https://doi.org/10.62753/ctp.2001.25.1.1

Agnieszka Gubernat[1], Ludosław Stobierski[2]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Tomasz Rudnik[3]
Cersanit I Fabryka Ceramiki Sp. z o.o., ul. Leśna 6, Krasnystaw

KOMPOZYTY SiC-C

Do uzyskania gęstych jednofazowych spieków węglika krzemu niezbędne jest aktywowanie proszku SiC niewielkimi dodatkami boru i węgla. Zmiany ilości aktywatorów wywołują istotne zmiany mikrostruktury spieków SiC, lecz tylko w niewielkim stopniu zmieniają ich właściwości. Przekroczenie granicznych ilości 0,5% boru i 3% węgla prowadzi do wystąpienia w spieku ziaren obcej fazy, odpowiednio węglika boru lub węgla. Skutkiem jest otrzymanie kompozytów ziarnistych w osnowie SiC, których właściwości odbiegają znacznie od właściwości tworzyw jednofazowych. W przypadku kompozytów SiC-C szczególnie korzystny jest wzrost odporności na kruche pękanie. Tym samym poprawiona zostaje ta cecha, która w największym stopniu ogranicza zakres przemysłowego wykorzystania wyrobów z SiC.

COMPOSITES IN THE SiC-C SYSTEM

Materials based on silicon carbide have many useful properties such as: high hardness, high strength, very good high-temperature resistance and very good thermal conductivity, but SiC materials are fragile. Increase of fracture toughness could be achieved incase of composites.

It is well known that dense polycrystalline SiC can be prepared by introducing some amounts of carbon and boron. Effective amounts of these activators are: 1.5 to 3 wt.% of carbon and 0.2 to 0.5 wt.% of boron (Fig. 1). It was noticed that changes of amounts of activators cause changes of microstructure of the resulting materials. The aim of the present study was studies of the influence of carbon additive on the microstructure of the sintered body. Carbon concentration ranged from 1 to 16 wt.%. Fig. 1 and 2 demonstrate that:

- **porous single-phase materials occur in the carbon range of 1÷1.5 wt.%,**
- **dense polycrystalline single-phase materials are observed when content is from 1.5 to 3 wt.%,**
- **composites occur if carbon content is from 3 to 16 wt.%.**

Changes of microstructure, mechanical properties and electrical properties these materials were investigated. Also computers simulations of internal thermal stresses were performed.

Bending strength increase in the group of single phase materials was observed. Porosity and grain sizes with carbon content (Fig. 1, Table 1). Simultaneously strength increase occurs (Fig. 4).

SEM observations indicated inclusions of a second phase in the materials of carbon content from 3 to 16 wt.%. The inclusions were identified as graphite by X-ray diffraction. Microscopic studies showed that carbon inclusions slowed down the grain grow (Table 1, Fig. 2). Within this group of materials (composites) fracture toughness increase of about 50% in comparison with the single-phase materials was observed. Increase of fracture toughness is not related to the grain size but depends on internal stresses due to the mismatch of coefficients of thermal expansion of the composite constituents (Table 2). Microscopic observations suggested that crack deflection mechanism is most probably responsible for the fracture toughness increase (Fig. 5). This conclusion seems to be corroborated by the state of stresses shown by the computer simulations (Fig. 6). Measurements of electrical conductivity show (Fig. 7) that in the group of composites particular composites (3÷8 wt.% of carbon's additive) and materials where both phases (SiC and graphite) are continous duplex microstructure (8÷10 wt.% of carbon's additive) can be distinguished.

In the group of materials with carbon content from 6 to 16% mechanical properties are worse compared to the range of particular compositions (carbon content is from 4÷6%) and single phase materials (Fig. 4).

WSTĘP

Jednofazowe polikryształy węglika krzemu reprezentują tzw. ceramikę kowalencyjną. Do ceramiki tej zalicza się materiały, w których więźbie chemicznej przeważa wiązanie kowalencyjne. Wiązanie to z jednej strony jest odpowiedzialne za wiele korzystnych właściwości mechanicznych, elektrycznych i cieplnych materiałów z SiC, a z drugiej strony jest głównym powodem trudności w otrzymaniu gęstych spieków. Do cennych z punktu widzenia technicznego właściwości tworzyw z SiC zalicza się m.in. wysoką twardość, bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną, bardzo dobrą odporność na korozję i erozję oraz wysokie przewodnictwo cieplne. Szczególnie cenną cechą tworzyw z węglika krzemu jest zdolność zachowywania owych właściwości do wysokich temperatur (1800^{o}C) [1]. Mimo tylu zalet tworzywa SiC, jak każda ceramika, są kruche. Stosunkowo niska odporność na kruche pękanie dyskwalifikuje omawiane tworzywa z pracy w warunkach obciążeń dynamicznych.

[1] mgr inż., [2] dr hab. inż., prof. AGH, [3] dr inż.

Poszerzenie zakresu aplikacyjnego wymaga badań dążących do podwyższenia ich odporności na kruche pękanie. Jedną z dróg prowadzących do zmniejszenia kruchości tworzyw SiC jest modyfikacja ich mikrostruktury. Modyfikacja mikrostruktury może prowadzić do otrzymania w określonych warunkach kompozytów. Odporność na kruche pękanie w grupie kompozytów zostaje zwiększona m.in. poprzez ograniczanie wskroś ziarnowego rozwoju szczelin, odchylanie kierunku propagacji mikropęknięcia lub hamowanie rozwijającej się szczeliny na mikrowytrąceniach [2, 3].

Trudności w otrzymaniu gęstych spieków z SiC pokonuje się natomiast, aktywując proszek czystego węglika krzemu borem i węglem [4]. Optymalne ilości aktywatorów zawierają się w następujących granicach [5]:

- bor od 0,2 do 0,5% wag.,
- węgiel od 1,5 do 3% wag.

Badania nad mechanizmem działania aktywatorów w aktywacji procesu spiekania doprowadziły do ujawnienia wpływu ilości węgla na mikrostrukturę tworzyw spieczonych. Rozszerzając zakres ilości wprowadzonego węgla aż do 16% wag., doprowadzono do wytworzenia kompozytów ziarnistych SiC-C o zmiennej ilości fazy węglowej.

PREPARATYKA

Do badań zmian podstawowych właściwości mechanicznych oraz elektrycznych spieków SiC w funkcji zmiennego dodatku węgla, a także do ich analizy mikrostruktury zestawiono składy z proszku α-SiC UF „Starck" o powierzchni właściwej 16 m^2/g i zanieczyszczeniach metalicznych mniejszych od 700 ppm. Do proszku wprowadzano bor amorficzny firmy „Fluka" o czystości chemicznej 95÷97% w stałej ilości 0,5% wag. Węgiel wprowadzano w ilościach zmiennych, wynoszących odpowiednio 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12 i 16% wag. Prekursorem węgla była żywica fenolowo-formaldehydowa „Nowolak", która w trakcie ogrzewania ulegała pirolizie, pozostawiając 50% swej masy w formie węgla. Zestawione składy poddano homogenizacji na mokro w zawiesinie alkoholowej w młynku kulowym przez około 12 godzin. Po odsuszeniu alkoholu proszek zgranulowano, a z otrzymanego granulatu uformowano metodą prasowania pod ciśnieniem 150 MPa pastylki w kształcie walca o średnicy 20 mm i wysokości ok. 8 mm, które następnie dogęszczono izostatycznie pod ciśnieniem 300 MPa. W ten sposób otrzymane pastylki spieczono swobodnie w wysokotemperaturowym piecu oporowym w temperaturze 2150°C. Z otrzymanego granulatu również wykonano płytki metodą prasowania na gorąco, stosując ciśnienie prasowania 25 MPa. Prasowanie na gorąco przeprowadzono także w temperaturze 2150°C.

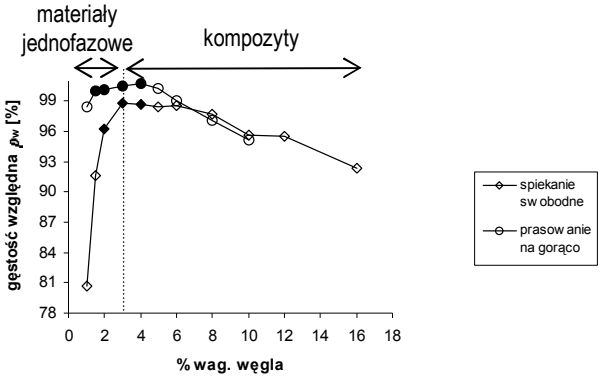
REALIZACJA I WYNIKI BADAŃ

Metodyka pomiarowa

Uzyskane obiema technikami materiały poddano badaniom, mającym na celu skorelowanie zmian mikrostruktury ze zmianami podstawowych właściwości fizykochemicznych. Stopień zagęszczenia kontrolowano metodą hydrostatycznego pomiaru gęstości pozornej. Analizę mikrostruktury wykonano z pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, na wcześniej wykonanych zgładach metalograficznych, trawionych w stopionych solach (75% KOH, 25% KNO_3, 480°C). Z otrzymanych materiałów wykonano także cienkie folie, które posłużyły do obserwacji mikrostruktur z pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Na mikrofotografiach skaningowych dokonano ilościowej analizy mikrostruktury, posługując się programem komputerowym VISILOG 4 [6]. Pomiary odporności na kruche pękanie wykonano (K_{IC}) metodą (SNEB) trójpunktowego zginania belek z karbem. Wytrzymałość na zginanie (σ_{zg}) mierzono na polerowanych belkach metodą zginania trójpunktowego. Pomiary przewodnictwa właściwego (σ) zostały wykonane metodą 4-sondową w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów w Krakowie. Wykonane zostały także symulacje komputerowe, służące do zobrazowania stanu naprężeń w otrzymanych materiałach. Obliczenia te przeprowadzono z pomocą programu PRO/MECHANICA, korzystając z modułu STRESS. Program ten opiera się na metodzie elementów geometrycznych (MEG) typu p [7].

Obserwacje mikrostruktur

Najwyższy stopień zagęszczenia otrzymuje się, wprowadzając dodatek węgla od 1,5 do 3%, w zależności od użytej metody otrzymywania (rys. 1).



Rys. 1. Gęstość względna spieków SiC w funkcji dodatku węgla
Fig. 1. Relative density of SiC sinters vs amount of carbon's activator

Pomiary te korelują z obserwacjami mikrostruktury. Zauważono, że w spiekanym materiale z dodatkiem

węgla mniejszym od 1,5% występują znaczne ilości porów, natomiast powyżej 3% dodatku węgla wytrącenia pirowęglowe (rys. 2). Rentgenowska analiza dyfrakcyjna oraz dyfrakcja elektronowa wykonana podczas obserwacji mikrostruktur z pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego pozwoliły zidentyfikować wytrącenia pirowęglowe jako grafit, o stałej sieciowej bliskiej teoretycznej. Na tej podstawie przyjęto, że gęstość wytrąceń jest bliska 2,2 g/cm^3. Obniżenie gęstości pozornej spieków kompozytowych zawierających węgiel w ilości większej od 3% powodowane jest zatem występowaniem pirografitu. Te tworzywa można zaliczyć do grupy kompozytów SiC-C. W grupie tworzyw jednofazowych poniżej dodatku 1,5% węgla gęstość pozorną spieków będzie obniżać widoczna na mikrofotografii porowatość. Zatem wyróżniono w tej grupie materiały porowate do 1,5% dodatku węgla i gęste jednofazowe tworzywa od 1,5 do 3% C.

Rys. 2. Obrazy mikrostruktur próbek SiC po spiekaniu w 2150°C: a) SiC zawierający 1% C, b) kompozyt SiC-C (16% C)

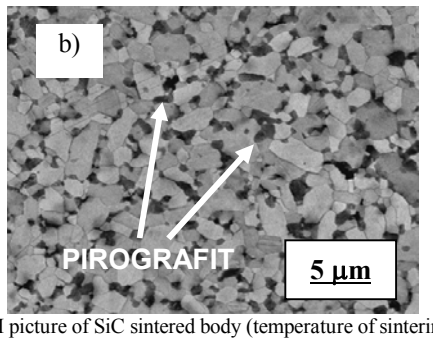


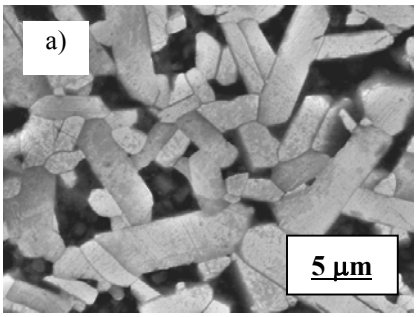
Fig. 2. SEM picture of SiC sintered body (temperature of sintering 2150°C): a) SiC sinter (carbon content is 1 wt %), b) composite SiC-C (16 wt % of carbon's additive)

Rosnący dodatek węgla wywołuje znaczące zmiany mikrostruktury. Mikrostrukturę spieków, w których dodatek węgla nie przekracza 2%, tworzą głównie ziarna o znacznych rozmiarach, dodatkowo silnie wydłużone.

W miarę wzrostu dodatku węgla rozmiar ziaren ulega zmniejszeniu, zaś sama mikrostruktura staje się bardziej jednorodna (rys. 2). Obserwacje te potwierdza wykonana na podstawie mikrofotografii skaningowych ilościowa analiza mikrostruktury, zilustrowana w tabeli 1 zmiennością średniej średnicy ziaren d_2 w funkcji zwiększającego się dodatku węgla. Dane te pozwalają twierdzić, że węgiel, będący jednym z aktywatorów spiekania węglika krzemu, ogranicza rozrost ziaren towarzyszący temu procesowi. Napisano powyżej, że przekroczenie dodatku węgla 3% objawia się pojawieniem w mikrostrukturze otrzymanych spieków wytrąceń pirografitu. Pirografit i węglik krzemu różnią się znacznie współczynnikami liniowej rozszerzalności cieplnej α (tab. 2), co prowadzi do wystąpienia podczas studzenia owych materiałów naprężeń cieplnych pierwszego rodzaju. W spiekach (powyżej 6% C), gdzie udział objętościowy wytrąceń pirografitu jest znaczny na skutek niedopasowania współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej pirografitu i SiC, pojawiają się mikro-spękania w ziarnach SiC. Stwierdzono, że ziarna SiC poddane są naprężeniom rozciągającym, które w pewnych warunkach przekraczają wartości krytyczne, wynikiem czego są omawiane mikrospękania (rys. 3).

TABELA 1. **Zmiany średniej średnicy ziaren SiC w funkcji dodatku węgla**

TABLE 1. **Average grain diameter of SiC sinters vs concentration of carbon's additive**



% wag. węgla	Średnia średnica ziarna E(d_2), µm
1	2,307±0,009
1,5	2,214±0,008
2	2,265±0,010
3	1,642±0,003
4	1,739±0,004
5	1,556±0,003
6	1,428±0,003
8	1,415±0,002
10	1,324±0,002
12	1,327±0,002
16	1,136±0,002

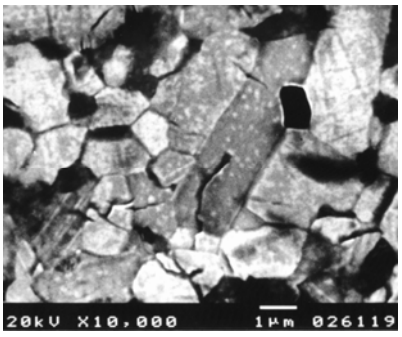


TABELA 2. **Współczynniki liniowej rozszerzalności cieplnej α węglika krzemu i pirografitu**

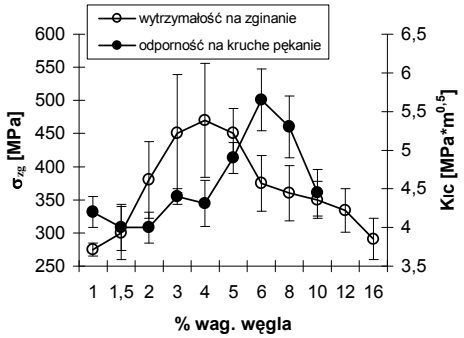
TABLE 2. **Coefficient of thermal expansion α of SiC and graphite**

Faza	Wsp. rozszerzalności cieplnej α, 1/°C
SiC	$4 \cdot 10^{-6}$
grafit	$\perp 2 \cdot 10^{-6}$; $\parallel 25 \cdot 10^{-6}$

Rys. 3. Mikrospękania ziaren SiC spowodowane przez naprężenia wewnętrzne
Fig. 3. Microcracks of SiC grains resulted from internal stresses

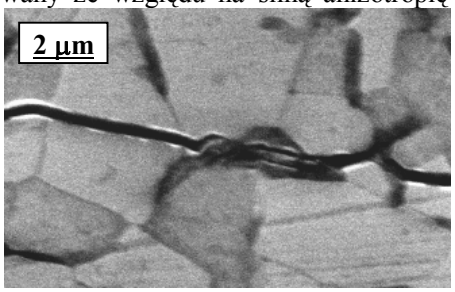
Właściwości mechaniczne

Zmiany mikrostruktury wywołane zmiennym dodatkiem węgla pociągają za sobą zmiany podstawowych właściwości mechanicznych. Na rysunku 4 przedstawiono zmiany wytrzymałości na zginanie (σ_{zg}) i odporności na kruche pękanie (K_{IC}) w funkcji zwiększającego się dodatku węgla. W grupie jednofazowych polikryształów zauważono wzrost wytrzymałości na zginanie, co jest zgodne z generalną tendencją obserwowaną w tworzywach ceramicznych. Zmniejsza się znacznie średnia średnica ziaren (tab. 1), a także zmniejsza się średnia wielkość defektów koncentrujących naprężenia (porów).



Rys. 4. Zmiany wytrzymałości na zginanie i odporności na kruche pękanie w funkcji dodatku węgla
Fig. 4. Bending strength and fracture toughness vs concentration of carbon's additive

Wzrost dodatku węgla (od 4%) powoduje spadek wytrzymałości na zginanie, zależność tę można związać z powstałym stanem naprężeń cieplnych pierwszego rodzaju w wytworzonych materiałach. Występujące już powyżej 6% dodanego węgla mikrospękania sprzyjają pokazanemu na rysunku 4 dalszemu spadkowi wytrzymałości na zginanie. Odporność na kruche pękanie tworzyw z SiC nie koreluje z wielkością ziaren w spiekach, ale ze stanem naprężeń, jaki w nich występuje. W grupie jednofazowych tworzyw, gdzie średnia średnica ziaren silnie się zmienia, odporność na kruche pękanie jest na stałym poziomie. Dopiero w grupie kompozytów, w której istnieje stan naprężeń wewnętrznych spowodowany przez pojawiające się coraz liczniejsze wytrącenia pirowęgla, odporność na kruche pękanie wzrasta. Wykonane obserwacje mikroskopowe celowo zainicjowanego biegu pęknięcia pokazują, że pęknięcie zaczyna się wikłać w pobliżu wytrąceń pirowęgla. Stan naprężeń w otoczeniu wytrąceń pirowęglowych jest zróżnicowany ze względu na silną anizotropię współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej grafitu [7, 8]. Naprężenie na wierzchołku biegu pęknięcia ma charakter rozciągający, należy sądzić, że sumuje się z naprężeniami wewnętrznymi, a następnie bieg pęknięcia jest odchylany w kierunku występowania w matrycy naprężeń rozciągających. Zaobserwowane zmiany kierunku biegu pęknięcia pokazano na rysunku 5. Relaksacja naprężeń cieplnych na skutek powstawania mikrospękań prowadzi do spadku odporności na kruche pękanie do wartości typowych dla tworzyw jednofazowych (rys. 4).



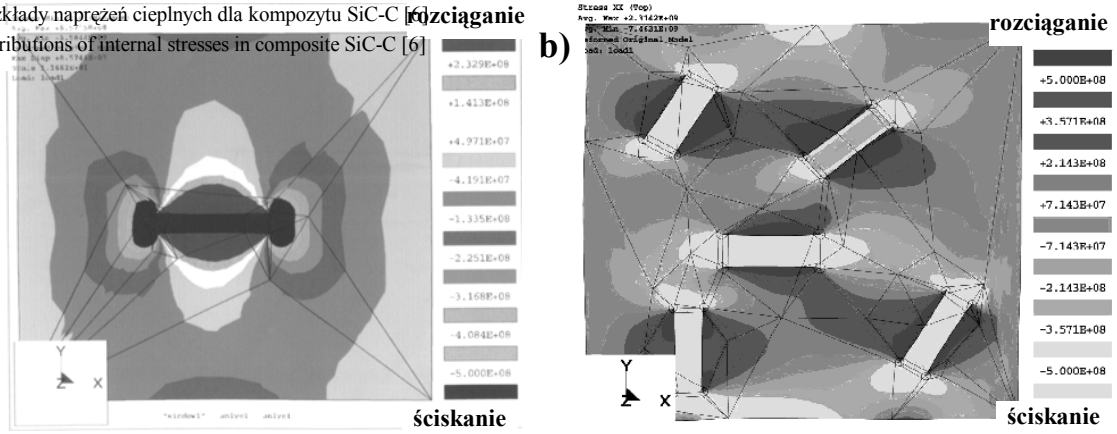
Rys. 5. Zaburzanie biegu pęknięcia w pobliżu wytrącenia pirografitu
Fig. 5. Behaviour of crack near by grain of graphite

Symulacje komputerowe stanu naprężeń w spiekach SiC

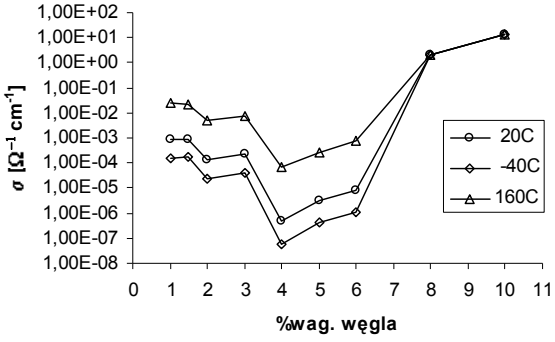
Omawiany układ jest przypadkiem, w którym współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej α jest w jednym kierunku krystalograficznym mniejszy, a w drugim większy od współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej osnowy. Wyniki symulacji dla takiego układu przedstawiono na rysunku 6. Na rysunku 6a pokazano stan naprężeń wokół odosobnionego wytrącenia pirografitu, zaś na rysunku 6b stan naprężeń wywołany obecnością kilku oddziałujących ze sobą wytrąceń pirografitu. Wyniki symulacji pozostają w zgodzie z wyżej opisanymi sugestiami na temat powodów zmian wytrzymałości na zginanie, jak i odporności na kruche pękanie w funkcji dodatku węgla. Istniejąca znaczna anizotropia współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej grafitu powoduje, że matryca jest poddana naprężeniom rozciągającym w kierunku osi c, a prostopadle do niej naprężeniom rozciągającym - podobnie jak sam pirografit. Złożony stan naprężeń oraz nakładające się pola naprężeń ściskających powodują, że pęknięcie będzie się wikłać, czego wynikiem końcowym w pewnym zakresie dodatku węgla (4÷6%) jest wzrost odporności na kruche pękanie. Wyjaśnienie, co do biegu pęknięcia zobrazowanego na rysunku 5, potwierdza symula-

cja przedstawiająca stan naprężeń wywołany obecnością pojedynczego wytrącenia pirografitu (rys. 6a). Zauważono, że pęknięcie rzeczywiście biegnie w kierunku naprężeń rozciągających matrycy kompozytu. Pokazane na rysunku 6 znaczne zróżnicowanie stanu naprężeń cieplnych w kompozycie odpowiedzialne jest z drugiej strony za spadek wytrzymałości na zginanie. Wzrost ilości wytrąceń pogłębia zróżnicowanie stanu naprężeń, czego konsekwencją są mikrospękania matrycy kompozytu (rys. 3), odpowiedzialne za dalszy spadek wytrzymałości na zginanie i powrót odporności na kruche pękanie do wartości dla tworzyw jednofazowych.

Rys. 6. Rozkłady naprężeń cieplnych dla kompozytu SiC-C [6]
Fig. 6. Distributions of internal stresses in composite SiC-C [6]



Właściwości elektryczne



Obserwacje płaskiego zgładu pozwalają precyzyjnie scharakteryzować obraz dwuwymiarowy, nie dostarczają natomiast danych o trzech wymiarach analizowanego materiału. Analiza trójwymiarowa jest możliwa, ale jest ona żmudna, gdyż wymaga wielokrotnego zdejmowania warstw powierzchniowych. W celu uzys-kania informacji na temat przestrzennej budowy faz tworzących kompozyt wykonano pomiary przewodnictwa właściwego w funkcji zwiększającego się dodatku węgla. Uzyskane wyniki pokazano na rysunku 7.

Rys. 7. Przewodnictwo właściwe spieków w funkcji wprowadzonego dodatku węgla i temperatury
Fig. 7. Electrical conductivity of SiC sinters vs concentrations of carbon's additive and temperature

W zakresie stężeń węgla, w którym otrzymywane są tworzywa jednofazowe, przewodnictwo właściwe spada i uzyskuje najniższą wartość dla 4% C. Tłumaczyć to można zaburzeniami mikrostruktury na poziomie granic międzyziarnowych. Po przekroczeniu dodatku 4% C przewodnictwo właściwe kompozytu wzrasta, ale zachowuje zależność temperaturową, to z kolei tłumaczy się pojawieniem się lepszego przewodnika, jakim jest pirografit. Faza pirowęglowa staje się ciągłą dopiero po przekroczeniu dodatku węgla wynoszącego 8%, za takim wnioskiem przemawia brak zależności przewodnictwa od temperatury. Stwierdzono zatem, że wprowadzenie węgla w ilości mniejszej od 3% powoduje, że otrzymane materiały są *jednofazowymi polikryształami*. Dodanie do proszku SiC węgla w ilości od 3 do 8% sprawia natomiast, że otrzymane materiały są *kompozytami ziarnistymi*, dopiero dodanie węgla w ilości większej od 8% doprowadza do wytworzenia *mikrostruktury typu duplex*, czyli takiej - gdzie obie fazy, węglikowa i pirowęglowa - są ciągłymi.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Węgiel jako aktywator spiekania ogranicza rozrost ziaren.
2. Dodatek węgla większy od 3% prowadzi do wytworzenia kompozytów ziarnistych SiC-C, a przy ilości większej od 8% doprowadza do ciągłości fazy węglowej.
3. Ziarna pirografitu w osnowie SiC wywołują stan wewnętrznych naprężeń.
4. Naprężenia wewnętrzne w kompozycie SiC-C doprowadzają do zmiany sposobu pękania z wskroś ziarnowego na pękanie po granicach ziaren, czego efektem jest wzrost odporności na kruche pękanie.

Praca finansowana z grantu ***KBN 7T08D 009 16***

LITERATURA

[1] Stobierski L., Węglik krzemu, Budowa, właściwości i otrzymywanie, Ceramika 48, Wyd. PTCer, Kraków 1996, 14-29, 82-91.

[2] Stobierski L., Piekarczyk J., Mat. II Konferencji Ceramicznej, Wyd. PTCer, Kraków 1997, 219-228.

[3] Pampuch R., Materiały ceramiczne, Zarys nauki o materiałach niemetaliczno-nieorganicznych, Wyd. PWN, Warszawa 1988, 106-110; 211-220.

[4] Prochazka S., The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide, Special Ceramics, ed. P. Popper, Institue of Cermics, Stoke-on-Trent 1975, 6, 171-181.

[5] Stobierski L., Gubernat A., Sintering Aids in Silicon Carbide Densification, Bull. of the Polish Academy of Science 1999, 47, 4, 411-421.

[6] Rączka M., Górny G., Stobierski L., Analiza mikrostruktury spieków SiC o zmiennej zawartości węgla dodawanego jako aktywator spiekania, Szkło i Ceramika 1999, 1, 26-28.

[7] Rudnik T., Stobierski L., Lis J., Naprężenia cieplne pierwszego rodzaju w spiekanych tworzywach ceramicznych, Materiały Konferencyjne Polska Ceramika 2000, Opoczno-Spała (w druku).

[8] Kijima K., Ikuhara Y., Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level, ed. A.P. Tomisa A. Glaeser, Plenum Press, New York 1998, 487-493.

Recenzent
Izabella Hyla