

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $Al_2O_3-SiC_w$ **© С. Н. Перевислов**

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
E-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2020 г.
После доработки 1 марта 2021 г.
Принята к публикации 5 апреля 2021 г.

Методами жидкофазного спекания и горячего прессования получены плотные композиционные материалы $Al_2O_3-SiC_w$ с содержанием нитевидных кристаллов до 30 об%. При добавлении 10 об% SiC_w плотность жидкофазно-спекенных и горячепрессованных материалов уменьшается до 97.3 и 98.0% от теоретической. Максимальные характеристики жидкофазно-спекенных материалов на основе Al_2O_3 наблюдаются при введении 20 об% SiC_w : $\sigma_{изг} = 416 \pm 15$ МПа и $K_{IC} = 4.74 \pm 0.12$ МПа·м^{1/2}. Введение 30 об% SiC_w препятствует активному уплотнению материалов ($\rho_{отн} = 89.3\%$ от теоретической). Наивысшие характеристики горячепрессованных материалов зафиксированы при введении 30 об% SiC_w : $\sigma_{изг} = 774 \pm 15$ МПа и $K_{IC} = 5.94 \pm 0.12$ МПа·м^{1/2}. При дальнейшем увеличении количества нитевидных кристаллов в составе композиционных материалов $Al_2O_3-SiC_w$ их прочность уменьшается.

Ключевые слова: оксид алюминия; нитевидные кристаллы; жидкофазное спекание; горячее прессование; композиционные материалы; механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821050169

Оксидные материалы являются наиболее распространенными среди керамических материалов. Материалы на основе Al_2O_3 с добавкой порошков SiC [1, 2], TiC [3, 4], (W, Ti)C [5] определяются высокими механическими характеристиками (в частности, прочностью и твердостью), которые можно достичь при получении материалов методом горячего прессования и искрового плазменного спекания. В качестве упрочняющего компонента для композиционного материала на основе Al_2O_3 используют нитевидные кристаллы карбида кремния (SiC_w) [6–8]. Уплотнить армированные материалы (с добавкой >30 об% SiC_w) методом жидкофазного спекания крайне трудно из-за сложности равномерного распределения нитевидных кристаллов в объеме матрицы Al_2O_3 . Большое количество SiC_w тормозит перестройку частиц Al_2O_3 при уплотнении материала и замедляет усадку при спекании [9]. Композиты с высоким содержанием нитевидных кристаллов или волокон получают методами горячего прессования, горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания [10]. Для получения армированных жидкофазно-спекен-

ных материалов необходимо выполнить ряд условий [11]:

— нанесение спекающих добавок на поверхность SiC_w растворными методами (с использованием золь-гель технологии, химического осаждения из растворов солей и др.);

— уменьшение количества нитевидных кристаллов (≤ 20 об% SiC_w);

— дополнительное объемное компактирование материалов методом изостатического формования.

Цель работы — получение композиционных материалов $Al_2O_3-SiC_w$ методами жидкофазного спекания и горячего прессования и изучение влияния на механические свойства армирования нитевидными кристаллами SiC_w .

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали порошок $\alpha-Al_2O_3$ (ос.ч., ООО «Плазмотерм») с частицами размером $d_{0.5} = 1.2$ мкм и нитевидные кристаллы SiC_w (Tateho chemical industries Co),

характеризующиеся $d = 1-2$ мкм, $L = 20-30$ мкм. Нестандартные нитевидные кристаллы (большого или малого размера) отбраковывали методом седиментации. Прошедшие отбор SiC_w обрабатывали 20%-ным водным раствором HF для удаления поверхностного слоя SiO_2 .

В качестве активирующей спекание добавки использовали смесь легкоплавких оксидов системы $MnO-Al_2O_3$ в количестве 10 об% состава 77.0 мол% MnO и 23.0 мол% Al_2O_3 , имеющих температуру эвтектического плавления $T = 1535^\circ C$. Порошки MnO ($d_{0.5} = 0.8$ мкм) и Al_2O_3 ($d_{0.5} = 1.2$ мкм) перемешивали в планетарной мельнице в течение 5 ч в среде этилового спирта (марки «Экстра»). Суспензию сушили при температуре $70^\circ C$ и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 200 мкм. Из полученного порошка методом полусухого формования прессовали образцы $d = 30$ мм, $h = 5$ мм, которые затем синтезировали при температуре $T = 1200^\circ C$ в вакууме. Образцы оксидов системы $MnO-Al_2O_3$ дробили, затем измельчали в планетарной мельнице до размера $d_{0.5} = 0.65$ мкм. Порошок в количестве 10 об% использовали в качестве активирующей добавки для жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов на основе $\alpha-Al_2O_3$. Порошки $\alpha-Al_2O_3$ и активирующей добавки перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч в среде этилового спирта. Затем в состав материала вводили нитевидные кристаллы SiC_w в количестве 10, 20 и 30 об% и перемешивали еще 10 ч. Половину смесевых порошков сушили до нулевой влажности и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 200 мкм, затем засыпали в графитовые пресс-формы. Образцы диаметром 30 мм уплотняли методом горячего прессования при температуре $T = 1400^\circ C$ в Ar в течение 15 мин при давлении 30 МПа. Для сравнительного анализа получены образцы методом горячего прессования, не содержащие армирующих SiC_w .

Из оставшегося количества смесевых порошков системы $Al_2O_3-SiC_w$ формовали образцы размером $6 \times 6 \times 45$ мм (в качестве пластифицирующей добавки использовали 1.5%-ный водный раствор полиэтиленгликоля ПЭГ-115), которые спекали в высокотемпературной компрессионной печи при температуре $T = 1600^\circ C$, избыточном давлении Ar — 0.1 МПа в течение 1 ч. Также методом жидкофазного спекания получены композиционные материалы, не содержащие армирующих компонентов.

Плотность и пористость спеченных и горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине

Shimadzu AG-300 kNX (Shimadzu). Определение коэффициента интенсивности критических напряжений проводили методом индентирования пирамидой Виккерса на твердомере ПМТ-3М (АО «ЛОМО»). Исследования микроструктур и фрактограммы образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 (Tescan).

Обсуждение результатов

Максимальное количество введенных нитевидных кристаллов в состав композиционного материала можно определить расчетным методом, используя модель ограниченного армирования, которая основана на утверждении, что уплотнение матрицы композиционного материала возможно до образования структуры из соприкасающихся нитевидных кристаллов.

Плотность армированного композиционного материала ($\rho_{арм}$) рассчитана исходя из модели [12] по уравнению

$$\rho_{арм} = \rho_{Al_2O_3} (1 - \varepsilon_{Al_2O_3} [1 - (1/\alpha)(f/s)^{1/3}])^{-3}, \quad (1)$$

где $\rho_{Al_2O_3}$ — плотность неармированного композиционного материала на основе Al_2O_3 ; $\varepsilon_{Al_2O_3}$ — коэффициент деформации материала при усадке; f — объемная доля SiC_w в материале; s — предельная объемная доля SiC_w , при которой происходит соприкосновение нитевидных кристаллов в материале; α — коэффициент, зависящий от метода получения материалов.

Исходя из кривой зависимости коэффициента деформации материала при усадке ($\varepsilon_{Al_2O_3}$) от плотности корундового материала [12] (рис. 1) рассчитана кажущаяся плотность идеально армированного композиционного материала (максимальная плотность), полученного методом жидкофазного спекания и горячего прессования.

При идеальных условиях получения армированных нитевидными кристаллами материалов их плотность должна увеличиваться до определенного уровня, ограниченного предельным количеством SiC_w (30 об% SiC_w для жидкофазно-спеченных материалов, 40 об% SiC_w для горячепрессованных материалов). При дальнейшем увеличении количества SiC_w плотность композиционных материалов на основе Al_2O_3 начинает уменьшаться. Экспериментально полученные значения плотности не совпадают с расчетными (рис. 1). Введение в материал 10 об% SiC_w приводит к уменьшению плотности композиционного материала. Плотные армированные материалы можно

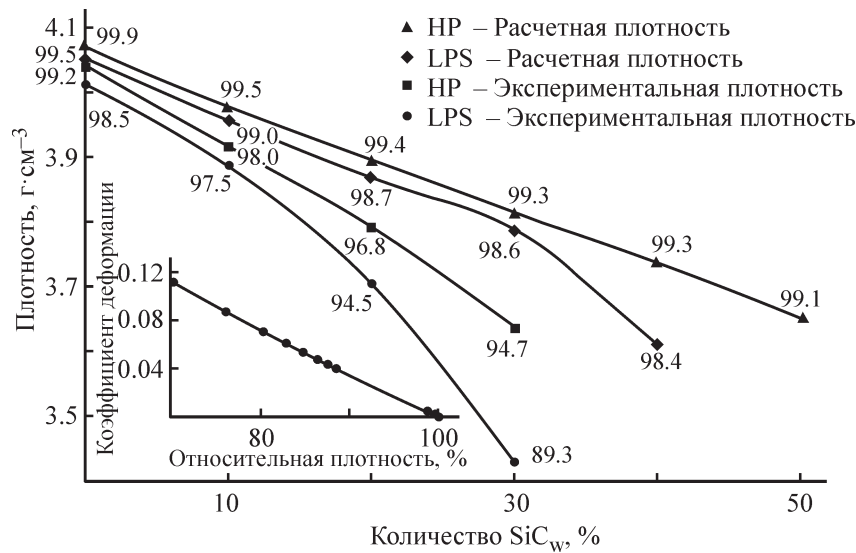


Рис. 1. Расчетные и экспериментальные плотности жидкофазно-спеченных (LPS) и горячепрессованных (HP) материалов на основе α -Al₂O₃ в зависимости от содержания SiC_w.

На вставке — зависимость коэффициента деформации ($\epsilon_{Al_2O_3}$) при усадке от плотности Al₂O₃.

получить при условии соблюдения некоторых технологических особенностей:

— для наибольшего химического сродства SiC_w с матрицей на поверхность нитевидных кристаллов необходимо наносить переходные оксидные слои;

— длина нитевидных кристаллов не должна превышать более чем в 10 раз размер частиц порошка α -Al₂O₃;

— перед жидкофазным спеканием необходимо дополнительно проводить объемное формование образцов методом изостатического прессования [11, 13].

Линейная усадка для спеченного материала на основе α -Al₂O₃ без армирующих добавок достигает $19.5 \pm 0.1\%$. Исходя из показателей усадки, значений коэффициента деформации (рис. 1), вычисляем усадку армированных Al₂O₃-SiC_w материалов в соответствии с уравнением

$$V_{арм} = V_{Al_2O_3} (1 - \epsilon_{Al_2O_3} [1 - (1/\alpha)(f/s)^{1/3}])^{-3}, \quad (2)$$

где $V_{Al_2O_3}$ — усадка неармированного композиционного материала на основе α -Al₂O₃.

Расчетные значения усадки материалов превышают значения, полученные экспериментальным путем (рис. 2). Однако нужно отметить, что уплотнение керамики, содержащей нитевидные кристаллы, сильно тормозится, поскольку нитевидные кристаллы SiC_w из-за большого размера (намного превышающего размер частиц Al₂O₃) затрудняют консолидацию материалов [14].

Для сравнения приведены значения плотностей армированных материалов Al₂O₃-SiC_w, полученных

литьем под давлением с последующим спеканием, дополнительно многократно насыщенным Al₂O₃ золь-гель методом с последующим спеканием, и предварительно спеченных материалов с последующим горячим изостатическим прессованием [12, 15]. Керамика, полученная литьем под давлением, спекается хуже. Пористость таких материалов достигает 31.6 ± 0.1 и $11.5 \pm 0.1\%$. Стабильность плотности армированной керамики Al₂O₃-SiC_w сохраняется до критического содержания SiC_w (рис. 3). Плотность материала, полученного литьем под давлением, содержащего 20 и 30 об% SiC_w, составляет 2.703 ± 0.005 (69.0% от теоретической)

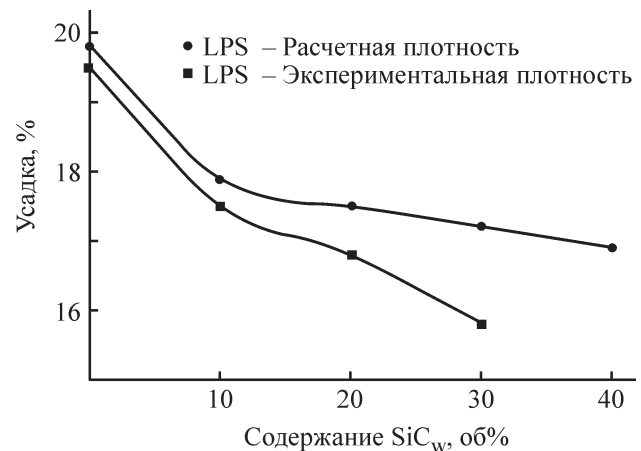


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения усадки жидкофазно-спеченных материалов на основе Al₂O₃ в зависимости от содержания SiC_w.

и $2.668 \pm 0.005 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (69.5% от теоретической). Армированные материалы, полученные литьем с дополнительным насыщением Al_2O_3 методом золь-гель технологии, спекаются до плотности 3.490 ± 0.005 (89.1% от теоретической) и $3.432 \pm 0.005 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (89.4% от теоретической). При дальнейшем увеличении количества нитевидных кристаллов, вероятнее всего, материалы будут спекаться до менее плотного состояния.

Материалы, полученные методами жидкофазного спекания и горячего прессования, характеризуются плотностью 4.012 ± 0.010 (98.5% от теоретической) и $4.041 \pm 0.010 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (99.2% от теоретической). Механизм спекания (горячего прессования) оксидной керамики с активирующими добавками является схожим с жидкофазным спеканием бескислородных соединений [9], где определяющим является эффект скольжения частиц, массоперенос через жидкую фазу с последующей рекристаллизацией крупных зерен. Внешнее давление при горячем прессовании способствует облегчению перестройки частиц и общему уплотнению материала. Введение нитевидных кристаллов в состав композиционного материала на основе $\alpha-Al_2O_3$ затрудняет перестройку частиц при уплотнении и уменьшает рекристаллизационный рост зерен, поэтому при добавлении даже 10 об% SiC_w материалы спекаются до менее плотного состояния. Тенденция к уменьшению плотности прослеживается при дальнейшем увеличении количества нитевидных кристаллов (рис. 3). При введении в состав жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов 30 об% SiC_w плотность уменьшается до 3.428 ± 0.011 (89.3% от теоретической) и $3.636 \pm 0.008 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (94.7% от теоретической). Более существенное уменьшение плотности горячепрессованной керамики можно наблюдать, вероятнее всего, у материалов, содержащих ≥ 40 об% SiC_w . Такое количество нитевидных кристаллов приводит к ухудшению спекаемости материалов и уменьшению прочности композита.

Объемно-уплотненные материалы (горячее изостатическое прессование, температура 1600°C , Ar, длительность высокотемпературной выдержки 30 мин, давление 150 МПа) максимально уплотняются даже при введении 30 об% SiC_w — $3.793 \pm 0.005 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (98.8% от теоретической), что характеризует метод горячего изостатического прессования как наиболее приемлемый для получения плотных материалов (рис. 3) с повышенным уровнем механических характеристик.

Рассматривая структуру горячепрессованного материала $Al_2O_3 + 20$ об% SiC_w ($\rho_{отн} = 96.8\%$ от тео-

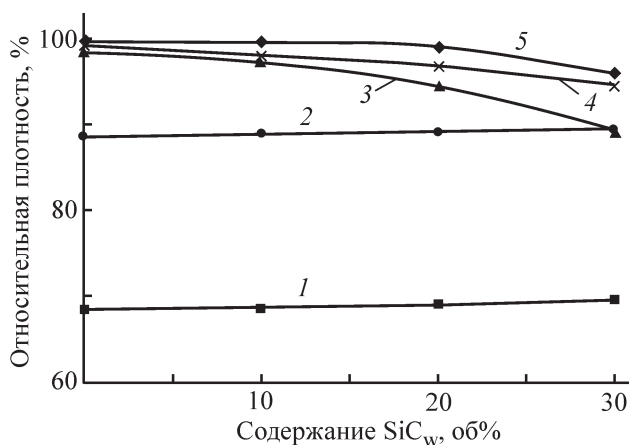


Рис. 3. Зависимости плотности материалов на основе $\alpha-Al_2O_3$ от содержания SiC_w .

Материалы: 1 — $Al_2O_3-SiC_w$, полученные литьем под давлением с последующим спеканием; 2 — дополнительно насыщенные Al_2O_3 золь-гель методом с последующим спеканием; 3 — жидкофазно-спеченные; 4 — горячепрессованные; 5 — спеченные, дополнительно консолидированные горячим изостатическим прессованием.

ретической), можно отметить, что нитевидные кристаллы карбида кремния равномерно распределены в структуре Al_2O_3 (рис. 4), что позволяет достигать высоких механических характеристик композиционного материала (см. таблицу).

Прочность материалов на основе корунда без добавок SiC_w высокая. При введении в материалы нитевидных кристаллов увеличивается пористость, это снижает их прочность при изгибе (см. таблицу).

Введение 10–20 об% SiC_w в жидкофазно-спеченный Al_2O_3 является оптимальным, материалы характеризуются наибольшей прочностью. При дальнейшем армировании композиционных материалов (30 об% SiC_w) прочность при изгибе уменьшается до $\sigma_{изг} = 371$ МПа (см. таблицу). Плотность горячепрессованных материалов больше плотности жидкофазно-спеченных, поэтому даже при значительном количестве введенных нитевидных кристаллов (30 об% SiC_w) достигается высокая прочность $\sigma_{изг} = 774$ МПа (см. таблицу). При дальнейшем увеличении количества SiC_w , вероятнее всего, прочность материала будет уменьшаться.

Спеченные армированные материалы характеризуются повышенной трещиностойкостью, однако благодаря армированию материал становится более трещиностойким. Введение большого количества нитевидных кристаллов (более 30 об%) еще больше повышает пористость материала до критического значения, трещиностойкость таких материалов снижается (см. таблицу) [16, 17].

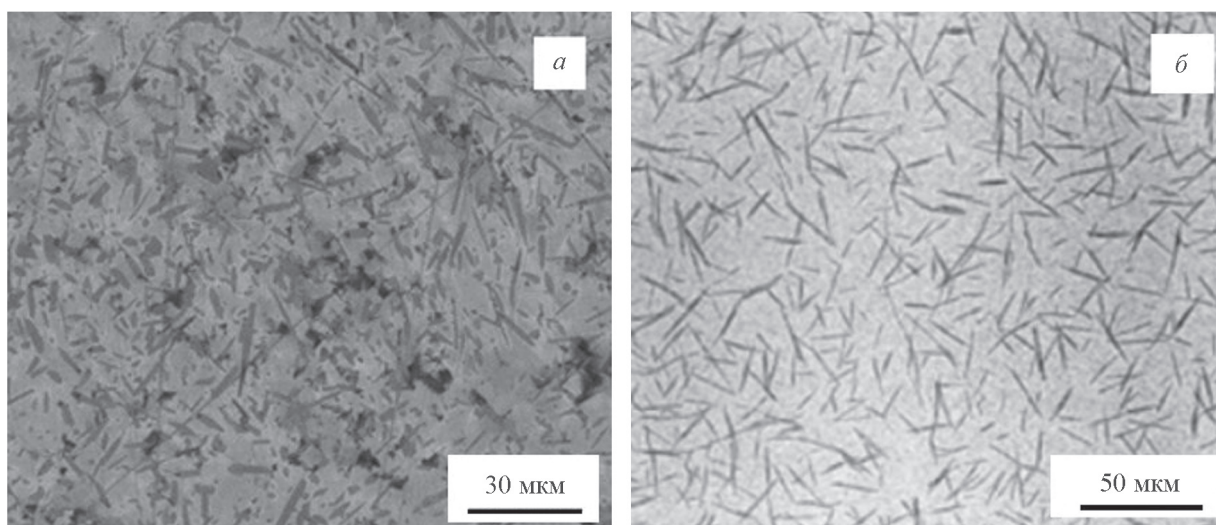


Рис. 4. Микроструктура жидкофазно-спекенного (а) и горячепрессованного (б) материала $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ об\% SiC}_w$.

Несмотря на снижение прочности жидкофазно-спекенного $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ материала, его трещиностойкость увеличивается [17].

Для спекенных материалов при добавлении в состав керамики нитевидных кристаллов или волокон уплотнение замедляется, из-за чего увеличивается пористость. Введенные в состав материала нитевидные кристаллы выполняют армирующую функцию и увеличивают их трещиностойкость.

Разрушение материалов носит в основном интеркристаллитный характер (рис. 5), трещина распространяется по межзеренной связке. Поскольку твердость монокристаллических зерен Al_2O_3 и нитевидных кристаллов SiC_w больше твердости межзеренной фазы (оксиды в системе $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$), трещина двигается по наиболее энергетически выгодному пути, огибая частицы корунда и нитевидные кристаллы. Редко проявляется транскристаллитное разрушение

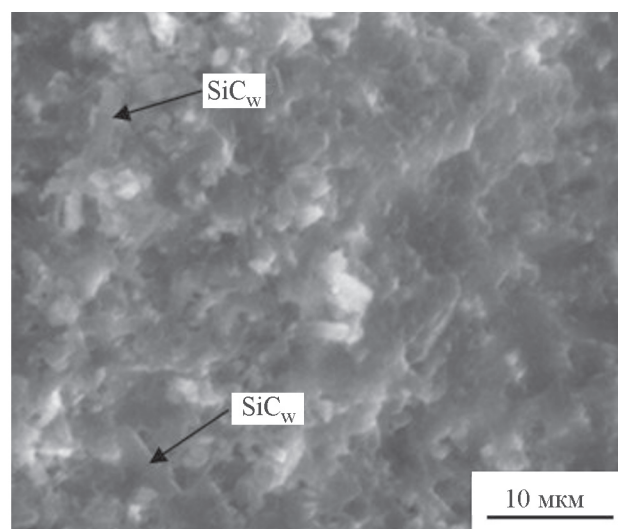


Рис. 5. Фрактограмма жидкофазно-спекенного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ об\% SiC}_w$.

Механические свойства композиционных материалов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$

Метод получения	Количество вводимого в материал SiC_w , об%	Прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}} \pm 15$, МПа	Коэффициент интенсивности критических напряжений $K_{1C} \pm 0.12$, МПа·м ^{1/2}
Жидкофазное спекание	0	430	4.11
	10	435	4.36
	20	416	4.74
	30	371	4.62
Горячее прессование	0	583	4.82
	10	621	5.27
	20	678	5.49
	30	774	5.94

волокна, расположенного строго перпендикулярно движению частицы.

Выводы

В работе получены армированные композиционные материалы $Al_2O_3-SiC_w$ методом жидкофазного спекания и горячего прессования. Проведена сравнительная характеристика свойств со свойствами армированных нитевидными кристаллами SiC_w материалов, полученных литьем под давлением с последующим спеканием, литьем под давлением с дополнительным насыщением Al_2O_3 золь-гель методом и спеканием, спеканием с последующим горячим изостатическим прессованием. Высокие механические характеристики достигнуты на композиционных материалах $Al_2O_3 + 30$ об% SiC_w , полученных методом горячего прессования: $\rho_{отн} = 94.7 \pm 0.1\%$, $\sigma_{изг} = 774 \pm 15$ МПа, $K_{IC} = 5.94 \pm 0.12$ МПа·м^{1/2}. Материалы характеризуются равномерным распределением нитевидных кристаллов в структуре керамики на основе $\alpha-Al_2O_3$.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Перевислов Сергей Николаевич, д.т.н., с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7184-3182>.

Список литературы

- [1] Ando K., Kim B. S., Chu M. C., Saito S., Takahashi K. Crack-healing and mechanical behaviour of Al_2O_3/SiC composites at elevated temperature // *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2004. V. 27. N 7. P. 533–541. <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2004.00785.x>
- [2] Liu S. P., Ando K., Kim B. S., Takahashi K. In situ crack-healing behavior of Al_2O_3/SiC composite ceramics under static fatigue strength // *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* 2009. V. 36. N 6. P. 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.03.005>
- [3] Schuldies J. J., Nageswaran R. Ceramic matrix composites for ballistic protection of vehicles and personnel // *Blast Prot. Civ. Infrastructures Vehicles Using Compos.* 2010. P. 235–243. <https://doi.org/10.1533/9781845698034.2.235>
- [4] Pozhidaev S. S., Seleznev A. E., Pinargote N. W. S., Peretyagin P. Y. Spark plasma sintering of electroconductive nanocomposite $Al_2O_3-SiC_w-TiC$ // *Mech. Ind.* 2015. V. 16. N 7. P. 710–715. <https://doi.org/10.1051/meca/2015084>
- [5] Fu Y. Q., Gu Y. W., Du H. SiC whisker toughened $Al_2O_3-(Ti,W)C$ ceramic matrix composites // *Scripta Mater.* 2001. V. 44. N 1. P. 111–116.
- [6] Ye F., Lei T. C., Zhou Y. Interface structure and mechanical properties of Al_2O_3-20 vol% SiC_w ceramic matrix composite // *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. V. 281. N 1–2. P. 305–309. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00714-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00714-5)
- [7] Takahashi K., Yokouchi M., Lee S. K., Ando K. Crack-healing behavior of Al_2O_3 toughened by SiC whiskers // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. N 12. P. 2143–2147. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03622.x>
- [8] Lee S. K., Takahashi K., Yokouchi M., Suenaga H., Ando K. High-temperature fatigue strength of crack-healed Al_2O_3 toughened by SiC whiskers // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. N 7. P. 1259–1264. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07720.x>
- [9] Perevislov S. N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // *Glass Ceram.* 2013. V. 70. N 7–8. P. 265–268. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9557-y>
- [10] Frolova M. G., Kargin Y. F., Lysenkov A. S., Perevislov S. N., Kim K. A., Leonov A. V., Istomina E. I., Istomin P. V., Tomkovich M. V. Silicon carbide ceramics reinforced SiC fibers // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* — IOP Publ. 2019. V. 525. N 1. P. 012085. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012085>
- [11] Sacks M. D., Lee H. W., Rojas O. E. Pressureless sintering of SiC whisker-reinforced composites // *12th Annual Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Part 1 of 2.* John Wiley Sons, 2009. V. 104. P. 741–754.
- [12] Kim Y. W., Lee J. G. Pressureless sintering of Al_2O_3-SiC whisker composites // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. N 5. P. 1316–1320. <https://doi.org/10.1007/BF00544471>
- [13] Bertram B., Gerhardt R. A. Properties and applications of ceramic composites containing silicon carbide whiskers // *Properties and Applications of Silicon Carbide* / Ed. by R. Gerhardt. 2011. P. 197–230.
- [14] Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Шевчик А. П., Томкович М. В. Микроструктура и механические свойства LPSSiC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой // *Новые огнеупоры.* 2017. № 10. С. 42–47 [Perevislov S. N., Panteleev I. B., Shevchik A. P., Tomkovich M. V. Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent // *Refract. Ind. Ceram.* 2018. V. 58. N 5. P. 577–582. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0148-x>].
- [15] Sacks M. D., Lee H. W., Rojas O. E. Suspension processing of Al_2O_3/SiC whisker composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. N 5. P. 370–379. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05056.x>

- [16] Перевислов С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // Новые огнеупоры. 2019. № 3. С. 49–54 [Perevislov S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. N 2. P. 168–173. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00330-0>].
- [17] Kim S. H., Kim Y. W., Mitomo M. Microstructure and fracture toughness of liquid-phase-sintered β -SiC containing β -SiC whiskers as seeds // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. N 6. P. 1117–1121. <https://doi.org/10.1023/A:1022812427677>
-