использовании механического активирования исходных реакционных смесей была получена керамика 70%TaSi₂ + 30%SiC, в которой карбид кремния находится в виде округлых зерен и дискретных нановолокон. Спеченные с помощью горячего прессования армированные керамические образцы имели относительную плотность до 98 %, твердость 19,0–19,2 ГПа и трещиностойкость 7,5–7,8 МПа·м^{1/2}, что заметно превосходит трещиностойкость ранее полученной без добавок ПТФЭ керамики близкого состава.

Ключевые слова: TaSi₂, SiC, нановолокна, высокотемпературная керамика, СВС.

Воротыло С. — аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: s.vorotilo@misis.ru.

Полозова Е.Д. — студент, лаборант кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: polozova.katena@mail.ru.

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Воротыло С., Полозова Е.Д., Левашов Е.А. Особенности синтеза высокотемпературной керамики TaSi₂–SiC, *in situ* армированной дискретными нановолокнами карбида кремния. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 72–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-72-76.

Vorotilo S., Polozova E.D., Levashov E.A.

Peculiarities of the synthesis of high-temperature ceramics TaSi₂–SiC, reinforced *in situ* by discrete silicon carbide nanofibers

The possibility of the increase of the properties of ceramics in the TaSi₂–SiC system via the reinforcement by the SiC nanofibers formed *in situ* in the combustion wave has been studied. For the formation of nanofibers as well as for increase of the exothermicity of the reaction mixtures, energetic additive PTFE (C₂F₄) was used. Using the method of self-propagating high-temperature synthesis of the mechanically activated mixtures, 70%TaSi₂+30%SiC ceramic was produced, with SiC present as the round-shaped grains and as nanofibers. Ceramic specimens sintered by hot pressing were characterized by relative density up to 98 %, hardness 19,0–19,2 GPa and fracture toughness 7,5–7,8 MPa·m^{1/2}, which is noticeably above the fracture toughness of the ceramic with similar composition produced without the PTFE additions.

Keywords: TaSi₂, SiC, nanofibers, high-temperature ceramics, SHS.

Vorotilo S. — Postgraduate student, Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PMaMC), NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky ave, 4), Engineer of Research Education Center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: s.vorotilo@misis.ru.

Polozova E.D. — Student, Labassistant, Department PMaMC NUST «MISIS». E-mail: polozova.katena@mail.ru.

Levashov E.A. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department PMaMC, Head of REC SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Vorotilo S., Polozova E.D., Levashov E.A. Peculiarities of the synthesis of high-temperature ceramics TaSi₂–SiC, reinforced *in situ* by discrete silicon carbide nanofibers. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 72–76 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-72-76.

Введение

Карбид кремния (SiC) обладает высокими механическими свойствами и стойкостью к окислению при температурах до 1200 °С. Карбидокремниевая керамика находит широкое применение в качестве как высокотемпературного конструкционного материала, так и прекурсоров для нанесения покрытий [1, 2]. Однако карбид кремния обладает рядом недостатков, в том числе низкой трещиностойкостью, которые ограничивают применение этого перспективного материала [3–5].

Ранее было показано, что СВС-композиты TaSi₂—SiC обладают повышенной трещиностойкостью, достигающей 6,5 МПа·м^{1/2}, благодаря формированию иерархической микроструктуры [6, 7]. Дисилицид тантала имеет высокую стойкость к окислению при температурах до 1600 °С, а комплексные оксидные фазы TaSiO_x — высокие антифрикционные свойства и эффективно защищают материал от окисления [8]. Композиты TaSi₂—SiC перспективны для применения не только как конструкционные материалы, но и как прекурсоры (катоды-мишени) для ионно-плазменных технологий осаждения покрытий.

Дальнейшего увеличения механических свойств композитов TaSi₂—SiC можно достичь путем армирования керамической матрицы дискретными нановолокнами SiC [9]. Повышение трещиностойкости и термостойкости исключительно важно для материала мишеней-катодов, применяемых в ионно-плазменных процессах осаждения покрытий. Введение нановолокон SiC по традиционной порошковой технологии не всегда эффективно из-за сложности их равномерного распределения в материале и дороговизны исходного сырья.

Применение газифицирующих добавок политетрафторэтилена (ПТФЭ) при синтезе SiC позволяет получать в продуктах горения карбидокремниевые нановолокна [10–15]. При этом одновременно решается проблема синтеза и равномерного распределения нановолокон в керамической матрице. Кроме того, газифицирующие добавки значительно влияют на макрокинетические параметры горения: увеличивают скорость и температуру горения, снижают температуру инициирования, обеспечивают более полную конверсию реагентов в волне горения [16–18].

Целью данной работы являлось исследование возможности получения высокотемпературных керамических материалов TaSi₂—SiC с иерархи-

чески организованной микроструктурой и *in situ* армированием сформированными нановолокнами SiC.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов использовались порошки:

- тантала марки ТаПМ зернистостью менее 63 мкм;
- кремния, полученного размолотом монокристаллов КЭФ-4.5 (фракция менее 63 мкм);
- сажи марки П804Т;
- политетрафторэтилена марки Ф-4.

Готовились смеси двух составов, мас. %:

1 — 53%Ta + 38%Si + 9%С;

2 — 54%Ta + 33%Si + 3%С + 10%С₂F₄.

Для повышения их реакционной способности проводили механическое активирование в планетарной центробежной мельнице Активатор-2S в течение 20 мин (694 об/мин, $K = 1$). Синтез осуществляли в СВС-реакторе в атмосфере аргона при давлении 3 атм. Температуру (T_r) и скорость (U_r) горения реакционных смесей измеряли в реакторе постоянного давления с использованием высокоскоростной видеокамеры Panasonic WVBL600 и микротермопары W/Re. Микроструктурные исследования продуктов горения и компактной спеченной керамики выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Hitachi» S3400N (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Продукты горения размалывали в шаровой вращающейся мельнице в барабане с твердосплавной футеровкой и твердосплавными шарами в течение 4 ч. Спекание проводили на горячем прессе Direct Hot Pressing - DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) при температуре 1600 °С, давлении 30 МПа, выдержке 10 мин.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость образцов измеряли на приборе HVS-50 с нагрузкой 20 кг и выдержкой 10 с. Данная нагрузка была выбрана для формирования отчетливо различимых трещин в углах отпечатков, которые использовали для вычисления трещиностойкости по методике [11].

Результаты и их обсуждение

Введение в реакционную смесь ПТФЭ в количестве 10 мас. % существенно повлияло на макро-

Фазовый состав продуктов горения исследуемых смесей

Состав смеси	Фаза	Структурный тип	Содержание, мас. %	Периоды, нм
1	TaSi ₂	hP9/3	68	$a = 0,4787$ $c = 0,6576$
	beta-SiC	cF8/3	32	$a = 0,4352$
2	TaC	cF8/2	2	$a = 0,4454$
	TaSi ₂	hP9/3	65	$a = 0,4789$ $c = 0,6578$
	beta-SiC	cF8/3	33	$a = 0,4352$

кинетические параметры горения. Так, для смеси состава 1 значения $T_r = 1357$ °C, $U_r = 0,21$ см/с, а для смеси 2 с добавкой ПТФЭ $T_r = 1637$ °C, $U_r = 0,25$ см/с. Из таблицы видно, что в продуктах горения смеси 2 в незначительном количестве присутствует фаза TaC.

Характерные микроструктуры продуктов горения, полученных из смесей обоих составов, приведены на рис. 1. Из его данных следует, что

они имеют иерархическое строение, заключающееся в том, что зерна фаз TaSi₂ и SiC размером до 4 мкм (рис. 1, а) окружены наноразмерными зернами этих же фаз, сформировавшимися в зоне вторичного структурообразования (рис. 1, б). Подробно механизм образования подобной структуры рассмотрен в работе [6]. Продукты горения из смеси 2 наряду с двухуровневой структурой содержат равномерно распределенные в керамической матрице дискретные нановолокна SiC_f диаметром 70–90 нм и длиной до 5 мкм (см. рис. 1, в, г). Согласно результатам микроструктурных исследований объемная доля этих волокон составляет 5–7 об. %.

Механизм химических и структурно-фазовых превращений, приводящих к образованию нановолокон SiC при горении смесей Si + C + C₂F₄, описан в работе [10]. Следует отметить, что горение смеси Ta + Si + C + C₂F₄ не сопровождается формированием кристаллического фторида тантала, но появляется небольшое количество TaC (см. таблицу), что предположительно может быть результатом выделения газообразных соединений

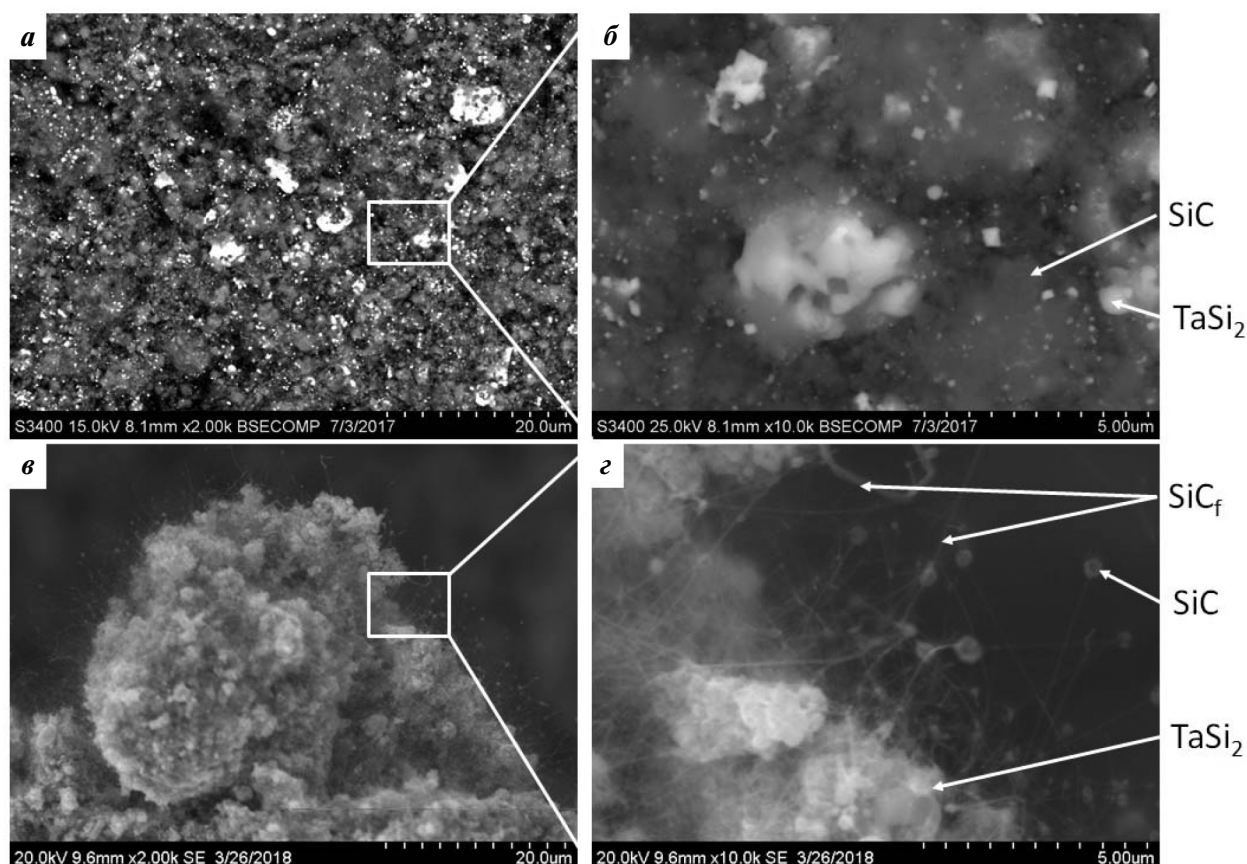


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения из смесей составов 1 (а, б) и 2 (в, г)

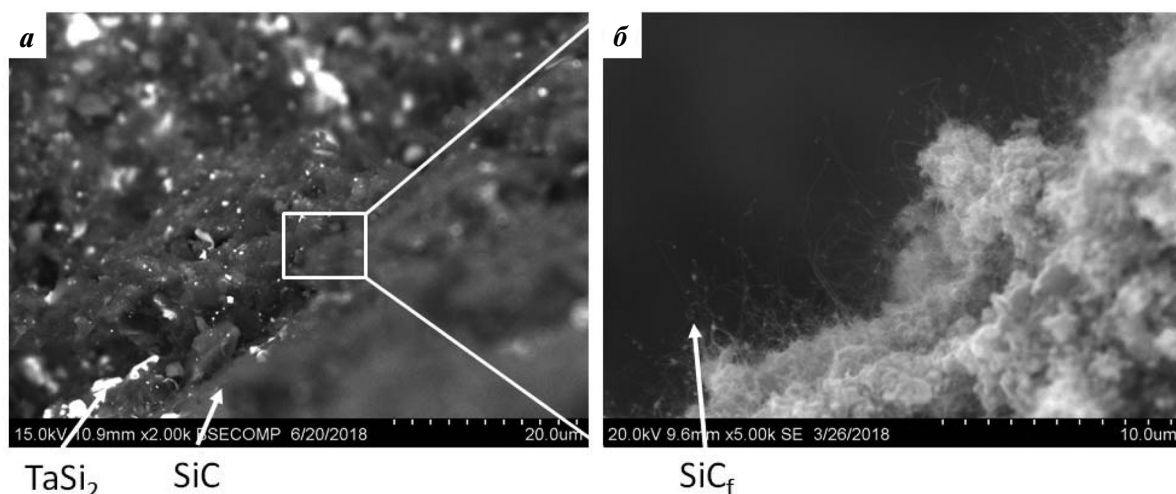


Рис. 2. Излом горячепрессованной керамики $\text{TaSi}_2\text{—}30\%\text{SiC—SiC}_f$

a — увеличение 2000 $\times$, *б* — 5000 $\times$

кремния SiF_4 и SiF_2 , что нарушает стехиометрическое соотношение компонентов смеси Ta, Si и C. В результате на второй стадии химического превращения [6] происходит неполная конверсия карбида тантала в силицид тантала.

Из синтезированных порошков обоих составов, приготовленных размолот пористых продуктов горения, методом горячего прессования были получены образцы керамики $\text{TaSi}_2\text{—SiC—SiC}_f$. Микроструктура излома керамики представлена на рис. 2. Видно, что перекристаллизация нановолокон при спекании не происходит, а сами волокна равномерно распределены в керамической матрице.

По сравнению с образцом состава 1 армированная керамика $\text{TaSi}_2\text{—SiC—SiC}_f$ обладает более высокими механическими свойствами. При сопоставимой относительной плотности (98 %) трещиностойкость возросла с 6,5 до 7,8 МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$. При этом твердость изменилась незначительно — с 19 до 19,2 ГПа.

Таким образом, можно утверждать, что армированная керамика перспективна для использования в качестве мишеней для магнетронного распыления покрытий.

Выводы

1. Добавка в реакционную смесь 10 % политетрафторэтилена существенно увеличивает температуру и скорость горения смеси.
2. Образующиеся в волне горения нановолокна SiC равномерно распределяются в керамической

матрице, не претерпевая перекристаллизации при спекании в условиях горячего прессования.

3. Показана возможность совмещения двух подходов к получению керамических материалов $\text{TaSi}_2\text{—SiC—SiC}_f$ с повышенной трещиностойкостью: формирование иерархической структуры и *in situ* армирование керамической матрицы дискретными нановолокнами карбида кремния. Трещиностойкость при этом возрастает с 6,5 до 7,8 МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту № 14-19-00273-П.

Литература/References

1. Rosario Gerhardt (ed.). Properties and applications of silicon carbide. 2011. IntechOpen. DOI: <https://doi.org/10.5772/615>.
2. Moskovskikh D.O., Lin Y-C., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. No. 2. P. 477—486.
3. Vorotilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. SHS of silicon-based ceramics for the high-temperature applications. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 8. P. 1800200.
4. Chen P., Jing S., Chu Y., Rao P. Improved fracture toughness of CNTs/SiC composites by HF treatment. *J. Alloys and Compd.* 2018. Vol. 730. P. 42—46.
5. Li Q., Zhang Y., Gong H., Sun H., Li W., Ma L., Zhang Y. Enhanced fracture toughness of pressureless-sintered SiC ceramics by addition of grapheme. *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32. No. 7. P. 633—638.

6. Vorotilo S., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi₂-SiC with hierarchical structure and superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. No. 2. P. 433–443.
7. Du S.X., Zhang K., Wen M., Ren P., Meng Q.N., Zhang Y.D., Zheng W.T. Crystallization of SiC and its effects on microstructure, hardness and toughness in TaC/SiC multilayer films. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 613–621.
8. Luo H., Chen W., Zhou W., Long L., Deng L., Xiao P., Li Y. Carbon fiber/Si₃N₄ composites with SiC nanofiber interphase for enhanced microwave absorption properties. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 15. P. 12328–12332.
9. Ayral R.M., Rouessac F., Massoni N. Combustion synthesis of silicon carbide assisted by a magnesium plus polytetrafluoroethylene mixture. *Mater. Res. Bull.* 2009. Vol. 44. No. 11. P. 2134–2138.
10. Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplast. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1991. Vol. 27 (6). P. 720–724.
11. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshal D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1981. Vol. 64. P. 533–538.
12. Liu G., Chen K., Li J. Combustion synthesis: An effective tool for preparing inorganic materials. *Scripta Mater.* 2018. Vol. 157. P. 167–173.
13. Yang Z., Li Z., Ning T., Zhang M., Yan Y., Zhang D., Cao G. Microwave dielectric properties of B and N co-doped SiC nanopowders prepared by combustion synthesis. *J. Alloys and Compd.* 2019. Vol. 777. P. 1039–1043. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.067>.
14. Dąbrowska A., Bzymek A., Huczko A. In situ diagnostics of the SiC nanostructures growth process. *J. Crystal Growth.* 2014. Vol. 401. P. 376–380.
15. Chu A., Zhang D., Guo S., Qu X. Polyacrylamide-assisted combustion-carbothermal synthesis of well-distributed SiC nanowires. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 10. Pt. B. P. 14585–14591.
16. Zheng C.-S., Yan Q.-Z., Xia M. Combustion synthesis of SiC/Si₃N₄-NW composite powders: The influence of catalysts and gases. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. No. 6. P. 4549–4554.
17. Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogožhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Shtansky D.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si-C-B mixtures. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2015. Vol. 24. No. 3. P. 119–127.
18. Яцок И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB₂-SiC-MoSi₂. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2017. No. 6. С. 63–69. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69).

Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A. Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in the ZrB₂-SiC-MoSi₂ system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 1. P. 76–81.