

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be the initials 'Е.П.' followed by a surname, written in a cursive style.

Седанова Елизавета Павловна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
SiC-КЕРАМИКИ ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ
СПЕКЕНИИ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Лидер Андрей Маркович

доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», заведующий кафедрой – руководитель отделения экспериментальной физики (на правах кафедры)

Официальные оппоненты:

Клопотов Анатолий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры прикладной механики и материаловедения

Первислов Сергей Николаевич

доктор технических наук, ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей" имени И.В. Горынина НИЦ "Курчатовский институт", начальник лаборатории технической керамики

Защита состоится «28» декабря 2022 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, стр.4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук



С.А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интенсивное развитие авиакосмической техники, судостроения, атомной и водородной энергетики обуславливает необходимость создания новых материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами. Керамические материалы на основе карбида кремния (SiC) отличаются высокими значениями механических характеристик, стойкостью к высоким температурам, коррозии и радиации, что обуславливает широкий спектр их применения в промышленности.

Перспективность применения SiC-керамики по конкретному назначению обусловлена ее структурой и комплексом свойств, что преимущественно определяется морфологией и составом керамического сырья, а также технологией его консолидации. В настоящее время для получения SiC-керамики используются порошковые материалы и технологии их последующего спекания, такие как горячее прессование, искровое плазменное спекание (ИПС), реакционное спекание. Однако традиционные порошковые методы, как правило, не позволяют получать изделия с градиентной микроструктурой, ламинированные композиционные материалы и изделия со сложной формой. При этом такие материалы являются востребованными, так как позволяют повысить физико-механические и придать функциональные свойства SiC-керамике [1].

Применение прекерамических бумаг – композиционного материала, состоящего из целлюлозной матрицы с порошковым неорганическим наполнителем – позволяет создавать многослойные структуры для спекания изделий требуемой формы, послойного армирования заготовки перед спеканием для повышения механических свойств изделий и создания градиентных структур при чередовании слоев бумаги с разным составом.

Ввиду возможности контролировать отдельные параметры в процессе и точно задавать режим спекания – скорость нагрева, температуру спекания, длительность изотермической выдержки и величину давления – ИПС характеризуется большой гибкостью технологического процесса. Данная технология позволяет получать керамику из тугоплавких соединений высокой плотности за короткий по времени цикл спекания, способствуя этим формированию ее мелкозернистой структуры и, как следствие, улучшению прочностных свойств [2].

Применение прекерамических бумаг в качестве исходного материала и определение оптимальных параметров ИПС может стать новым подходом к производству SiC-керамики с контролируемой структурой и свойствами. Описанное предположение требует проведения ряда комплексных исследований.

Следуя из вышесказанного, **целью данной работы** являлось установление закономерностей влияния параметров искрового плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамики, полученной из прекерамических бумаг на основе SiC.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Установление закономерностей кинетических процессов искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе SiC.
2. Установление закономерностей изменения микроструктуры и фазового состава SiC-керамики в зависимости от режимов ИПС (температура, давление).
3. Анализ влияния режимов ИПС на физико-механические характеристики (твёрдость, модуль Юнга, прочность на изгиб) формируемой SiC-керамики.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день выполнено значительное количество работ, посвященных получению SiC-керамики методом искрового плазменного спекания. Эффективность метода ИПС для получения высокоплотных мелкозернистых SiC-керамик, результаты исследований влияния параметров ИПС, фазового состава и морфологии спекаемых порошков и использования спекающих добавок на структуру и свойства керамики представлены в работах российских и зарубежных авторов: Перевислов С.Н., Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Феоктистов А.В., Кардашова Г.Д., Московских Д.О., Olevsky E., Goller G., Tamari N., Hayun S., Hojo J.

В международных публикациях существующий опыт получения керамических материалов из прекерамических бумаг освещен достаточно узко. основоположниками данного направления исследований следует считать научный коллектив под руководством Travitzky N. В опубликованных коллективом работах прекерамические бумаги с наиболее часто встречаемыми наполнителями – Ti_3SiC_2 , Al_2O_3 и SiC – подвергались пиролизу с последующей инфильтрацией пористой заготовки. В работах детально описаны технология и химико-физические основы производства прекерамических бумаг, проведены исследования структуры керамики из бумаг с волокнами разной длины, установлена анизотропия механических свойств в полученных материалах в зависимости от ориентации бумажных слоев. Однако комплексных исследований формирования керамики при спекании многослойных структур из прекерамических бумаг методом ИПС не проводилось.

Научная новизна работы. Достижение поставленной в работе цели в полной мере отражает научную новизну полученных результатов:

1. Впервые методом искрового плазменного спекания была получена керамика из прекерамических бумаг на основе SiC.
2. Установлены закономерности протекания кинетических процессов при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе SiC: описаны основные стадии уплотнения материала.
3. Установлены закономерности влияния температуры и давления ИПС на плотность, пористость и микроструктуру SiC-керамики.
4. Установлены корреляционные зависимости, описывающие влияние параметров ИПС на физико-механические свойства SiC-керамики, полученной из прекерамических бумаг.

Положения, выносимые на защиту:

1. Усадка материала в процессе искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с концентрацией порошкового SiC наполнителя 90 масс. % увеличивается от 7 % до 55 % (2100 °С) и от 20 % до 55 % (2200 °С) при повышении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа.

2. Плотность спеченной SiC-керамики увеличивается в 1,6 и 1,2 раза при повышении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа при температуре изотермической выдержки 2100 °С и 2200 °С, соответственно. Увеличение плотности от 2,43 г/см³ до 2,91 г/см³ сопровождается уменьшением среднего размера пор от 8,3 мкм² до 4,3 мкм².

3. Искровое плазменное спекание прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из SiC (90 масс. %) при температурах 2100 °С и 2200 °С и давлениях прессования (5 – 100 МПа) приводит к уменьшению соотношения фаз 6Н-SiC/4Н-SiC от 11,5 до (3 – 5,6), обусловленное влиянием углерода, образованного при разложении целлюлозных волокон.

4. Увеличение давления прессования ИПС до 100 МПа при температурах 2100 °С и 2200 °С приводит к повышению механических характеристик полученной из прекерамических бумаг SiC-керамики: твердости до 17,1 ГПа, модуля Юнга до 335 ГПа, предела прочности на изгиб до 360 МПа, обусловленное снижением пористости и распределением пор по размерам.

Теоретическая значимость работы. Результаты диссертационной работы вносят вклад в понимание процессов искрового плазменного спекания керамических материалов на основе SiC с применением высоконаполненных прекерамических бумаг с органическими целлюлозными волокнами, дают представления об условиях их формирования и микроструктурных особенностях.

Практическая значимость работы заключается в установлении режимов искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе SiC, позволяющих формировать керамику с контролируемым структурно-фазовым состоянием и физико-механическими свойствами. Установленные закономерности формирования SiC-керамики могут найти применение при разработке материалов фильтрующих элементов и конструкционных материалов водородной и ядерной энергетики.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Соглашение между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Томским политехническим университетом № 075-03-2021-287/6 по теме исследования «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем».

2. Соглашение между ТПУ и Российским Научным Фондом № 19-19-00192 «Разработка научных основ синтез градиентных керамических материалов на основе МАХ-фаз из прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания».

3. Соглашение между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Томским политехническим университетом № 075-15-2021-1308/4, Приоритет-2030-НИП_ЭБ-041-1308-2022, по теме исследования «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода».

Результаты использовались при подготовке лекционных материалов и методических указаний к лабораторным работам по дисциплинам «Экспериментальные методы исследования конденсированного состояния», «Приборы и установки для анализа твердого тела», реализуемым в Отделении Экспериментальной Физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Методология и методы исследования. В качестве объекта исследования использовались высоконаполненные (90 масс. %) прекерамические бумаги с порошковым наполнителем на основе SiC. Предметом исследования являлись закономерности формирования структуры и физико-механических свойств SiC-керамики при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг. Исследование кинетических процессов спекания осуществлялось на основе дилатометрических данных усадки материала в процессе ИПС. Измерение кажущейся плотности, пористости и водопоглощения проводилось по методу гидростатического взвешивания. Исследования фазового состава и микроструктуры осуществлялись методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, соответственно. Измерение микротвердости проводилось по методу Виккерса, модуля Юнга – по методу Оливера-Фарра. Анализ прочностных характеристик проводился на основе результатов механических испытаний на трехточечный изгиб.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов и методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора заключается в проведении большинства экспериментальных исследований (планировании экспериментов, подготовке спекаемых материалов, исследовании микроструктуры и механических характеристик), обработке результатов исследований, их анализе на основе существующих представлений физики конденсированного состояния; в самостоятельном написании и сопровождении опубликования большинства научных статей по теме диссертационной работы.

Апробация результатов работы и публикации. Материалы были представлены на международных и всероссийских конференциях: V Международная конференция по инновациям в неразрушающем контроле «SIBTEST-2019» (Екатеринбург, 2019 г.); Конференция молодых специалистов «Инновации в атомной энергетике (Москва, 2019 г.); Научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (Москва, 2019 г.); Международная

научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (Томск, 2019 г.); XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2020 г.); XXI Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск, 2020 г.); Material Science and Engineering Congress (MSE-2020) (Saarbrucken, 2020 г.); X Школа-конференция Молодых атомщиков Сибири (Томск, 2020); XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2021 г.); XXII Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск, 2021 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 22 работы, из них 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК, 8 статей в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (в том числе 2 статьи в журналах II квартала).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Общий объем диссертации составляет 112 страниц, включая 42 рисунка, 11 таблиц, 164 библиографических источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе, представляющей собой аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования, рассмотрены особенности кристаллической структуры и свойства карбида кремния. Перечислены области применения материалов на основе SiC, обозначены основные критерии их применения. Описаны технологии консолидации порошков SiC по твердофазному и жидкофазному механизмам, приведено сравнение механических свойств SiC-керамик, спеченных разными методами. Проанализированы результаты работ по искровому плазменному спеканию порошков SiC со спекающими добавками и без, показаны взаимосвязь микроструктуры и механических свойств полученной керамики с параметрами ИПС. Описаны технология производства и особенности формирования прекерамических бумаг с неорганическими порошковыми наполнителями. Рассмотрен опыт получения ламинированной SiC-керамики из прекерамических бумаг.

Проведенный анализ литературы дает основание утверждать, что консолидация прекерамических бумаг на основе SiC методом ИПС – инновационный подход, который может стать предпосылкой к разработке новой

технологии получения керамических материалов с контролируемой структурой и свойствами.

Во второй главе представлены материалы и методы исследования, описаны процесс производства прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC (90 масс. %), экспериментальное оборудование, режимы искрового плазменного спекания, приведены методики экспериментальных исследований.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния параметров искрового плазменного спекания (температуры изотермической выдержки, давления прессования) на усадку спекаемого материала и структурно-фазовое состояние полученной SiC-керамики.

Спекание материалов в пресс-форме под давлением характеризуется усадкой материала в направлении прессования и сохранением размеров по диаметру, ограниченному матрицей пресс-формы. Линейная усадка Δh , определяемая как смещение верхнего пуансона пресс-формы относительно его позиции после предварительной подпрессовки и до начала нагрева h_0 – показатель ИПС, характеризующий уплотнение материала. На рисунке 1 приведены типичные графики линейной усадки материала для разных режимов ИПС. Для лучшего ориентирования в процессе ИПС на графиках отображены кривые изменения температуры и давления.

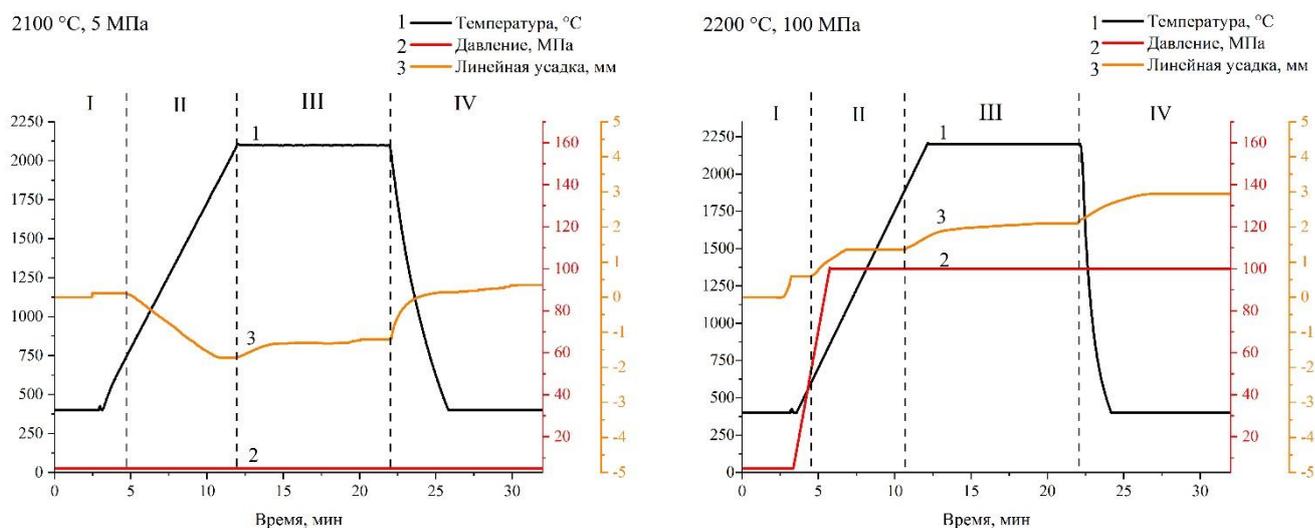


Рисунок 1 – Типичные графики линейной усадки материала в процессе ИПС

При анализе графиков для каждого режима ИПС определены 4 стадии усадки материала, каждая из которых обусловлена определенными физическими процессами, протекающими в спекаемом материале. Анализ кинетики осуществлялся путем введения величины скорости усадки, определяемой при дифференцировании кривых усадки по времени в программном пакете Origin. Рассчитанная скорость и относительная усадка, выраженная как отношение Δh к

высоте спекаемой бумажной заготовки h на момент начала конкретной стадии усадки, для каждого режима ИПС представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики стадий усадки материала в процессе ИПС прекерамических бумаг на основе SiC

Режим ИПС	Скорость усадки, мм/мин / Относительная усадка $\frac{\Delta h}{h(t)} \times 100, \%$				Относительная усадка за весь процесс ИПС $\frac{\Delta h}{h_0} \times 100, \%$
	Стадия I	Стадия II	Стадия III	Стадия IV	
2100 °C					
5 МПа	6,60±1,5 / 4±1	-0,30±0,05 / -35±6	0,06±0,01 / 7±4	0,18±0,02 / 13±3	7±3
20 МПа	2,60±1,9 / 7±2	-0,10±0,02 / -10±1	0,06±0,01 / 10±4	0,22±0,02 / 40±5	37±2
60 МПа	0,45±0,05 / 20±4	-0,07±0,03 / -10±3	0,05±0,02 / 10±3	0,32±0,07 / 32±4	47±3
100 МПа	0,65±0,1 / 10±3	0,18±0,03 / 13±3	0,09±0,01 / 20±2	0,18±0,04 / 25±3	55±3
2200 °C					
5 МПа	3,70±0,9 / 8±2	-0,25±0,02 / -45±4	0,06±0,02 / 10±3	0,22±0,04 / 40±4	20±3
20 МПа	0,30±0,5 / 10±4	-0,22±0,01 / -22±4	0,04±0,01 / 10±2	0,25±0,01 / 37±1	40±3
60 МПа	0,40±0,1 / 20±2	-0,18±0,02 / -17±3	0,08±0,02 / 12±3	0,25±0,04 / 42±3	50±2
100 МПа	1,10±0,08 / 12±3	0,33±0,09 / 15±3	0,08±0,02 / 17±3	0,17±0,02 / 25±3	55±3

Стадия I соответствует началу пропускания электрического тока через пресс-форму, нагрева системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» и подаче механической нагрузки на верхний пуансон, согласно заданному режиму ИПС. Под воздействием тока начинается дегазация поверхностей пресс-формы и спекаемой бумажной заготовки. Также в результате нагрева системы до 400 °C в рабочую камеру выделяется значительная часть газообразных продуктов разложения целлюлозы (преимущественно CO и CO₂) [1], что демонстрирует поведение кривой давления (рисунок 2). Усадка обусловлена термическим разложением органических компонентов и потерей массы прекерамической заготовки, а значение относительной усадки связано с величиной давления, прикладываемого к пиролизованному остатку. Увеличение давление прессования с 5 МПа до 60 МПа ведет к увеличению относительной усадки на 16 % и 12 % для режимов с температурами 2100 °C и 2200 °C, соответственно. После завершения пиролиза целлюлозных волокон и уплотнения остатка, усадка прекращается до начала следующей стадии. Значения скоростей усадки на стадии I максимальны за весь процесс для всех режимов спекания.

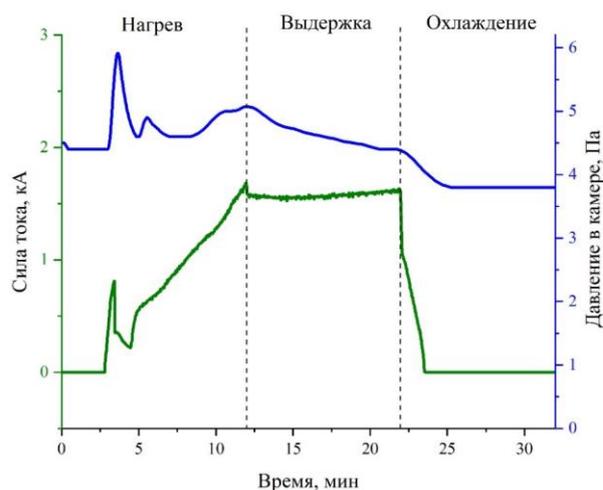


Рисунок 2 – Типичный график изменения силы тока и давления в рабочей камере комплекса ИПС в процессе спекания

Стадия усадки II определяется в период равномерного нагрева системы до температуры спекания. Для режимов с давлением прессования до 60 МПа включительно стадия характеризуется нарушением процесса усадки. При нагреве системы свыше 700 °С наблюдается ее расширение, причинами которого выступают снятие упругих напряжений, возникших в материале спекаемой заготовки и пресс-формы на I стадии при прессовке, продолжение процесса удаления адсорбированных газов с поверхностей частиц наполнителя SiC и расширение газов, находящихся в полостях, образованных разложением целлюлозных волокон, и между частицами порошка. Увеличение давления прессования с 5 МПа до 60 МПа компенсирует расширение на (25 – 30) % для всех режимов. При нагреве до температуры порядка (1800 – 1850) °С расширение прекращается, система продолжает разогреваться до регистрации температуры изотермической выдержки.

Для режимов ИПС с давлением прессования 100 МПа, II стадия соответствует относительной усадке (13 – 15) %. Усадка наблюдается до температур (1100 – 1300) °С, и обусловлена, перераспределением и уплотнением частиц наполнителя SiC, сглаживанием их поверхностей и деформацией под нагрузкой.

Стадия III – выдержка спекаемой заготовки при температуре, заданной режимом спекания. При нагреве до (60 – 90) % от температуры плавления спекаемого соединения интенсифицируется диффузионное взаимодействие между частицами порошка. Запас свободной энергии сокращается за счет формирования и разрастания межчастичных контактов, сфероидизации и коалесценции (объединения) пор. В диапазоне давлений от 5 МПа до 60 МПа относительная усадка в среднем составляет 10 % независимо от величины температуры нагрева. При давлении прессования 100 МПа интенсивность усадки возрастает до 20 % и 17 % для режимов 2100 °С и 2200 °С соответственно.

Заключительная IV стадия усадки для всех режимов ИПС происходит в процессе охлаждения системы «пресс-форма – прекерамическая бумага». Напряжение, создаваемое давлением, способствует продолжению процессов сфероидизации пор и их залечивания. Аналогично стадии III усадка характеризуется высокими скоростью и интенсивностью в начале и прекращается по мере охлаждения системы. Для материалов, полученных при давлении 100 МПа, наблюдается снижение интенсивности усадки материала на IV стадии в сравнении с другими режимами, что говорит об их большей плотности после изотермической выдержки.

Минимальное значение усадки по завершению процесса спекания составляет 7 % для режима 2100 °С, 5 МПа. Увеличение температуры изотермической выдержки на 100 °С ведет к росту общей величины усадки до 20 %, а при увеличении давления прессования до 20 МПа усадка увеличивается до 37 %.

В таблице 2 приведены результаты гидростатического взвешивания полученных образцов SiC-керамики. Плотность полученной SiC-керамики увеличивается в ~ 1,6 раз (от 1,76 г/см³ до 2,81 г/см³) для 2100 °С и в ~ 1,2 раз (от 2,43 г/см³ до 2,86 г/см³) для 2200 °С с ростом давления прессования от 5 МПа до 100 МПа, соответственно. Таким образом, общая пористость и водопоглощение полученных материалов снижаются по мере увеличения давления прессования.

Таблица 2 – Результаты гидростатического взвешивания образцов SiC-керамики

Режим ИПС	Кажущаяся плотность [ρ], г/см ³	Открытая пористость [П], %	Водопоглощение [W], %
2100°С, 5 МПа	1,76±0,07	72±4	30±4
2100°С, 20 МПа	2,04±0,03	57±5	14±2
2100°С, 60 МПа	2,52±0,04	27±2	8±2
2100°С, 100 МПа	2,81±0,03	13±2	3±1
2200°С, 5 МПа	2,43±0,06	33±5	8±1
2200°С, 20 МПа	2,54±0,04	32±3	8±1
2200°С, 60 МПа	2,91±0,06	18±4	4±2
2200°С, 100 МПа	2,86±0,04	14±2	4±1

На рисунке 3 показаны дифрактограммы исходных прекерамических бумаг и полученной SiC-керамики. Результаты рентгеноструктурного анализа демонстрируют, что использованная в работе прекерамическая бумага – это многофазная система, которая включает в себя две кристаллические структурные модификации карбида кремния 4H-SiC и 6H-SiC, а также аморфную фазу органических компонентов (целлюлоза, удерживающие добавки). На дифрактограммах SiC-керамики аморфная фаза отсутствует, так как органические компоненты полностью разложились при нагреве.

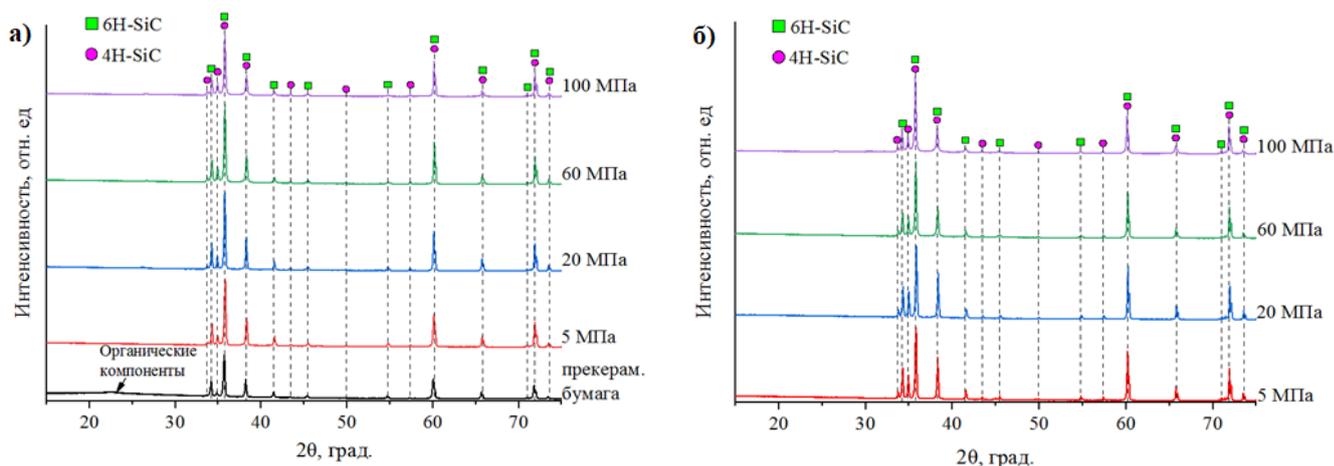


Рисунок 3 – Дифрактограммы: а) прекерамических бумаг на основе SiC и образцов SiC-керамики, полученной при температуре 2100 °С в диапазоне давлений (5 – 100) МПа; б) образцов SiC-керамики, полученной при температуре 2200 °С в диапазоне давлений (5 – 100) МПа

В таблице 3 приведены содержание обнаруженных фаз и параметры решеток. Фазовый состав прекерамических бумаг представлен преимущественно 6H-SiC модификацией, содержание которой составляет 92 %. Таким образом отношение фаз 6H-SiC/4H-SiC составляет ~ 11,5. После спекания содержание фазы 4H увеличивается, из-за чего эта величина 6H-SiC/4H-SiC уменьшается до ~ 5,6. Увеличение давления прессования до 20 МПа также способствует уменьшению 6H-SiC/4H-SiC до ~ 3,8 для 2100 °С и ~ 2,2 для 2200 °С. При дальнейшем увеличении давления до 100 МПа рост содержания 4H прекращается.

Таблица 3 – Структурные параметры прекерамических бумаг на основе SiC и SiC-керамики, полученной при ИПС

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %
Прекерамическая бумага на основе SiC	6H	92
	4H	8
2100 °С, 5 МПа	6H	85
	4H	15
2100 °С, 20 МПа	6H	79
	4H	21
2100 °С, 60 МПа	6H	75
	4H	25
2100 °С, 100 МПа	6H	78
	4H	22
2200 °С, 5 МПа	6H	86
	4H	14
2200 °С, 20 МПа	6H	69
	4H	31
2200 °С, 60 МПа	6H	74
	4H	26
2200 °С, 100 МПа	6H	72
	4H	28

Перераспределение содержания кристаллических фаз связано с разложением аморфной фазы и взаимодействием образованного при разложении целлюлозы углерода с SiC. Заполнение вакансий в карбиде кремния, образованных в результате нагрева и выдержки при 2100 °С, атомами углерода способствовало стабилизации 4Н политипа [2]. Увеличение давление прессования до 20 МПа и температуры изотермической выдержки на 100 °С интенсифицировало процесс стабилизации.

Типичные СЭМ изображения поверхностей SiC-керамики приведены на рисунках 4 и 5. Увеличение давления прессования от 5 МПа до 100 МПа ведет к снижению пористости, что связано с интенсификацией процессов массопереноса вещества по механизму пластической деформации. Повышение температуры изотермической выдержки с 2100 °С до 2200 °С дополнительно способствует уплотнению керамики.

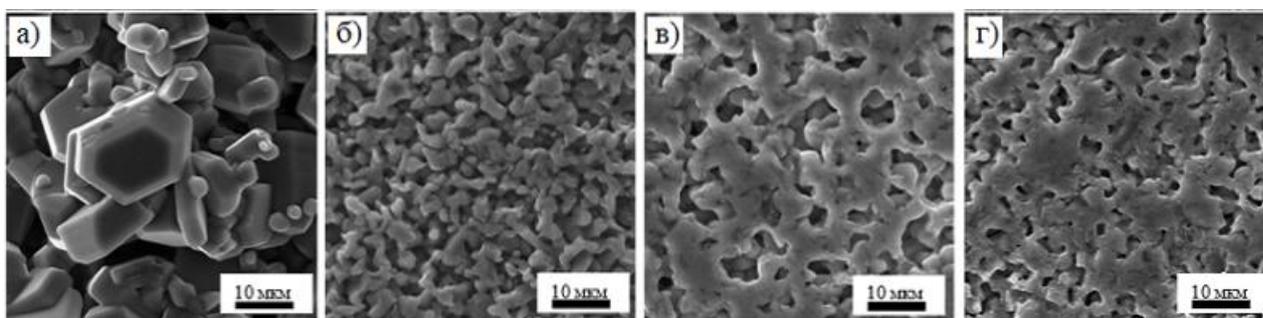


Рисунок 4 - СЭМ изображения поверхностей образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °С и давлении: а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

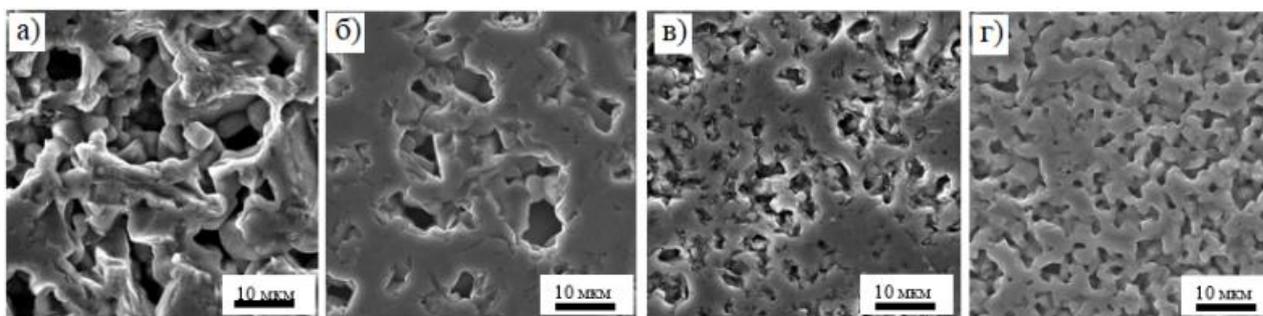


Рисунок 5 - СЭМ изображения поверхностей образцов SiC, спеченных при температуре 2200 °С и давлении: а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

Режим ИПС 2100 °С, 5 МПа характеризовался наиболее интенсивным расширением системы на II стадии усадки, а полученные образцы высокой хрупкостью. На микрофотографиях можно отметить слабое взаимодействие частиц порошка, проявляющееся только для соприкасающихся между собой частиц, которые все еще сохраняют исходную морфологию. При режиме 2200 °С, 5 МПа наблюдается образование «перешейков» между частицами порошка и уже сформированными ими агломерациями. Для остальных режимов повышение

температуры ведет к дальнейшему разрастанию «перешейков» и, как следствие, интенсификации коалисценции и залечивания пор.

Для режимов кроме 2100 °С, 20 МПа характерно формирование изолированных пор, площадь поверхности которых снижается по мере уплотнения керамического материала. На рисунках 6 и 7 приведены графики распределения пор по размерам. Как видно из графиков, увеличение давления прессования с 5 МПа до 100 МПа при температуре спекания 2200 °С средняя площадь поверхности поры изменяется с 8,3 мкм² до 4,3 мкм², соответственно. При этом снижение температуры до 2100 °С практически не влияет на структуру керамик, полученных при 100 МПа. При более низком давлении средняя величина пор возрастает.

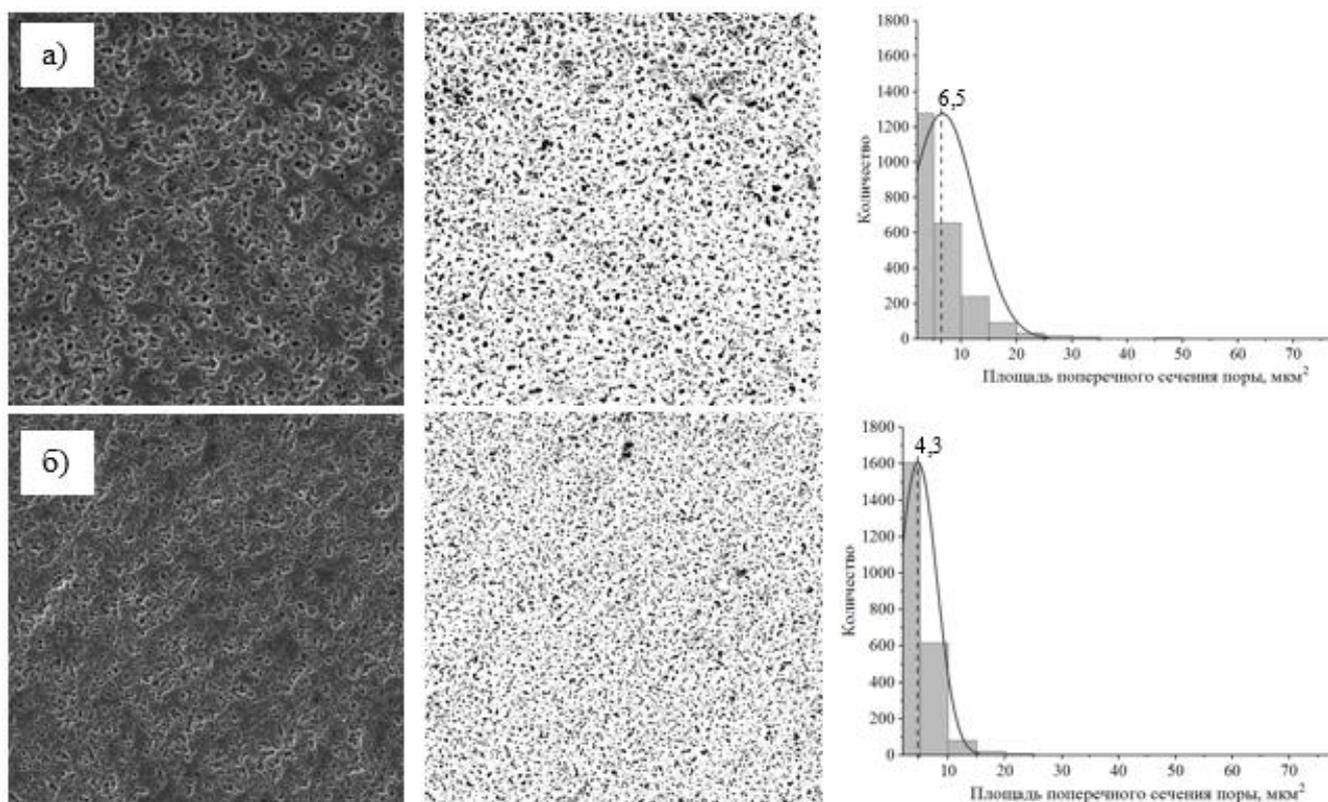


Рисунок 6 – Обработка СЭМ изображений (левый ряд) в программном пакете Image J (средний ряд) и гистограммы распределения замкнутых пор по размерам (правый ряд) для образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °С и давлении: а) 60 МПа, б) 100 МПа

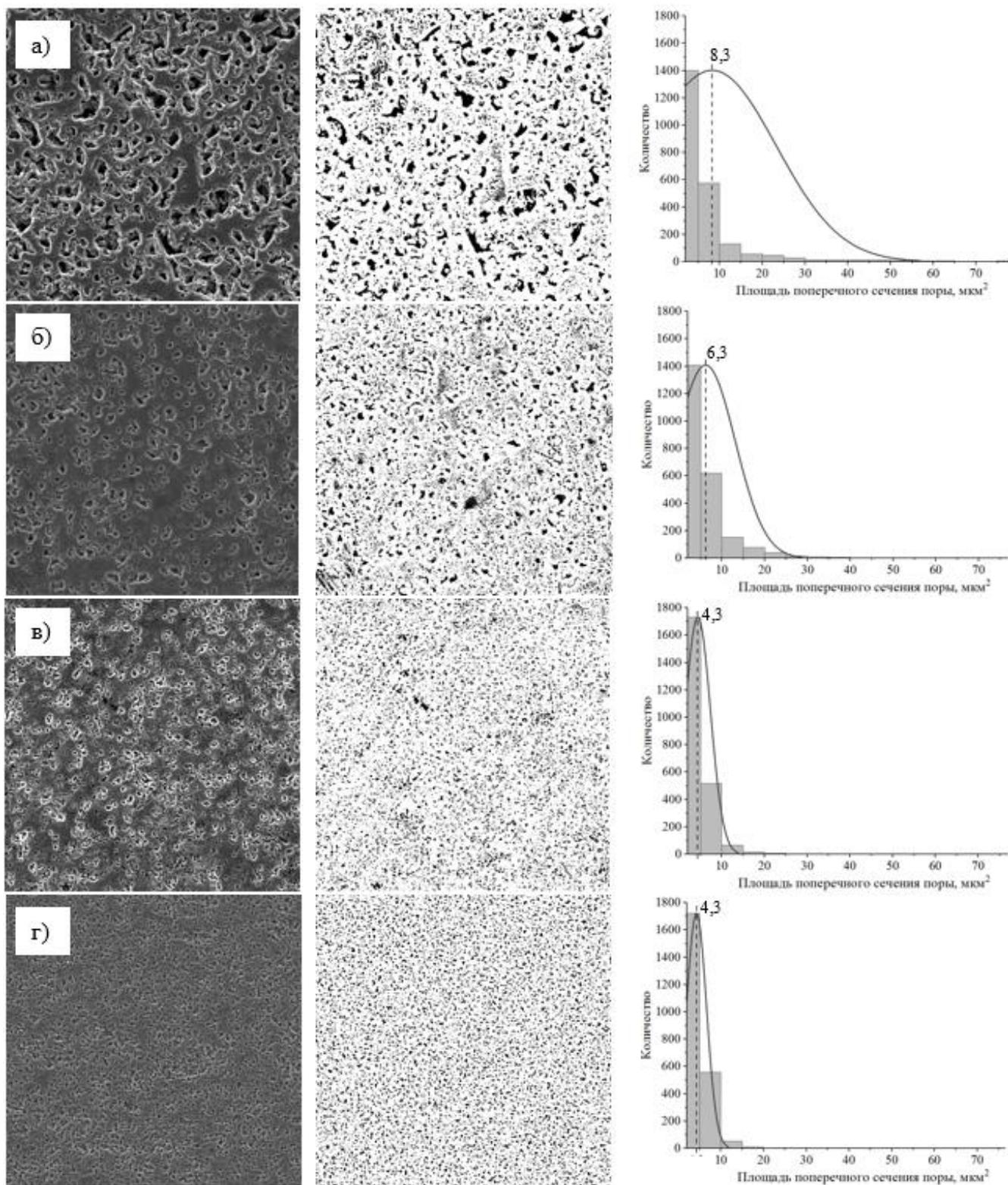


Рисунок 7 - Обработка СЭМ изображений (левый ряд) в программном пакете Image J (средний ряд) и гистограммы распределения замкнутых пор по размерам (правый ряд) для образцов SiC, спеченных при температуре 2200 °С и давлениях: а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния параметров ИПС и микроструктуры на значения физико-механических свойств SiC-керамики, полученной при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг. Показаны зависимости между значениями микротвердости, модуля Юнга и пористости керамики. Приведены результаты механических испытаний на трехточечный изгиб.

В таблице 4 представлены результаты исследований микротвёрдости, модуля Юнга и механических испытаний на изгиб SiC-керамик, полученных при ИПС прекерамических бумаг. Ввиду высокой хрупкости и разрушения образцов серии 2100 °С, 5 МПа их пробоподготовка была затруднена. По этой причине значения исследуемых характеристик для образцов режима 2100 °С, 5 МПа не рассматривались при выявлении закономерностей.

Таблица 4 – Физико-механические свойства SiC-керамики, полученной при ИПС прекерамических бумаг

Режим ИПС	Микротвёрдость по Виккерсу [HV], ГПа	Модуль Юнга [E], ГПа	Предел прочности на изгиб [$\sigma_{изг}$], МПа
2100° С, 20 МПа	4,7±0,4	170±12	165±15
2100 °С, 60 МПа	11,2±1,5	295±17	300±20
2100 °С, 100 МПа	16,8±1,9	335±10	325±22
2200 °С, 5 МПа	10,4±1,9	310±17	125±15
2200 °С, 20 МПа	10,0±2,1	292±20	180±20
2200 °С, 60 МПа	16,2±1,3	327±12	340±15
2200 °С, 100 МПа	17,1±1,4	330±22	360±20

Как следует из данных таблицы, увеличение давления прессования и температуры изотермической выдержки ведет к росту значений прочностных и упругих характеристик. Это связано прежде всего с уплотнением структуры и, следовательно, со снижением величины пористости.

На рисунке 8 представлен график зависимости микротвердости от пористости HV(П), при анализе которого прослеживается корреляция величины твердости с открытой пористостью керамик (таблица 2), согласно [3]. Принимая микротвёрдость по Виккерсу плотной α -SiC-керамики ~ 28 ГПа, можно наблюдать, что при значениях пористости в диапазоне (13 – 18) % величина микротвердости составляет ~ 50 % от HV_0 . При дальнейшем росте пористости до 57 % величина HV монотонно снижается до ~ 16 % от HV_0 .

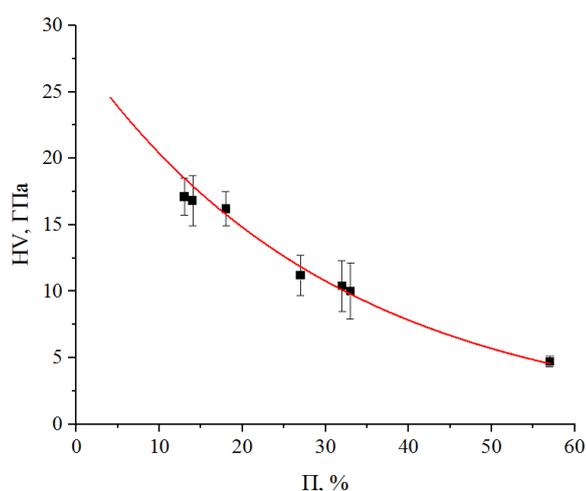


Рисунок 8 – Зависимость микротвёрдости SiC-керамики от пористости

Величина модуля Юнга для керамики, полученной при температуре 2100 °С возрастает от 170 ГПа до 335 ГПа при увеличении давления прессования с 20 МПа до 100 МПа. При 2200 °С разница между значениями для 20 МПа и 100 МПа менее заметна и составляет ~ 38 ГПа. Максимальное значение модуля Юнга определено для режима 2100 °С, 100 МПа и равно 335 ГПа, что составляет ~ 85 % от значения для плотной α -SiC-керамики.

На рисунке 9 показана зависимость величины модуля Юнга от пористости SiC-керамики. Как видно из графика, рост значения E от 170 ГПа до 335 ГПа наблюдается при снижении пористости материала с 57 % до 13 %. При аппроксимации результатов измерений согласно [4] наблюдается, что зависимость $E(\Pi)$ близка к линейной.

Несмотря на высокие показатели твердости и модуля Юнга, предел прочности керамики, полученной при режиме 2200 °С, 5 МПа, в проведенном исследовании минимален и составляет 125 МПа. Для образцов 2200 °С, 20 МПа с близким значением открытой пористости (33 % для 5 МПа, 32 % для 20 МПа) предел прочности возрастает до 180 МПа. Такое расхождение может быть связано с тем, что при увеличении давления прессования с 5 МПа до 20 МПа средний размер пор снижается с 8,3 мкм² до 6,3 мкм². Таким образом, вклад в изменение механической прочности керамики помимо величины пористости относительно твердой фазы вносит и распределение пор по их размерам в структуре материала.

СЭМ изображения поверхностей изломов SiC-керамики (рисунки 10 и 11) демонстрируют хрупкое разрушение: структура изломов зернистая, отсутствуют видимые признаки пластической деформации. По мере уплотнения структуры керамики наблюдается изменение характера разрушения с межзеренного на транскристаллический. Для образца с пористостью 57 % (2100 °С, 20 МПа) характерно межзеренное разрушение. При увеличении давления прессования до 60 МПа (рисунок 10б) наблюдаются как межзеренное, так и транскристаллическое разрушения с преобладанием последнего, о чем свидетельствуют образованные при разрушении кристаллические фасетки. Для образцов серии 2100 °С, 100 МПа (рисунок 10в) с пористостью 13 % характерно транскристаллическое разрушение с точечными межзеренными сколами. Аналогично для керамики, полученной при температуре изотермической выдержки 2200 °С, межзеренное разрушение уступает транскристаллическому при увеличении давления прессования с 5 МПа до 100 МПа и снижению пористости с 33 % до 14 %, соответственно.

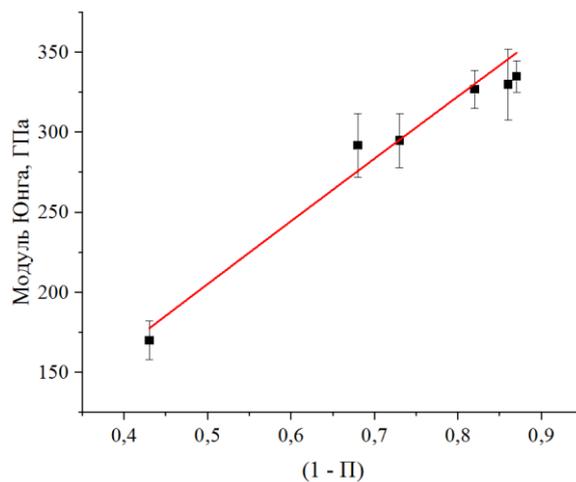


Рисунок 9 – Зависимость модуля Юнга SiC-керамики от пористости

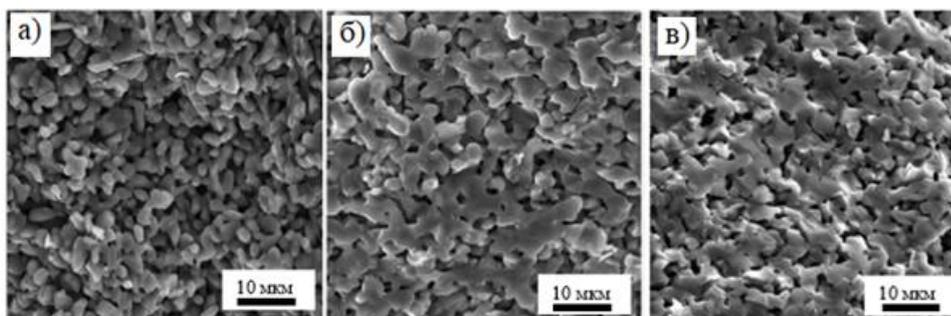


Рисунок 10 – СЭМ изображения поверхностей изломов образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °С и давлении:
а) 20 МПа, б) 60 МПа, в) 100 МПа

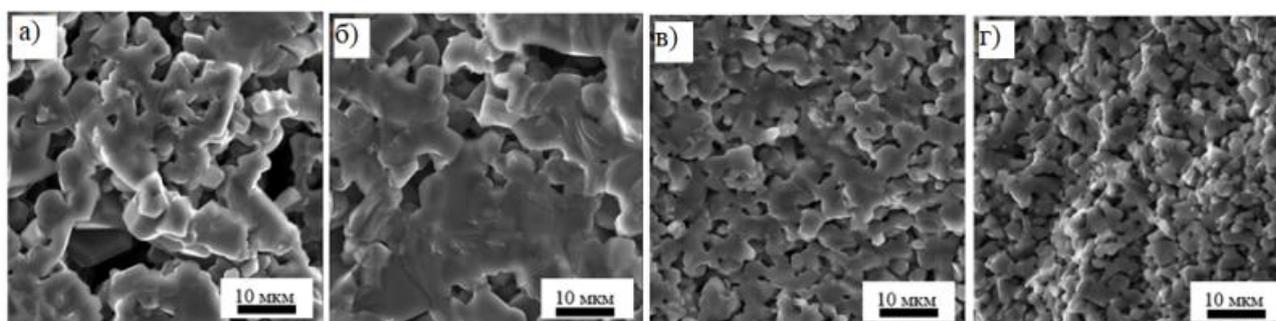


Рисунок 11 – СЭМ изображения поверхностей изломов образцов SiC, спеченных при температуре 2100 °С и давлении:
а) 5 МПа, б) 20 МПа, в) 60 МПа, г) 100 МПа

Следует отметить, что по мере увеличения давления прессования при ИПС размер зерен полученной керамики снижается, что хорошо просматривается на рисунках (11б – 11 г). Для 20 МПа средний размер значительно превышает 10 мкм, в то время как для 100 МПа остается в пределах этой величины.

В заключении подведены основные итоги диссертационного исследования, сформулированы основные результаты и выводы:

1. Определены 4 стадии линейной усадки материала в процессе ИПС прекерамических бумаг на основе SiC, характеризующиеся разложением органических компонентов с выделением газовых продуктов (1), термическим расширением системы «пресс-форма – прекерамическая бумага» (2), консолидацией порошкового наполнителя SiC при изотермической выдержке (3), усадкой материала в процессе охлаждения (4).

2. Установлено, что при увеличении давления ИПС от 5 МПа до 100 МПа усадка материала возрастает от 7 % до 55 % при температуре изотермической выдержки 2100 °С, от 20 % до 55 % при температуре изотермической выдержки 2200 °С, соответственно. Усадка материалов сопровождается увеличением плотности SiC-керамики в ~ 1,6 раза при температуре спекания 2100 °С и в ~ 1,2 раза при температуре 2200 °С.

3. Установлено, что увеличение температуры изотермической выдержки и давления при ИПС прекерамических бумаг на основе SiC ведет к снижению

пористости в полученной SiC-керамике. Средний размер пор уменьшается от 8,3 мкм² до 4,3 мкм² при увеличении давления прессования от 5 МПа до 100 МПа. При давлении прессования 100 МПа температура спекания не оказывает существенного влияния на пористость материала.

4. Установлено, что разложение целлюлозных волокон при нагреве до 400 °С с выделением газообразных продуктов и образованием углеродного остатка, способствует уменьшению отношения фаз 6H-SiC/4H-SiC в керамике по сравнению с исходной прекерамической бумагой. При этом качественного изменения фазового состава при ИПС не происходит.

5. Выявлены корреляционные зависимости между твёрдостью, модулем Юнга и пористостью SiC-керамики, полученной из прекерамической бумаги методом ИПС. Увеличение твердости от 4,7 ГПа до 17,1 ГПа и модуля Юнга от 170 ГПа до 335 ГПа связано со снижением пористости от 57 % до 13 %.

6. Показано, что увеличение давления прессования с 20 МПа до 100 МПа ведет к увеличению значения предела прочности SiC-керамики в ~ 2 раза. По мере уплотнения структуры происходит изменение характера разрушения SiC-керамики с межзеренного на транскристаллический.

Список цитируемой литературы

1. Greil P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics //Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – N. 2. – P. 105-118.

2. Ito T., Akiyama T., Nakamura K. Systematic theoretical investigations for the polytypism in SiC //physica status solidi c. – 2013. – Vol. 10. – N. 5. – P. 857-860.

3. Ryshkevitch, E. Discussion of ball milling of pure ceramic borides //Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – Vol. 36. – P. 65-68.

4. Bruno G. Connecting the macro-and microstrain responses in technical porous ceramics: modeling and experimental validations //Journal of Materials Science. – 2011. – Vol. 46. – N. 1. – P. 161-173.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1. **Sedanova E. P.**, Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Yurovskikh A. S., Travitzky N. Ultrasonic tomography of SiC-based materials synthesized by spark plasma sintering of preceramic paper //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Vol. 1327. – N. 1. – P. 012043.

2. **Sedanova E. P.**, Kashkarov E. B., Lider A. M., Abdullina K. R., Mingazova Y. R., Travitzky N. SiC-and Ti₃SiC₂-Based Ceramics Synthesis by Spark Plasma Sintering of Preceramic Paper //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 1443. – N. 1. – P. 012007.

3. Li K. -, Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., **Sedanova E. P.**, Ivashutenko A. S., Lider A. M., Fan P., Yuan D., Travitsky N. -. Pre-ceramic Paper-Derived SiCf/SiCp Composites Obtained by Spark Plasma Sintering: Processing, Microstructure and Mechanical Properties // *Materials*. - 2020 - Vol. 13 - N. 3, Article number 607. - P. 1-14.

4. Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., **Sedanova E. P.**, Ivashutenko A. S., Lider A. M., Travitsky N. -. Fabrication of paper-derived Ti₃SiC₂-based materials by spark plasma sintering // *Advanced Engineering Materials*. - 2020 - Vol. 22 - N. 6, Article number 2000136. - P. 1-13.

5. **Sedanova E. P.**, Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Abdullina K. R., Mingazova Y. R., Lider A. M., Travitsky N. -. Influence of pre-ceramic paper composition on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti₃SiC₂-based composites // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2020 - Vol. 1611, Article number 012007. - P. 1-6.

6. **Седанова Е. П.**, Кашкаров Е. Б., Сыртанов М. С., Лидер А. М. Получение композитов на основе карбида кремния из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания // *Известия вузов. Физика*. - 2021 - Т. 64 - №. 2/2. - С. 83-89.

7. Mingazova Y. R., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., **Sedanova E. P.**, Krotkevich D. G., Travitsky N. -. Formation of gradient porous composites from pre-ceramic papers with Ti₃SiC₂ powder filler // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2021 - Vol. 1989, Article number 012031. - P. 1-4.

8. **Sedanova E. P.**, Murashkina (Volokitina) T. L., Krotkevich D. G., Mingazova Y. R., Lider A. M., Travitsky N. -. Laminated Ti₃SiC₂/Zr based composites obtained by spark plasma sintering // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2021 - Vol. 1989, Article number 012040. - P. 1-6.

9. Krotkevich D. G., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., **Sedanova E. P.**, Mingazova Y. R., Travitzky N. High-temperature mechanical properties of pre-ceramic paper-derived Ti₃Al(Si)C₂ composites obtained by spark plasma sintering // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 1989. – N. 1. – P. 012007.