

– *Journal of technical physics*, 21(6), 667–685 [in Russian].

17. Fesenko I.P., Serbenyuk T.B., Chasnyk V.I., & Bilovol V.S., (2010). Physicotechnical Properties of Wurtzitic AlN-Based Ceramics and Composites with Ceramic Matrix. *J. Super. Mat.*, 32(1), 32–40.

УДК 621.762.4

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-373-386

В. В. Івженко¹, канд. тех. наук; **Е. С. Геворкян**², д-р техн. наук; **Т. О. Косенчук**¹,
В. О. Чишкала³, канд. тех. наук; **В. В. Чернявський**⁴, **Н. О. Шамсутдінова**⁴

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074 м. Київ, e-mail: ivv@ism.kiev.ua

²Український державний університет залізничного транспорту, площа Фейєрбаха, 7, 61001,
м. Харків, Україна,

³Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, майдан Незалежності, 4, 61022,
м. Харків, Україна,

⁴ТОВ «Плазма Тек», Хмельницьке шосе 13, м. Вінниця 21036, Україна

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО СПІКАННЯ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМ SiC – TiC, SiC – VC

Встановлені кінетичні закономірності електроіскрового спікання композитів SiC–TiC, SiC–VC при тиску 45 МПа і температурах 1900, 2000°C. На першій стадії процесу ущільнення композитів додавання до карбіду кремнію дисперсністю 2 мкм домішок TiC, VC в кількості 20 об.% збільшує швидкість ущільнення відповідно в 1,3 та 1,1 рази, додавання карбідів Ti, V в кількості 40 об.% збільшує швидкість ущільнення відповідно в 1,7 та 1,2 рази. На другій стадії процесу ущільнення при додаванні карбідів Ti, V в кількості 40 об.% ущільнення збільшується з приблизно 70% в карбіді кремнію до 99,9% в композиті 60 SiC–40 TiC та 91,2% в композиті 60 SiC–40 VC. Твердофазне спікання в композитах з домішкою карбіду титану краще, ніж в композитах з домішкою карбіду ванадію за рахунок збільшення взаємодії на границях фаз: зона взаємодії підвищується з ~ 1,0 мкм на границях зерен карбіду кремнію і карбіду ванадію до ~ 1,5 мкм на границях зерен карбіду кремнію і карбіду титану.

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

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

Технологія спікання під тиском (гарячого пресування) широко використовується в порошковій металургії тугоплавких сполук для отримання матеріалів з мінімальною пористістю. Змінюючи параметри процесу, можна отримувати матеріали з різною пористістю та структурою. Для цього вивчається кінетика ущільнення зразків матеріалів при спіканні по залежностям усадки ($\Delta l/l$) від температури, тиску й тривалості витримки.

Отримання щільних виробів методом гарячого пресування з технічно чистих порошків карбіду кремнію неможливо через незначну їх пластичність навіть при температурі 2000 °C [2]. Ущільнення цих порошків проходить тільки при температурах, близьких до температури дисоціації карбіду кремнію (2700 °C) і при введенні домішок, які утворюють рідку фазу [3].

Використання спікання під тиском дозволяє отримати щільні SiC-матеріали з найвищими фізико-механічними властивостями. Наразі це найкраща промислова технологія для одержання карбідокремнієвих виробів, що працюють у складних експлуатаційних умовах.

Літературних даних про вплив домішок тугоплавких металів, нітридів, карбідів, боридів, силіцидів на ущільнення карбіду кремнію без утворення рідкої фази мало. Вплив домішок аморфного бору, молібдену та дисиліциду молібдену на ущільнення карбіду кремнію при температурах 2140–2170 °C було досліджено в [3]. Показано, що домішка аморфного бору в кількості 10–20 мас.% є найбільш ефективною для пресування щільних зразків (пористість 3–4%.) з порошків з розміром частинок 60 мкм при тиску 100 МПа. Вплив вуглецю та бору на спікання карбіду кремнію з питомою поверхнею 15,7 м²/г досліджено в [4]. Встановлено, що домішки вуглецю (без бору) сприяють незначному ущільненню. Вміст вуглецю 1,5–3,0 мас.% є ефективним для затримки росту зерен карбіду кремнію. Вплив нітриду алюмінію на ущільнення карбіду кремнію досліджено в роботі [5]. За рахунок твердофазної взаємодії досягнута пористість 2-3%. В якості зміцнюючої фази в матеріалах системи SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ використовують карбід титану та нітрид титану [6-9]. Присутність часток TiC змінює морфологію зерен карбіду кремнію – вони ускладнюють ріст подовжених кристалітів і забезпечують формування більш рівновісних зерен [10, 11].

Електроіскрове спікання (FS – Flash Sintering) [12-13] – 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. Односпрямованість електричного поля є спільною рисою в більшості допоміжних методів спікання (ECAS), і можуть бути також відображені в мікроструктурі спечених матеріалів. При використанні постійного електричного поля сильно спрямовані (полярно залежні) ефекти можуть бути отримані в результаті: (I) термічних градієнтів, які генеруються в зразку; (II) ефекту Пельтьє/Томсона [14]; (III) електроміграції [15]; (IV) електрохімічного відновлення [16]. Ці спрямовані ефекти можуть бути використані 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 градієнту в зразку за рахунок більш високого електричного опору SiC в порівнянні з опором графітових пуансонів.

Мета роботи полягає у вивченні кінетики спікання, закономірностей формування структури щільних матеріалів на основі карбідів кремнію, титану, ванадію, отриманих методом електроіскрового спікання при тиску 45 МПа.

Методика експерименту

Для дослідження використали порошок α -SiC марки M2 виробництва Запорізького абразивного комбінату з середнім розміром часток 2 мкм. Вихідний порошок містив ~98% SiC і не більше 0,1% Fe, 1,5% O і 0,4% C_{вільн.}. В якості добавки використали порошок TiC (ТУ 88 УРСР ІНМ 689–79) з середнім розміром часток 4 мкм, порошок VC (ТУ 6-09-03-5-75) з середнім розміром часток 6 мкм. Змішування порошків проводили в шаровому млині в вологому середовищі з використанням мелючих тіл з гарячепресованого карбіду кремнію на протязі 24 год.

Зразки отримували електроіскровим спіканням в графітових пресформах при температурах 1900, 2000°C під тиском 45 МПа протягом 15÷45 хв. Струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагріву – 300 град / хв. Спікання проводили в вакуумі 10^{-2} мм рт. ст.

При гарячому пресуванні і електроіскровому спіканні контролювали відносну зміну розміру (висоти) зразка залежно від часу технологічного процесу. Зразки обміряли та зважували до і після спікання.

Для опису кінетики ущільнення існує велика кількість емпіричних рівнянь. Регресивний аналіз рівнянь кінетики показав, що процес спікання з достатньою точністю описує рівняння швидкостей топохімічних реакцій Аврамі–Єрофєєва. Його можна застосувати для спікання, якщо розглядати ущільнення як реакцію зникнення порожнечі:

$$F=1-\exp(-kt^n), \quad (1)$$

де F – ступінь ущільнення, що дорівнює $F = (l_o - l_t)/(l_o - l_d)$; l_o , l_t , l_d – відповідно початкова, поточна і кінцева (повна) усадка; t – час; k – константа швидкості ущільнення; n – константа часу ущільнення.

Кінетичні параметри процесу ущільнення k і n можна визначити, використовуючи логарифмічну форму рівняння (1)

$$\ln(1-F) = -kt^n, \quad (2)$$

$$\ln[-\ln(1-F)] = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

Будують графіки в координатах $\ln[-\ln(1-F)]$ і $\ln t$. Це прямі ламані лінії, що характеризуються різним кутом нахилу і, відповідно, різними значеннями n і k . На цій підставі процес ущільнення може бути розділений на стадії, що відрізняються механізмами масопереносу [18].

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

Зразки матеріалів досліджували в ТОВ «Технології Високих Енергій». Дослідження було проведено з використанням скануючого електронного мікроскопу Tescan Vega 3 SBH EP. Мікроструктурні дослідження проводились з прискорюючою напругою 30кВ в режимах BSE (відбитих електронів) та SE (вторинних електронів) при різних збільшеннях. Визначення хімічного складу здійснювалося за методами картування при прискорюючій напрузі 30 кВ, точкового аналізу та скануванням поверхні зразка площею 0,09 – 0,25мм². 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 проводились з використанням рентгенівського дифрактометра Inel EQUINOX-1000, у мідному випромінюванні ($Cu\alpha = 0,15418$ нм) в умовах ковзаючої геометрії з кутом падіння рентгенівського випромінювання відносно поверхні зразку 5° із реєстрацією дифрагованого випромінювання на кутах 2θ від 10 до 110° радіальним позиційно-чутливим детектором. Зйомку зразків проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ та силі струму 15 мА. Аналіз отриманих рентгенівських спектрів здійснено з використанням програмного забезпечення Match, шляхом порівняння порошкових дифрактограм зразків з даними бази.

Результати та їх обговорення

З вихідних порошкових сумішей складу 80 об.% SiC–20 об.% TiC, 60 мас.% SiC–40 об.% TiC, 80 об.% SiC–20 об.% VC, 60 об.% SiC–40 об.% VC, карбиду кремнію дисперсністю 2 мкм при температурах 1900, 2000 °C, витримках 15-45 хв. методом

електроіскрового спікання були виготовлені зразки матеріалів $\varnothing 11$ мм. Тиск надавали при температурі 1000 °С, збільшували до 45 МПа за 3 хв. і зменшували до 0 МПа через 3 хв. після початку охолодження.

В результаті проведених експериментів досліджена кінетика спікання композитів SiC–TiC, SiC–VC, карбиду кремнію дисперсністю 2 мкм при тиску 45 Мпа, а саме: побудовані залежності параметра спікання від часу спікання для композитів із різним вмістом TiC, VC при температурах 1900, 2000°С; використовуючи рівняння Аврамі-Єрофєєва визначені кінетичні константи спікання k (характеризує швидкість ущільнення) та n (характеризує час процесу ущільнення) при тиску 45МПа, температурах 1900, 2000°С.

На рис. 1 представлені залежності параметра спікання F від часу спікання t при спіканні композитів SiC-TiC складів 80 мол.% SiC, 20 мол.% TiC; 60 мол.% SiC, 40 мол.% TiC; карбиду кремнію дисперсністю 2 мкм при температурах 1900, 2000 °С.

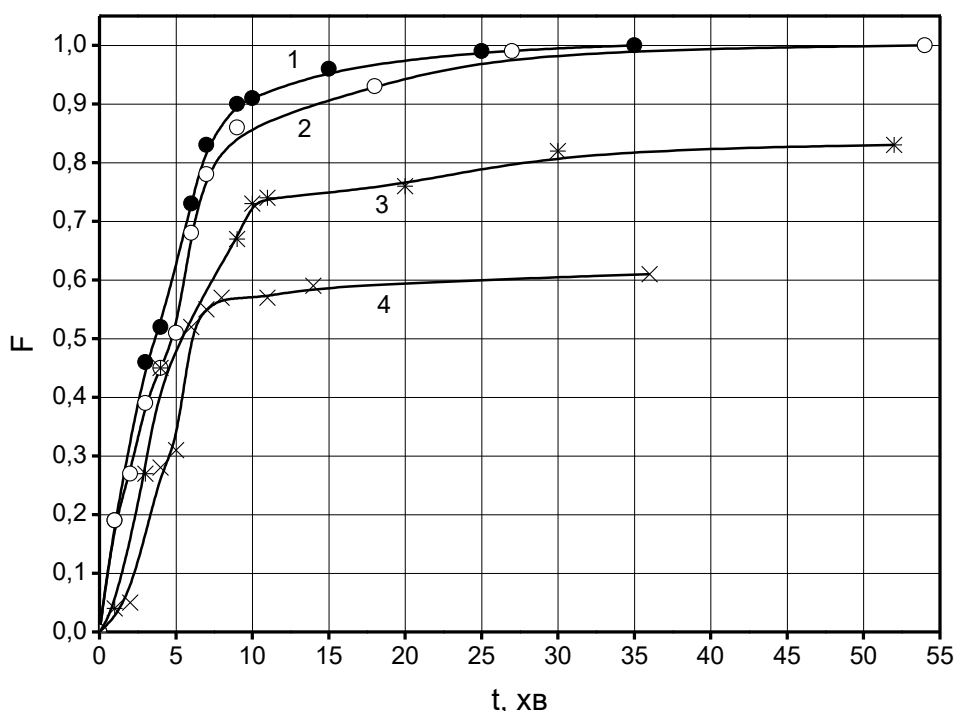


Рис. 1. Залежність параметра спікання F від часу витримки t при електроіскровому спіканні композитів SiC-TiC: 1 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% TiC, $T_{сп} = 2000$ °С (●); 2 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% TiC, $T_{сп} = 1900$ °С (○); 3 – склад 80 мол.% SiC, 20 мол.% TiC, $T_{сп} = 2000$ °С (×); 4 – карбід кремнію дисперсністю 2 мкм.(×)

На рис. 2 представлені залежності параметра $\ln [-\ln (1-F)]$ від $\ln t$ при спіканні композитів SiC-TiC складів 80 мол.% SiC, 20 мол.% TiC; 60 мол.% SiC, 40 мол.% TiC при температурах 1900, 2000 °С.

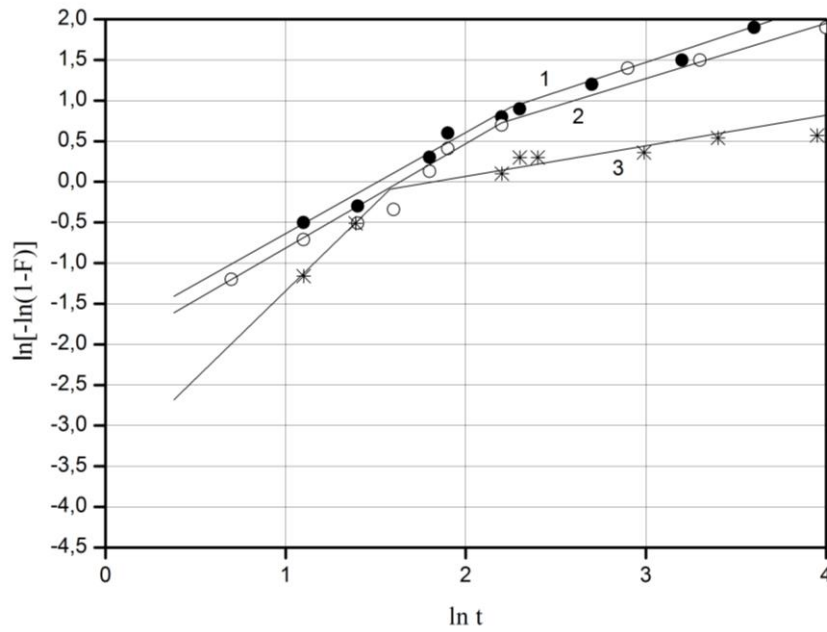


Рис. 2. Залежність параметра $\ln[-\ln(1-F)]$ від $\ln t$ при електроіскровому спіканні композитів SiC-TiC: 1 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% TiC, $T_{cn} = 2000$ °C (●); 2 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% TiC, $T_{cn} = 1900$ °C (○); 3 – склад 80 мол.% SiC, 20 мол.% TiC, $T_{cn} = 2000$ °C (*).

На рис. 3 представлені залежності параметра спікання F від часу спікання t при спіканні композитів SiC-VC складів 80 мол.% SiC, 20 мол.% VC; 60 мол.% SiC, 40 мол.% VC; карбиду кремнію дисперсністю 2 мкм при температурах 1900, 2000 °C.

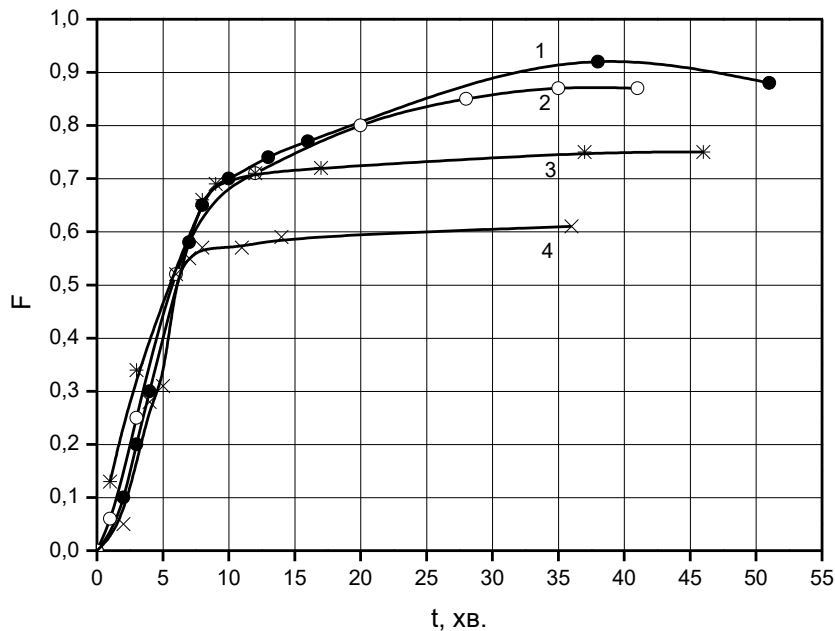


Рис. 3. Залежність параметра спікання F від часу витримки t при електроіскровому спіканні композитів SiC-VC: 1 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% VC, $T_{cn} = 2000$ °C (●); 2 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% VC, $T_{cn} = 1900$ °C (○); 3 – склад 80 мол.% SiC, 20 мол.% VC, $T_{cn} = 2000$ °C (*); 4 – карбід кремнію дисперсністю 2 мкм. (×)

На рис. 4 представлені залежності параметра $\ln [-\ln (1-F)]$ від $\ln t$ при спіканні композитів SiC-VC складу 60 мол.% SiC, 40 мол.% VC; карбиду кремнію дисперсністю 2 мкм при температурах 1900, 2000 °С.

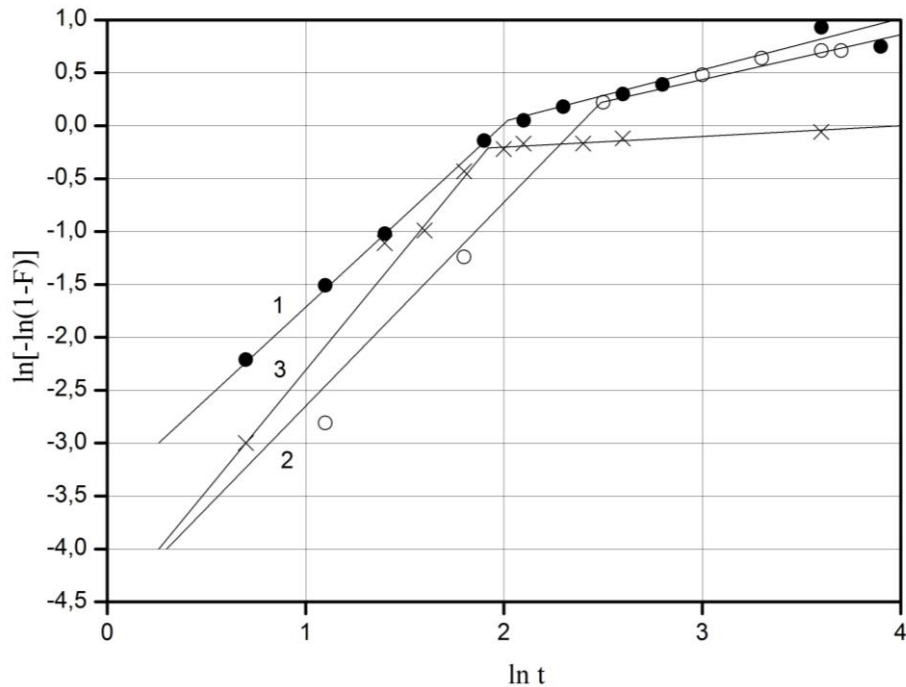


Рис. 4. Залежність параметра $\ln [-\ln (1-F)]$ від $\ln t$ при електроіскровому спіканні композитів SiC-VC: 1 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% VC, $T_{cn} = 2000$ °С (●); 2 – склад 60 мол.% SiC, 40 мол.% VC, $T_{cn} = 1900$ °С (○); 3 – карбід кремнію дисперсністю 2 мкм. (×)

Розрахункові значення кінетичних констант при електроіскровому спіканні n , k і отриманої пористості композитів представлені в таблиці.

Кінетичні константи n і k при електроіскровому спіканні композитів SiC-TiC, SiC-VC

| № | Склад, об% | Температура, °С | Тиск, МПа | 1 стадія | | 2 стадія | | П, % |
|---|------------------|-----------------|-----------|----------|------|----------|------|------|
| | | | | n | k | n | k | |
| 1 | 60% SiC, 40% TiC | 1900 | 45 | 1,3 | 0,11 | 0,6 | 0,47 | 0,8 |
| 2 | 60% SiC, 40% TiC | 2000 | 45 | 1,3 | 0,14 | 0,7 | 0,48 | 0,1 |
| 3 | 80% SiC, 20% TiC | 2000 | 45 | 2,0 | 0,04 | 0,4 | 0,60 | 12,0 |
| 4 | 60% SiC, 40% VC | 1900 | 45 | 1,8 | 0,01 | 0,5 | 0,38 | 14,3 |
| 5 | 60% SiC, 40% VC | 2000 | 45 | 1,7 | 0,03 | 0,5 | 0,39 | 8,8 |
| 6 | 80% SiC, 20% VC | 2000 | 45 | - | - | - | - | 25,0 |
| 7 | 100% SiC (2мм) | 2000 | 45 | 2,1 | | 0,1 | 0,69 | 30,4 |

З рис. 1, 3 видно, що процес ущільнення може бути розділений на дві стадії, що відрізняються механізмом масопереносу. Перша стадія характеризується швидким ущільненням: на неї припадає ~71–91% загального ущільнення. Згідно літературним даним [3] усадка проходить внаслідок повороту та перегруповання зерен шляхом ковзання в зоні

контакту. Друга стадія характеризується низькою швидкістю ущільнення і її від'ємним прискоренням.

Аналіз результатів досліджень показує, що на першій стадії процесу ущільнення композитів додавання до карбіду кремнію дисперсністю 2 мкм домішок TiC, VC в кількості 20 об.% збільшує швидкість ущільнення відповідно в 1,3 та 1,1 рази. Додавання до карбіду кремнію карбіду титану та карбіду ванадію в кількості 40 об.% збільшує швидкість ущільнення відповідно в 1,7 та 1,2 рази. На першій стадії час процесу ущільнення (константа n) менший в композиті 60 SiC–40 TiC ($n=1,3$ при $T=1900, 2000^{\circ}\text{C}$), ніж у композиту 80 SiC–20 TiC ($n=2,0$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$), ніж у композиту 60 SiC–40 VC ($n=1,7$ при $T=1900^{\circ}\text{C}$, $n=1,8$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$), ніж у карбіду кремнію ($n=2,1$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$). При цьому константа швидкості ущільнення k характеризується високими значеннями при ущільненні композиту 60 SiC–40 TiC ($k=0,11$ при $T=1900^{\circ}\text{C}$, $k=0,14$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$) і незначними значеннями при ущільненні композиту 80 SiC–20 TiC ($k=0,04$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$), композиту 60 SiC–40 VC ($k=0,01$ при $T=1900^{\circ}\text{C}$, $k=0,03$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$), карбіду кремнію ($k=0,01$ при $T=2000^{\circ}\text{C}$). В результаті, на першій стадії спікання максимальне ущільнення досягається в композиті 60 SiC–40 TiC, спеченому при 2000°C , а саме $\sim 91\%$ від кінцевого. В композиті 60 SiC–40 TiC, спеченому при 1900°C , ущільнення на першій стадії спікання становить $\sim 86\%$, в композиті 80 SiC–20 TiC, спеченому при 2000°C , воно становить $\sim 80\%$. В композиті 60 SiC–40 VC, спеченому при $1900, 2000^{\circ}\text{C}$, максимальне ущільнення становить $\sim 79\%$ від кінцевого, в композиті 80 SiC–20 VC, спеченому при 2000°C , воно становить $\sim 86\%$. В карбіді кремнію, спеченому при 2000°C , максимальне ущільнення становить $\sim 92\%$ від кінцевого.

На другій стадії процесу ущільнення додавання до карбіду кремнію дисперсністю 2 мкм карбідів Ti, V в кількості 40 об.% значно підвищує ущільнення, а саме, при оптимальних параметрах електроіскрового спікання під тиском 45 МПа максимальне ущільнення збільшується з $\sim 70\%$ в карбіді кремнію до $99,9\%$ в композиті 60 SiC–40 TiC та $91,2\%$ в композиті 60 SiC–40 VC. При додаванні до карбіду кремнію карбідів Ti, V в кількості 20 об.% максимальне ущільнення незначне: воно збільшується до 88% в композиті 80 SiC–20 TiC, до 75% в композиті 80 SiC–20 VC. На другій стадії процесу константа швидкості ущільнення k для композита 60 SiC–40 TiC становить 0,5 і не залежить від температури спікання. Для композита 60 SiC–40 VC вона становить 0,4 і також не залежить від температури спікання. Константа часу процесу ущільнення n в композиті 60 SiC–40 TiC становить 0,6 при температурі спікання 1900°C ; при підвищенні температури до 2000°C вона збільшується до 0,7; при зменшенні вмісту карбіду титану в вихідній шихті до 20 об.% вона зменшується до 0,4. Константа n в композиті 60 SiC–40 VC становить 0,5, впливу температури на неї в інтервалі $1900-2000^{\circ}\text{C}$ не виявлено. Константа часу процесу ущільнення n при спіканні карбіду кремнію на другій стадії процесу значно менша і становить 0,1.

Методами структурного та мікрорентгеноспектрального аналізів досліджені зразки отриманих матеріалів. Структура матеріалу 60 SiC–40 TiC складається з сірих зерен матричної фази карбіду кремнію і світлих включень карбіду титану розміром 1–7 мкм (рис. 5). Структура матеріалу 60 SiC–40 VC також складається з сірих зерен матричної фази карбіду кремнію і світлих включень карбіду ванадію розміром 2–10 мкм (рис. 6).

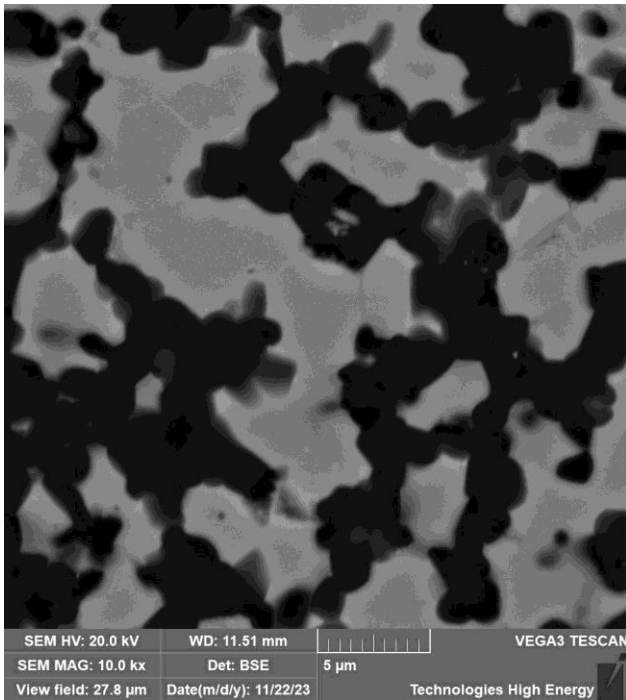


Рис. 5. Мікроструктура поверхні шліфа композиту 60 SiC–40 TiC, отриманого при температурі спікання 2000 °С, тиску 45 МПа, часі витримки 30 хв

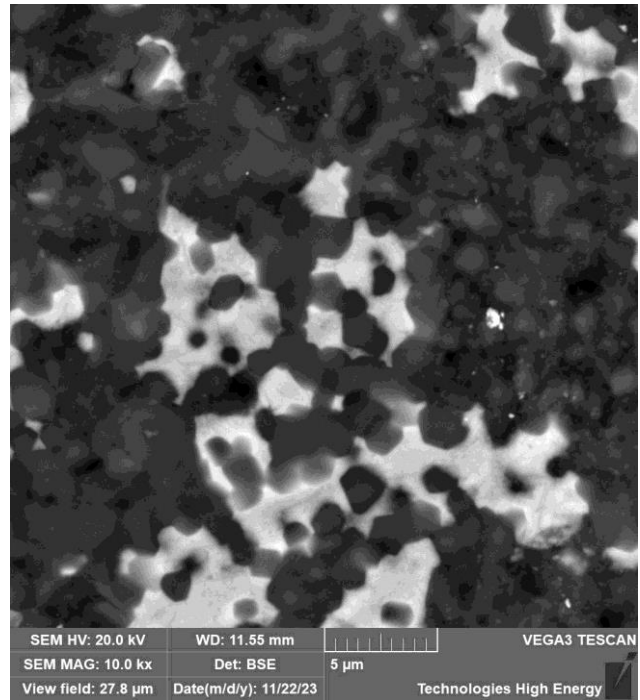


Рис. 6. Мікроструктура поверхні шліфа композиту 60 SiC–40 VC, отриманого при температурі спікання 2000 °С, тиску 45 МПа, часі витримки 30 хв

Встановлено, що при електроіскровому спіканні при тиску 45 МПа твердофазне спікання в композитах з домішкою карбіду титану краще, ніж в композитах з домішкою карбіду ванадію за рахунок збільшення взаємодії на границях фаз. Зона взаємодії збільшується з ~1,0 мкм на границях зерен карбіду кремнію і зерен карбіду ванадію (рис. 7) до ~1,5 мкм на границях зерен карбіду кремнію і зерен карбіду титану (рис. 8). На наш погляд, це відбувається через певну нестехіометричність TiC і появу незначної кількості рідкої фази в системі Si-Ti-C [19].

Висновки

1. Досліджена кінетика електроіскрового спікання композитів SiC–TiC, SiC–VC при тиску 45 МПа при температурах 1900, 2000°C. Визначені кінетичні константи спікання k (характеризує швидкість ущільнення) та n (характеризує час процесу ущільнення).
2. Встановлено, що на першій стадії процесу ущільнення додавання до карбіду кремнію дисперсностію 2 мкм домішок TiC, VC в кількості 20 об.% збільшує швидкість ущільнення відповідно в 1,3 та 1,1 рази. Додавання до карбіду кремнію карбіду титану та карбіду ванадію в кількості 40 об.% збільшує швидкість ущільнення відповідно в 1,7 та 1,2 рази.
3. Встановлено, що на другій стадії процесу ущільнення додавання до карбіду кремнію дисперсностію 2 мкм карбідів Ti, V в кількості 40 об.% значно підвищує ущільнення: при оптимальних параметрах електроіскрового спікання максимальне ущільнення збільшується з ~70% в карбіді кремнію до 99,9% в композиті 60 SiC–40 TiC та 91,2% в композиті 60 SiC–40 VC. залежить від температури спікання.
4. Встановлено, що при електроіскровому спіканні при тиску 45 МПа твердофазне спікання в композитах з домішкою карбіду титану краще, ніж в композитах з домішкою

карбіду ванадію за рахунок збільшення взаємодії на границях фаз. Зона взаємодії збільшується з $\sim 1,0$ мкм на границях зерен карбіду кремнію і зерен карбіду ванадію до $\sim 1,5$ мкм на границях зерен карбіду кремнію і зерен карбіду титану.

Application Note

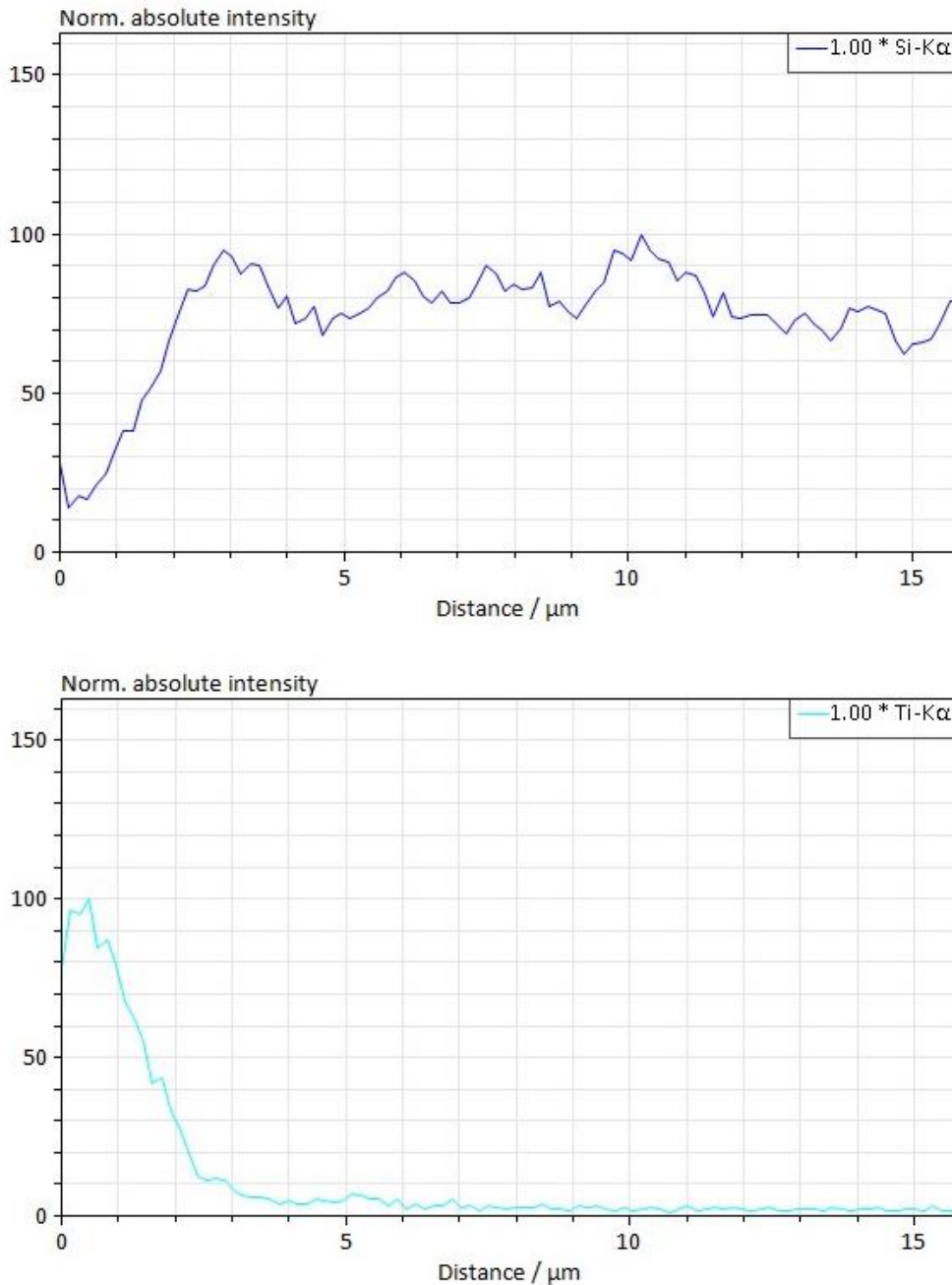


Рис. 7. Зона взаємодії між зернами в композиті 60 SiC–40 TiC, отриманому при температурі спікання 2000 °С, тиску 45 МПа, часі витримки 30 хв.

Application Note

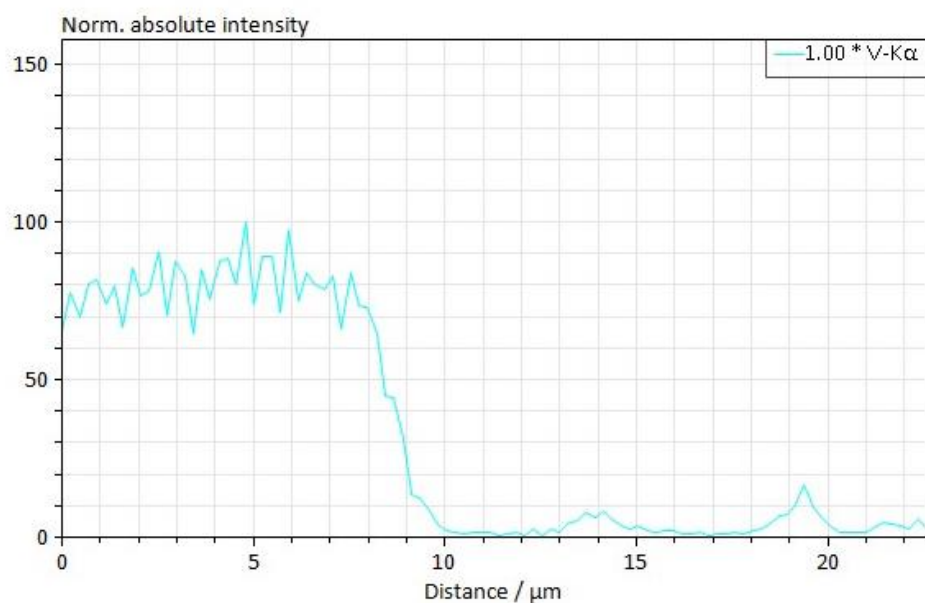
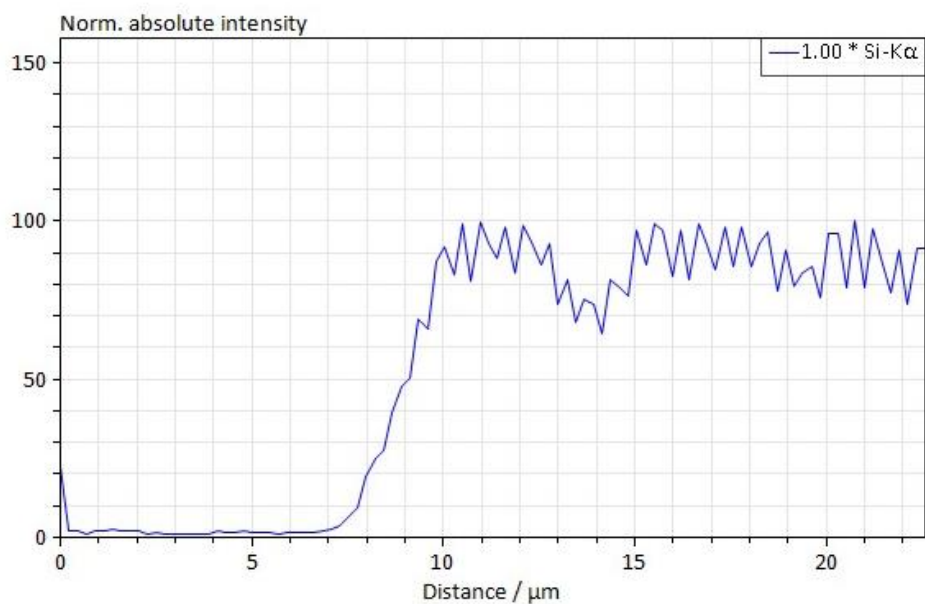


Рис. 8. Зона взаємодії між зернами в композиті 60 SiC–40 VC, отриманому при температурі спікання 2000 °С, тиску 45 МПа, часі витримки 30 хв.

V. V. Ivzhenko¹, E. S. Gevorkyan², T. O. Kosenchuk¹, V. O. Chishkala³, V. V. Chernyavsky⁴, N. O. Shamsutdinova⁴

¹*V.M. Bakul Institute of Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine*

²*Ukrainian State University of Railway Transport, Ukraine*

³*V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine*

⁴*Plasma Tech LLC, Ukraine*

REGULARITIES OF ELECTROSPARK SINTERING OF COMPOSITES OF SiC - TiC, SiC - VC SYSTEMS

The kinetic regularities of electric spark sintering of SiC-TiC, SiC-VC composites at a pressure of 45 MPa and temperatures of 1900 and 2000 °C have been established. At the first stage of the composite compaction process, the addition of TiC, VC impurities in the amount of 20 vol.% to silicon carbide with a dispersion of 2 μm increases the compaction rate by 1.3 and 1.1 times, respectively, the addition of Ti, V carbides in the amount of 40 vol.% increases the compaction rate by 1.7 and 1.2 times, respectively. At the second stage of the compaction process, when Ti, V carbides are added in the amount of 40 vol.%, the compaction increases from 70 % in silicon carbide to 99.9 % in the 60 SiC-40 TiC composite and 91.2 % in the 60 SiC-40 VC composite. Solid-phase sintering in composites with an admixture of titanium carbide is better than in composites with an admixture of vanadium carbide due to an increase in interaction at the phase boundaries: the interaction zone increases from ~ 1.0 μm at the boundaries of silicon carbide and vanadium carbide grains to ~ 1.5 μm at the boundaries of silicon carbide and titanium carbide grains.

Key words: *silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, electric spark sintering, temperature, compaction, structure, porosity, crack resistance, wear resistance.*

Література

1. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
2. Kriegesmann J. Comprehensive hard materials. 2.04 – 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.– Л.: Машиностроение, 1975. – 152 с.
4. Lange F. F., Gupta T. K. Sintering of SiC with boron compounds. 1976. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 59, N 11-12. P. 537–538.
5. Мельникова В. А., Казаков В. К., Кислый П. С., Сульженко В. К. Изучение структуры и свойств керамики карбид кремния – нитрид алюминия при высоких температурах. *Сверхтвердые материалы*. 1991. № 5. С. 33–36.
6. 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, N 22. P. 5569–5574.
7. Ahmoye D., Krstic V. D. Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO₂ to TiC. *J. Mater. Sci*. 2015. Vol. 50 N 7. P. 2806–2812.
8. 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, N 2. P. 616–623
9. Ивженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф., Дуб С. Н., Ткач В. Н. Получение и свойства горячепрессованных материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана. *Сверхтвердые материалы*. 2016. № 5. – С. 25–34.
 10. Lee Y.-I., Kim Y.-W. Toughening mechanisms in SiC-TiC composites. *JCS Japan*. 2004. Vol. 112, N 1301. P. 18–21.
 11. Івженко В. В., Геворкян Е. С., Косенчук Т. О. Спінання та властивості матеріалів на основі карбідів кремнію, бору і титана, отриманих методом електроіскрового спікання. *Надтверді матеріали*. 2021. № 6. С. 35–46.
 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. *Journal of Electrical Engineering and Technology*. 2011. Vol. 6, N 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. Vol. 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. P. 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, N 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. *Crystal Growth & Design*. 2016. Vol. 16, N 4. P. 2317–2321
 18. Skorokhod V., Krstic V.D. High strength-high toughness B₄C-TiB₂ composites. *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. Vol. 19, N 3. P. 237–239.
 19. Истомина Е. И., Истомин П. В., Надудкин А. В. Влияние стехиометрии карбидов титана на формирование фазы Ti₃SiC₂ в системе TiC-SiO. *Известия Коми НЦ УрО РАН*. 2011. Т. 8, № 4. С. 24–28.

Надійшла 19.09.24

References

1. Hnesyn, H. G. (1977). *Karbidokremnievye materialy [Carbide-silicon materials]*. Metallurhiia [in Russian].
2. Kriegesmann, J. (2014). *Comprehensive hard materials*. 2.04 – Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics. Section II: Synthesis and Processing. *Ceramics*, 2, 89–175.
3. Harshyn, A. P., Karlyn, V. B., Oleinyk, H. S., & Ostroverkhov, V. Y. (1975).

- Konstruksionnye karbidokremnievye materialy [Structural silicon carbide materials]. Mashynostroene. [in Russian]*
- Lange, F. F., & Gupta, T. K. (1976). Sintering of SiC with Boron Compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(11-12), 537–538.
 - Melnikova, V. A., Kazakov, V. K., Kyslyi, P. S., & Sulzhenko V. K. (1991). Izuchenie struktury i svoistv keramiki karbid kremniia – nitrid aliuminyia pri vysokykh temperaturakh [Study of structure and properties of silicon carbide-aluminum nitride ceramics at high temperatures]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 5, 33–36. [in Russian]
 - Kim, Y.-W., Lee, S.-G., & Lee, Y.-I. (2000). Pressureless sintering of SiC-TiC composites with improved fracture toughness. *J. Mater. Sci.*, 35(22), 5569–5574.
 - Ahmoye, D., Krstic, V. D. (2015). Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO₂ to TiC. *J. Mater. Sci.*, 50(7), 2806–2812.
 - Kim K. M., Jang S. H., Kim Y.-W., Seo W.-S. (2014). Thermal and mechanical properties of SiC-TiC_{0.5}N_{0.5} composites. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 98(2), 616–623.
 - Ivzhenko, V. B., Kaidash, O. N., Sarnavskaia, H. F., et al. (2016). Poluchenie i svoistva horiachepressovannykh materialov na osnove karbida kremniia s dobavkamy karbidov bora i tytana [Preparation and properties of hot-pressed materials based on silicon carbide with additives of boron and titanium carbides] *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 5, 25–34 [in Russian].
 - Lee, Y.-I., Kim, Y.-W. (2004). Toughening mechanisms in SiC-TiC composites. *JCS Japan*, 112(1301), 18–21.
 - Ivzhenko, V. B., Hevorkian, E. S., & Kosenchuk, T. O. (2021). Spikannia ta vlastyvoli materialiv na osnovi karbidiv kremniiu, boru i tytana, otrymanykh metodom elektroiskrovoho spikannia [Sintering and properties of materials based on silicon, boron and titanium carbides obtained by electric spark sintering]. *Nadtverdi materialy – Superhard materials*, 6, 35–46 [in Ukrainian].
 - Perevyslov, S. N., Nesselov, D. Д., Tomkovych, & M. V. 2013. Poluchenie materialov na osnove SiC y Si₃N₄ metodom vysokoimpulsnoho plazmennoho spekaniia [Preparation of SiC and Si₃N₄-based materials by high-pulse plasma sintering method]. *Fyzyka tverdoho tela. Vestnyk Nyzhehorodskoho unyversyteta – Solid State Physics. Bulletin of Nizhny Novgorod University*, 2, 107–114. [in Russian]
 - Lee, J.-H., Ju, J.-Y., Kim, C.-H., & Shin, Y.-D. A (2011). Study on Optimum Spark Plasma Sintering Conditions for Conductive SiC–ZrB₂ Composites. *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 6(4), 543–550.
 - Grasso, S., Saunders, T., Porwal, H., & Reece, M. (2015). Ultra-high temperature spark plasma sintering of α-SiC. *Ceram. Int*, 41, 25–230.
 - Zhao, J., & Garay, J. E., Anselmi-Tamburini, U., & Munir, Z. A. (2007). Directional electromigration-enhanced interdiffusion in the Cu-Ni system. *J. Appl. Phys.*, 102, 114902.

16. Kim, S. W., Kim, S. G., Jung J. I., et al. (2011). Enhanced Grain Boundary Mobility in Ytria-Stabilized Cubic Zirconia under an Electric Current. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(12), 4231–4238.
17. Grasso, S., Kim, E.-Y., Saunders, T., et al. (2016). Ultra-rapid crystal growth of textured SiC using Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) route. *Crystal Growth & Design*, 16(4), 2317–2321
18. Skorokhod, V., & Krstic, V.D. (2000). High strength-high toughness B₄C–TiB₂ composites. *J. Mater. Sci. Lett.*, 19(3), 237–239.
19. Istomyna, E. I., Istomin, P. V., & Nadudkin, A. V. (2011). Vliianie stekhiometrii karbidov titana na formirovanie fazy Ti₃SiC₂ v systeme TiC–SiO [Influence of titanium carbide stoichiometry on the formation of Ti₃SiC₂ phase in TiC-SiO system]. *Izvestiia Komi NTS UrO RAN – Bulletin of Komi NTs Ural RAS Department*, 8(4), 24–28 [in Russian].