

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

**Вплив вуглецевих включень на оптичні характеристики
надвисокотемпературних керамік системи TiB₂-SiC-C**

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика наносистем

Кваліфікаційна робота магістра
студента 2 року навчання
Ющенко Олександра Ігоровича

Науковий керівник:
доктор фіз.-мат. наук,
доцент, доцент кафедри
фізики металів
Попов Олексій Юрійович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № _____ від «___» _____ 2021р.

Завідувач кафедри фізики металів

Курилюк В.В.

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу магістра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

« ____ » _____ 2021 р.

АНОТАЦІЯ

Ющенко О.І. Дослідження оптичних характеристик та вплив вуглецевих включень на них у надвисокотемпературних кераміках системи TiB₂-SiC-C.

Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем» - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2021.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, доцент Попов Олексій Юрійович, доцент кафедри фізики металів.

Проведено огляд публікацій стосовно видів, способів отримання та очищення надвисокотемпературних керамічних композитів. Розглянуто їх утворення та застосування. Виготовлені зразки та досліджено властивості вуглецевих включень в цих зразках. Експериментально показано, що оптичні властивості керамік залежать від умов шліфування та виду поверхні.

Ключові слова: надвисокотемпературна кераміка, оптичні властивості, поглинання, кремній, порошки.

SUMMARY

Yushchenko O.I. Influence of carbon inclusions on optical characteristics of ultrahigh-temperature ceramics of the TiB₂-SiC-C system.

Master's degree in specialty 104 Physics and astronomy, educational program "Physics of nanosystems". – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Metal Physics. – Kyiv – 2021.

Scientific adviser: Dr. of Physics and Mathematics, Docent Popov O.Y., docent of Department of Physics of Metals.

The publications on the types, methods of obtaining and cleaning ultra-high temperature ceramic composites have been reviewed. Their formation and application

are considered. Samples were made and the properties of carbon inclusions in these samples were investigated. It has been experimentally shown that the optical properties of ceramics depend on the grinding conditions and the type of surface.

Key words: silicon, ultra-high temperature ceramics, optical properties, absorption, powder.

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Розділ I. Літературний огляд	5
1.1. Поняття гарячого пресування	5
1.2. Реакційне гаряче пресування	6
1.3. Використання дибориду титану	7
1.4. Проблеми, пов'язні з використанням матеріалів на основі ковалентних сполук	8
2. Розділ II. Методика досліджень	10
2.1. Метод гарячого пресування	10
2.2. Метод еліпсометрії	11
3. Розділ III. Результати та їх обговорення	17
3.1. Склад зразків	17
3.2. Фазовий склад та густина зразків	19
3.3. Оптичні властивості зразків	21
4. Загальні висновки	25
5. Список використаної літератури	26

ВСТУП

Історично, керамічні вироби – такі, що виготовлялись шляхом спікання попередньо сформованих глин та використовувалися в якості цегли або посуду. На сьогоднішній день термін «кераміка» визначає надзвичайно широке коло різноманітних матеріалів. В межах даної роботи, кераміка – матеріали на основі ковалентних сполук, що виготовлені методами порошкової металургії.

На сьогоднішній день наноматеріали набувають особливої ваги, що дає змогу використовувати та експлуатувати їх в екстремальних умовах, зокрема при високих температурах, механічних навантаженнях, тиску.

Мета роботи полягає у виготовленні зразків надвисокотемпературної кераміки системи $TiB_2-SiC-C$ методом гарячого пресування, вимірюванні оптичних параметрів зразків методом еліпсометрії та визначенні впливу вуглецевих включень на оптичні характеристики цих керамік.

Актуальність теми полягає в тому, що надвисокотемпературні керамічні композити в наш час використовуються в різноманітних галузях виробництва: літакобудування, металургія, військова промисловість, мікроелектроніка, особливу увагу привертає сонячна енергетика. Тому для подальшого використання цих керамік саме у сонячній енергетиці, а конкретно для створення нових поколінь сонячних приймачів світла, необхідне подальше дослідження саме оптичних характеристик цих керамік.

РОЗДІЛ І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Поняття гарячого пресування

Гаряче пресування – процес формування порошку при достатньо високій температурі, щоб викликати процеси спікання, це досягається одночасним застосуванням тепла та тиску. Цей процес використовується у порошковій металургії за високого тиску та низької швидкості деформації порошку. В основному гаряче пресування використовується для виготовлення твердих та крихких матеріалів. Одне з найбільших застосувань такого процесу – з'єднання ріжучих інструментів з алмазно-металічного композиту та технічної кераміки. За рахунок перегрупування частинок та пластичного потоку на контактах частинок відбувається ущільнення матеріалу. Порошок, або завчасно ущільнена частина заповнюється графітовою формою, що дозволяє мати резистивне нагрівання до 2400°C, може застосовуватись тиск до 40-50 МПа. В технології гарячого пресування можливо використовувати різні методи нагрівання: індукційне, пряме, та непряме.

Індукційне – виділення тепла відбувається всередині форми за допомогою прикладення до неї високочастотного електромагнітного поля, що створюється індукційною котушкою, яка під'єднана до генератора. Форма виготовлена з графіту, або сталі, розташована всередині котушки, тиск прикладається одним, або двома циліндрами. Основна перевага – тиск та індукована потужність повністю незалежні. Порошки навіть з рідинною фазою піддаються цьому процесу, низький тиск також можливий. Недоліки – залежність процесу від індукованого зв'язку та теплопровідності форми, висока вартість генератора та необхідність правильного юстування (якщо форма розміщена не в центрі, розподіл тепла буде нерівномірним).

Непряме – форму поміщають в камеру нагрівання, сама камера нагрівається нагріваючими елементами з графіту. Ці елементи нагріваються електричним струмом, потім тепло передається у форму за рахунок конвекції.

Оскільки енергія струму нагріває елементи, які в свою чергу потім нагрівають форму вторинно, тому нагрівання називається непрямим. Перевага – досягнення високих температур, які не залежать від провідності форми, тепла та тиску. Недолік – для нагрівання поверхні форми потребується достатньо багато часу.

Пряме – форму приєднують до електромережі напряму, опір форми та порошку виділяє тепло безпосередньо всередині форми, це призводить до дуже високої швидкості нагрівання та до значного збільшення активності спікання порошку, що дозволяє зменшити час циклу до декількох хвилин. Окрім того, такий процес знижує тиск та порогову температуру спікання, порівняно з тим, що необхідно у звичайних процесах спікання. Два попередні методи залежать від внутрішніх властивостей матеріалу форми, коли як при прямому нагріванні тепло виділяється там, де необхідно.

1.2. Реакційне гаряче пресування

Реакційне гаряче пресування – новітній метод, в якому використовуються термодинамічно сприятливі реакції для створення надвисокотемпературних керамік. Це контрольований (не самопоширюючий) процес, в якому реакція відносно повільно протікає шляхом твердотільної дифузії. Повне перетворення реагентів на готовий продукт здійснюється завдяки повільному та контрольованому процесу. Необхідність обробки порошку після завершення реакції зникає завдяки тому, що одночасне прикладення тиску під час реакції призводить до утворення щільних керамік. Використовуючи техніку реактивного гарячого пресування, ущільнення кераміки може відбуватися при температурах на 200-300°C нижче, ніж за звичайного пресування. Зниження температури може бути зв'язаним зі зниженням до мінімальної кількості оксидних домішок, що в свою чергу запобігає прямому контакту між частинками. Однак при використанні такого методу пресування існує

можливість утворення реакції металічної сировини з графітовою формою. Тому для запобігання такої реакції, на форму наноситься покриття з нітриду бору.

1.3. Використання дибориду титану

Диборид титану має багато галузей застосування, але на сьогоднішній день його використання обмежене через низькі механічні властивості, такі як міцність згину і в'язкість руйнування, та через низьку спіканість. Але не дивлячись на це, диборид титану (та інші дибориди на основі Zr або Hf) обговорюється як один з найбільш перспективних кандидатів для використання в якості носових обтічників, передніх кромок для гіперзвукових апаратів, сопел ракет, резистивних джерел тепла, анодних та катодних матеріалів.

В найближчому майбутньому одним з найбільш перспективних відновлюваних джерел енергії є концентрована сонячна технологія [16]. Ефективність сонячної теплової системи зростає зі збільшенням робочої температури [10, 17], яка в даний час обмежена 800°C через критичність елемента, що приймає світло. Тому, основна задача полягає в тому, щоб знайти матеріал, який здатен витримувати більш високі робочі температури, мати високі значення поглинання світла та низькі втрати випромінювання. Не дивлячись на те, що в наш час використовуються поглиначі на основі поруватої кераміки, серед усіх надвисокотемпературних керамічних композитів TiB_2 має найвищий показник поглинання світла [10], що робить матеріали на основі дибориду титану найвигіднішими для сонячних приймачів світла.

1.4. Проблеми, пов'язані з використанням матеріалів на основі ковалентних сполук

Основний метод виготовлення кераміки – спікання, під час якого потрібно нагріти порошок до температури, що становить 60-90% від його температури плавлення та витримати протягом декількох годин для ущільнення шихти. Враховуючи надзвичайно високі точки плавлення таких ковалентних сполук, температури спікання перевищують 2000 °С у більшості випадків. Виготовлення аналогічних матеріалів без прикладання потребує суттєвішого (в декілька разів) збільшення часу ізотермічної витримки. Підтримання таких надвисоких температур протягом декількох годин потребує не тільки спеціального дорогого обладнання, але ще й надзвичайно високих енергетичних витрат, що зумовлює високу собівартість керамічних композитів.

Таблиця 1.1.

Міцність, тріщиностійкість та твердість за шкалою Віккерса, модуль Юнга та температура плавлення деяких матеріалів

Матеріал	σ , МПа	K_{1c} , МПа/м ^{1/2}	H_v , ГПа	E , ГПа	T_m , °С
TiB ₂	325	5	35	540	2950
B ₄ C	350	4	45	460	2450
HfB ₂	350	5	30	510	2850
Al ₂ O ₃	400	4	21	400	2050
W ₂ B ₅	-	4	24	770	2370
WC	343	4	21	700	2750
ZrB ₂	265	5	30	500	3050
CrB ₂	620	6	25	460	2200
TiC	450	3	27	500	3257
SiC	540	3	27	440	2830
Fe	200	-	0.6	200	1540

Окремою проблемою синтезу керамічних матеріалів ще являється чутливість кінетики ущільнення до забруднень, а тривалий відпал такого матеріалу позначається на його структурі та фізико-механічних характеристиках. Для досягнення високої міцності необхідно одержати щільний матеріал з якомога меншим розміром зерна. Підвищення тиску сильніше впливає на ущільнення, ніж на рекристалізацію. Міцність зв'язків пропорційна до міцності, як макроскопічної характеристики матеріалу, тому теоретична міцність матеріалу вважається десятою частиною модуля Юнга.

На сьогодні людство використовує 10% ресурсу металічного зв'язку, що пояснюється наявністю дислокацій, рух яких призводить до пластичної деформації та руйнування матеріалу за істотно менших навантажень, ніж теоретична міцність. Однак з кераміками ситуація не краща, їх міцність майже ніколи не перевищує 600 МПа при значеннях модуля Юнга 400-770 ГПа. Це означає, що вигода, яку ми маємо з жаростійких надтвердих матеріалів не перевищує 1% від потенціалу хімічних зв'язків. Тому для ефективного використання кераміки потрібно вирішити дві основні проблеми: низьку тріщиностійкість та витратне виробництво.

РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Метод гарячого пресування

Гаряче пресування – один з популярних методів виготовлення щільних тіл, оскільки спікання надвисокотемпературних керамік без домішок та без прикладення тиску стає надзвичайно важким. При використанні цього методу до порошку одночасно прикладається висока температура та тиск. На рисунку 2.1 представлена схема для проведення операції гарячого пресування.

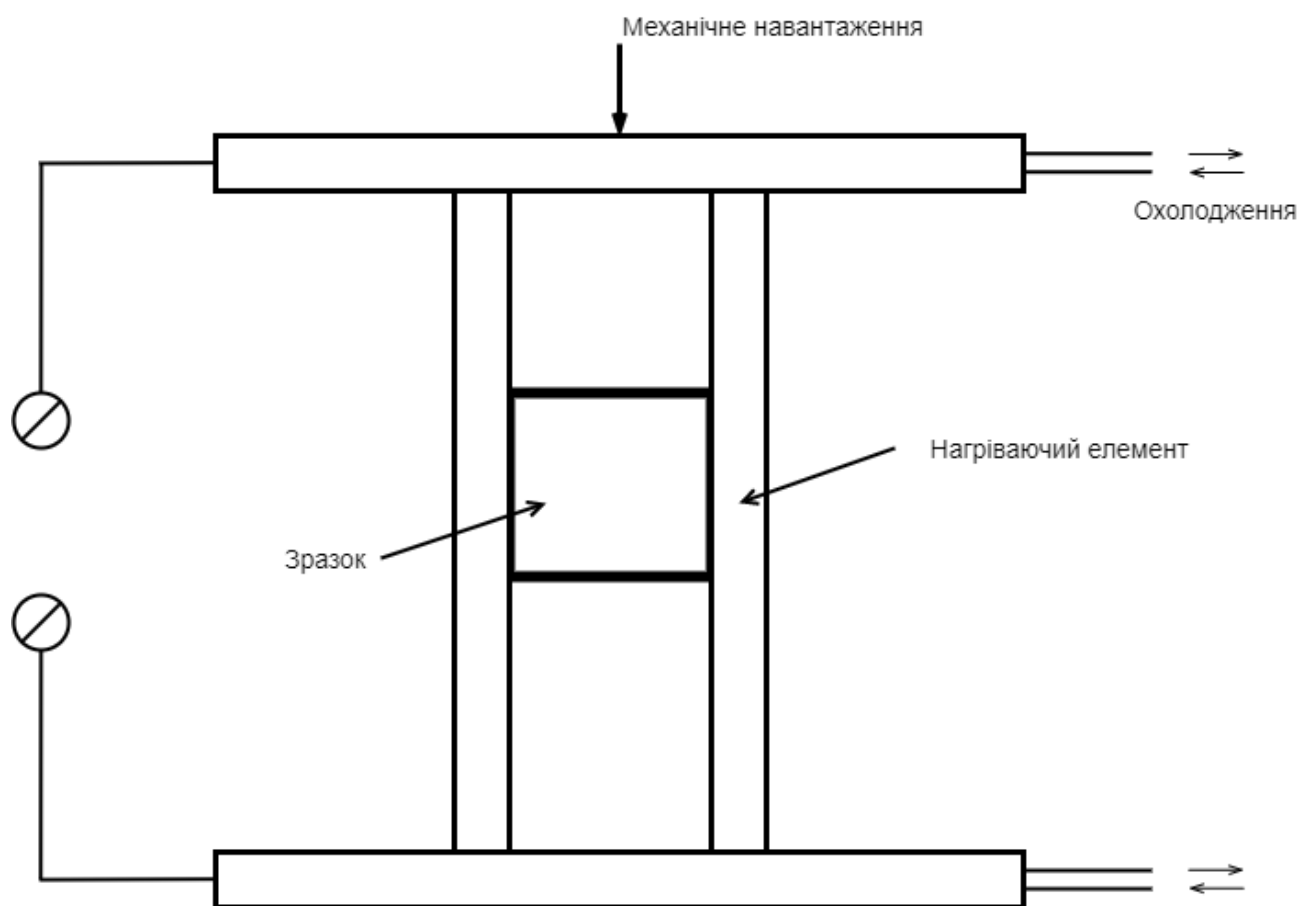


Рис. 2.1 Блок-схема установки для гарячого пресування порошкових матеріалів.

Нагрівання здійснюється за допомогою графітових нагрівачих елементів, та прикладається гідравлічний тиск. Під прикладенням тиску, контактні точки знаходяться під дуже високою напругою, таким чином в цих точках збільшується

дифузія. Розмір частинок впливає на щільність мікроструктури пресованих компонентів.

Перед безпосереднім спіканням порошку, кераміка подрібнюється за допомогою кульового фрезерування для отримання порошку розміром <2 мкм. Подрібнений порошок засипають у графітову форму та нагрівають до потрібної температури у вакуумі. Коли форма з порошком досягає бажаної температури, на форму прикладається тиск приблизно 30-50МПа по одній осі.

Проблема такого методу – висока вартість, що спричиняється деградацією матеріалів робочої зони в результаті окислення та сублимації. Обидва процеси залежать лінійно від часу та експоненційно від температури. Але при цьому, ріст зерен, що погіршує характеристики матеріалів, прискорюється при нагріванні. Тому придатність гарячого пресування для створення високоякісних виробів залежить від можливості зменшення температури та часу виготовлення матеріалів.

2.2. Метод еліпсометрії

Цей метод заснований на спостереженні зміни стану поляризації світла при відбиванні від поверхні досліджуваних об'єктів. Нехай на поверхню напівнескінченного провідного середовища під кутом φ падає лінійно поляризована хвиля з коливаннями електричного вектора \vec{E} під кутом θ до площини падіння світла. Комплексність оптичних констант призводить до еліптичної поляризації відбитого світла. Формули Френеля для амплітуд відбитої хвилі у випадку провідного середовища в системі координат sr , де s -вісь розміщена в площині хвилі перпендикулярно до площини падіння, а r -вісь паралельно площині падіння, мають вигляд:

$$\tilde{R}_s = -\frac{\sin(\varphi - \tilde{\beta})}{\sin(\varphi + \tilde{\beta})} A_s, \quad \tilde{R}_p = \frac{\operatorname{tg}(\varphi - \tilde{\beta})}{\operatorname{tg}(\varphi + \tilde{\beta})} A_p \quad (2.1)$$

Де \tilde{R}_s, \tilde{R}_p - комплексні амплітуди коливань електричного вектора відбитої хвилі вздовж осей s та p відповідно; A_s, A_p – амплітуди коливань \vec{E} падаючої хвилі; $\tilde{\beta}$ - комплексний кут заломлення.

Отже, при відбиванні комплексні амплітуди \tilde{R}_p та \tilde{R}_s набувають різних зміщень по фазі δ_s та δ_p відповідно і вираз (2.1) можна записати наступним чином:

$$\tilde{R}_s = |R_s| e^{i\delta_s}, \quad \tilde{R}_p = |R_p| e^{i\delta_p} \quad (2.2)$$

Нехай світло, що падає, лінійно поляризоване під кутом $\theta=45^\circ$ до площини падіння. Тоді для відношення комплексних амплітуд відбитої хвилі отримаємо наступний вираз:

$$\frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = -\frac{\cos(\varphi + \tilde{\beta})}{\cos(\varphi - \tilde{\beta})} = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (2.3)$$

Або

$$\frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \operatorname{tg}\Psi e^{i\Delta} \quad (2.4)$$

Де

$$\text{де } \Delta = \delta_p - \delta_s, \quad \operatorname{tg}\Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}.$$

Рівняння (2.4) називають основним рівнянням еліпсометрії, а еліпсометричні параметри Δ та ψ – зсувом фаз між p - та s - компонентами вектору поляризації та азимутом відновленої лінійної поляризації відповідно. Параметри Δ та ψ є кількісною мірою еліптичної поляризації відбитого світла. Якщо на шляху відбитого світла розмістити компенсатор (чверть-хвильову пластинку) та за його допомогою знищити зсув фаз Δ між \tilde{R}_p та \tilde{R}_s , то відбите світло стане лінійно поляризованим з напрямком коливань електричного вектора під кутом ψ до вісі s . Тому кут ψ називають азимутом відновленої лінійної поляризації. Його

можна виміряти поворотом аналізатора до повного затемнення. Зсув фаз Δ вимірюється відповідним відліком на компенсаторі.

У наближенні напівнескінченного середовища [3] еліпсометричні параметри Δ та ψ визначаються тільки оптичними константами цього середовища – показником заломлення n , показником поглинання k та кутом падіння φ на поверхню. Зв'язок між Δ , ψ , n , k , φ можна отримати з формули (2.3) та закону заломлення хвиль на поверхні розділу:

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \varphi \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (2.5)$$

$$2nk = \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{\sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (2.6)$$

Кут падіння світла, при якому зсув фаз $\Delta = \pi/2$, називається головним кутом падіння φ_0 . При цьому, одна вісь еліпса поляризації лежить у площині падіння світла, а інша перпендикулярна до неї. Якщо $\varphi = \varphi_0$, то $\cos \Delta = 0$ і формули (2.5) та (2.6) для визначення n та k значно спрощуються:

$$n = \sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0 \cos 2\psi_0 \quad (2.7)$$

$$k = \sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0 \sin 2\psi_0 \quad (2.8)$$

Де ψ_0 – азимут відновленої лінійної поляризації, який відповідає головному куту φ_0 . Найвища точність визначення оптичних констант n та k досягається, якщо вимірювання Δ та ψ проводити поблизу φ_0 [5].

Знаючи n та k , можна визначити інші важливі характеристики оптичних властивостей металів та сплавів:

$\sigma(h\nu) = nk\nu$ – оптична провідність;

$\varepsilon = n^2 - k^2$ – дійсна частина діелектричної проникності;

$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ – енергетичний коефіцієнт відбивання при нормальному падінні світла.

Отже, експериментальне вимірювання Δ , ψ та φ є головним завданням еліпсометричних методів.

Всі методи експериментального визначення еліпсометричних параметрів Δ та ψ можна розбити на дві групи: нульові та ненульові (тобто засновані на безпосередньому вимірюванні інтенсивності робочого пучка світла на виході еліпсометра) [3, 4]. В роботі використовувалась нульова методика визначення еліпсометричних параметрів. Зміст нульових еліпсометричних методів полягає в досягненні мінімуму інтенсивності робочого пучка світла на виході аналізатора шляхом почергових поворотів поляризаційних елементів (поляризатора, компенсатора, аналізатора) та у встановленні зв'язку між положеннями поляризаційних елементів Δ та ψ .

Існують два класичні принципові схеми еліпсометра для реалізації нульових методів, які відрізняються одна від одної положенням компенсатора: PSCA та PCSA (P – поляризатор, S – зразок, C – компенсатор, A – аналізатор). У схемі PSCA лінійно поляризоване світло після поляризатор під кутом φ падає на поверхню зразка і, відбившись від нього, стає еліптично поляризованим. Компенсатор, розміщений на шляху відбитого пучка світла, вносить додаткову різницю фаз, після чого пучок світла стає лінійно поляризованим. Його можна погасити відповідним поворотом аналізатора. У схемі PCSA під контролем аналізатор завжди добиваються лінійної поляризації відбитого від зразка світла [3].

На еліпсометрі, що працює за нульовою методикою, параметри Δ та ψ вимірюють на одній довжині хвилі світла при кількох кутах падіння φ (багатокутова еліпсометрія). Потім будують кутові залежності $\cos\Delta(\varphi)$ та $\text{tg}\psi(\varphi)$ та визначають φ_0 , ψ_0 , n та k .

Оптичні властивості зразків проводили за допомогою лазерного еліпсометра ЛЭФ-3М-1 (Рис. 2.2) з довжиною хвилі $\lambda=632,8$ нм. До еліпсометричних вимірювань із кутом падіння, зразки полірували 1мкм алмазною суспензією на полірувальному приладі для отримання дзеркальної поверхні. Для зразків вимірювались такі еліпсометричні параметри, як азимут відновленої лінійної поляризації ψ та зсув фаз Δ між s- та p- компонентами вектора поляризації. Вимірювання проводились в діапазоні кутів падіння світла $\phi=71-78^\circ$ (близько головного кута ϕ_p при якому $\cos\Delta=0$) з кроком в 1° в атмосферних умовах. Були проаналізовані кутові залежності еліпсометричні параметри зразків $\cos\Delta(\phi)$ та $\text{tg}\psi(\phi)$ і з цих залежностей отримано головний кут падіння ϕ_p та мінімальне значення $\text{tg}\psi_{\min}$. Похибки вимірювання для зразків дорівнювали $\delta\phi_p=\pm 0,01^\circ$, $\delta\text{tg}\psi_{\min}=0,0026$.

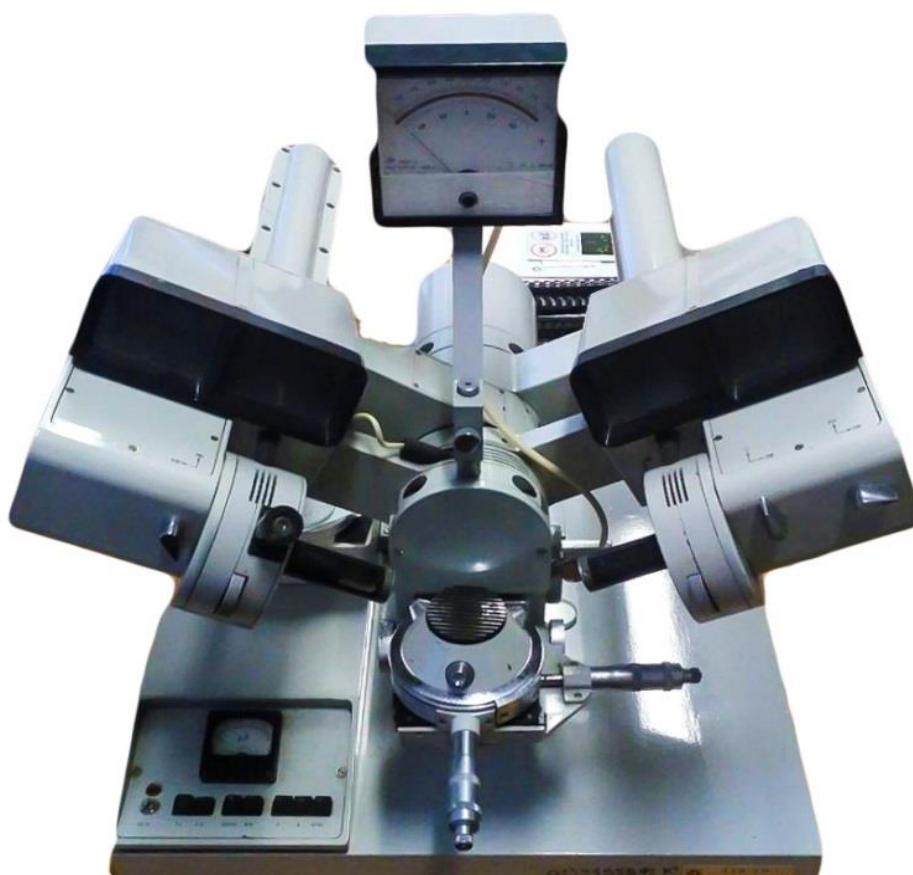


Рис. 2.2. Лазерний еліпсометр ЛЭФ-3М-1

Ефективні оптичні параметри зразків кераміки, а саме показники заломлення n та поглинання k , оптична провідність σ та поглинання A були отримані за умови, що шорсткість поверхні всіх зразків після полірування була однаковою. Оптичні параметри були зв'язані з ϕ_p та азимутом ψ_p у моделі безплівкового напівнескінченного відбиваючого середовища співвідношеннями:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{(E_p/E_s)_{\text{reflected}}}{(E_p/E_s)_{\text{incident}}}, \quad (2.9)$$

$$n = \sin\phi_p \operatorname{tg}\phi_p \cos 2\psi_p, \quad (2.10)$$

$$k = \sin\phi_p \operatorname{tg}\phi_p \sin 2\psi_p, \quad (2.11)$$

$$\sigma = nk\nu, \quad (2.12)$$

$$A = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.13)$$

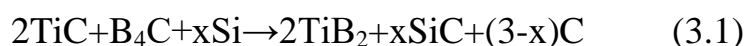
Де $\nu = c/\lambda$ – лінійна частота світла.

РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Склад зразків

Для досліду були використані порошки TiC (~70мкм), B₄C (~20мкм) та Si (~20мкм) в якості матеріалів для створення TiB₂-SiC-C композитів, чистота становила близько 99%.

Матеріали були вибрані відповідно до стехіометрії наступної реакції:



Де $x=2.5, 1.5, 0.5, 0$ (зразки 1-5). Склад матеріалів показаний в таблиці 3.1. Детальний опис підготовки та процедура гарячого пресування порошків можуть бути знайдені в [13].

Таблиця 3.1

Склад та параметри спікання порошків

Зразок	Порошки			Параметри спікання		
	TiC, %	B ₄ C, %	Si, %	T, °C	P, МПа	t, хв
1	34,6	43,3	21,7	1830	30	2
2	38,3	47,9	14,5	1830	30	4
3	40	50	10,2	1830	30	4
4	42,3	52,4	5,5	1830	30	4
5	44,6	55,9	-	1830	30	4

Щільність матеріалу, твердість за Віккерсом та в'язкість при руйнуванні K_{IC} взяті з [13]. Теоретичні щільності безпоруватих матеріалів оцінювались за правилом сумішей з наступними значеннями для різних фаз: $\rho(\text{TiB}_2) = 4,51\text{г/см}^3$, $\rho(\text{SiC}) = 3,21\text{г/см}^3$, $\rho(\text{C}) = 2,26\text{г/см}^3$, $\rho(\text{ZrB}_2) = 6,08\text{г/см}^3$.

Оброблюваність досліджуваних керамік вимірювалась як швидкість свердління матеріалу 3мм свердлом з карбіду вольфраму (WC) з навантаженням в 98N та швидкістю обертання 300 об/хв.

На рисунку 3.1 представлені знімки мікроструктур досліджуваних зразків. Подрібнені порошки мали різні розміри зерен від субмікронних до 10 мкм. Як видно з [13], зародкоутворення карбіду кремнію та дибориду титану почалося під час нагрівання при температурі 1100°C, критичний розмір зародка становив менше 100 нм.

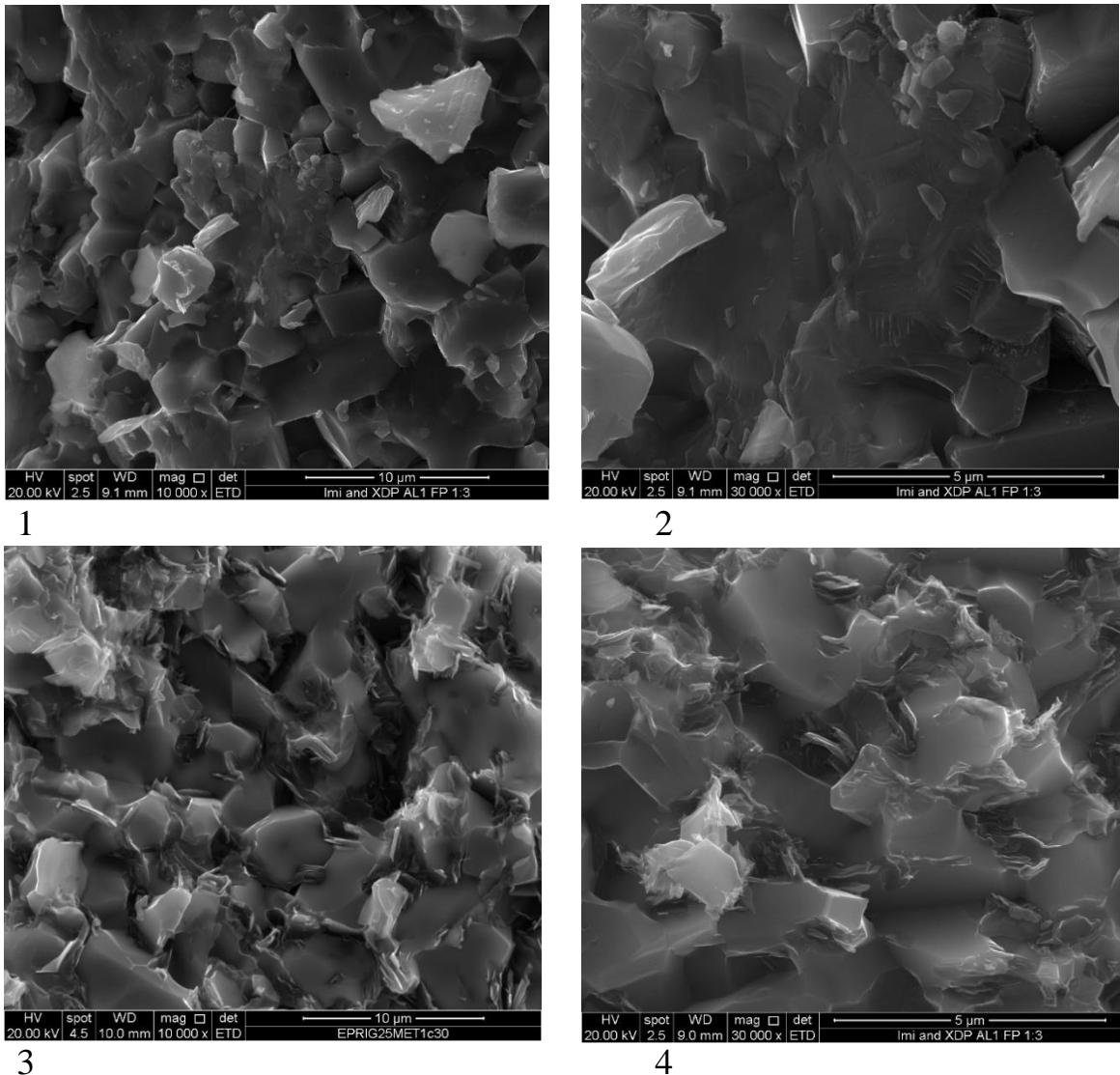


Рис. 3.1. Електронні зображення структури зразків 1 (1,2) та 4 (3,4)

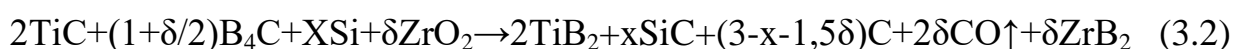
При досягненні максимальної температури в 1830°C зародки ростуть достатньо швидко, поглинаючи сусідні кристали порошку, тому шуканий розмір зерен наближається до розмірів порошку. Таким чином структура спеченого зразку 1 (2) частково має мікроструктуру початкового порошку, при чому субмікронні частинки поглинаються частинками розміром 3-10 мкм. До значного зменшення структури призвело зменшення вмісту кремнію в початковому

порошку, через те, що графіт заважає рекристалізації карбіду кремнію та дибориду титану. Пластини графіту можна побачити на 4 зображенні на границях розподілу зерен матриці. Відсутність цих об'єктів на зразку 1 дає змогу дати висновок про наявність значної кількості вуглецевих вакансій в порошок карбіду титану.

3.2. Фазовий склад та густина зразків

XRD та SEM-EDX аналіз спечених зразків, що представлений в [7, 13], підтверджує завершення реакції (3.1) протягом гарячого пресування. Але, як видно за таблиці 3.2, більшість зразків мають щільність, що перевищує на 2-4%, ніж значення, оцінені за правилом сумішей для реакції (3.1) для безпоруватих композитів. Це явище не можна віднести до невизначеності вимірювання щільності, яка наближається до 1,5г (враховуючи масу зразка), та використовувана похибка залишку, що не перевищує 0,1мг, становила менше 0,5%. Спостережуване «надмірне ущільнення», хоч і рідкісне, але не є цілком невідомим для спіканної кераміки на основі боридів. В роботі [15] представлений композит $2\text{TiB}_2\text{-3SiC}$, виготовлений за допомогою реактивного гарячого пресування на основі своїх попередників $\text{TiC-B}_4\text{C-Si}$, повідомляється про перевищення експериментальної щільності в 0,6%.

Попередні суміші для кераміки системи $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ також були подрібнені в цирконієвому контейнері кульками з цирконію діаметром в 10мм. Ретельне зважування кульок та контейнера перед та після процедури подрібнювання показало наявність забруднення ZrO_2 в 1,5%. Таким чином, для протизвазі цирконію в порошок додали карбід бору. Враховуючи це, реакцію (3.1) для процесу спікання можна записати так:



Де $\delta \approx 0,03$ (відповідно до 1,5% забруднення ZrO_2).

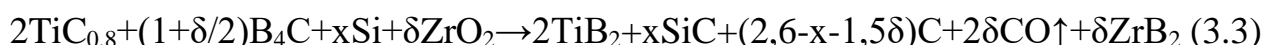
В таблиці 3.2 показані щільності ρ_{th2} відповідно до реакції (3.2) праворуч (не враховуючи CO) досі нижчі за спікані зразки.

Таблиця 3.2

Виміряна щільність зразків (ρ_{exp}), теоретичні щільності для безпороватих твердих продуктів реакції 3.1 (ρ_{th1}), 3.2 (ρ_{th2}) та 3.3 (ρ_{th3})

Зразок, №	ρ_{exp} , г/см ³	ρ_{th1} , г/см ³	$\rho_{exp}/$ ρ_{th1} , %	ρ_{th2} , г/см ³	ρ_{exp}/ ρ_{th2} , %	ρ_{th3} , г/см ³	ρ_{exp}/ ρ_{th3} , %	C, %
1	3,7	3,78	97,5	3,815	97	3,867	95,7	0,5
2	3,86	3,775	102,5	3,802	101,8	3,362	100,2	10,1
3	3,92	3,767	104,2	3,796	103,3	3,858	101,6	15,8
4	3,91	3,754	103,8	3,783	103,1	3,848	101,3	22,6
5	3,83	3,744	102,1	3,773	101,2	3,844	99,4	30,3

Слід зазначити, що звичайне гаряче пресування подібних систем ніколи не призводило до надмірного ущільнення. Отже, ефект повинен якимось чином бути зв'язаним з *in situ* реакцією. Як показано в [14], перехідні металічні карбіди (MeC) мають приблизно 20% вакансій вуглецю. Іншими словами, стехіометрична формула найбільш розповсюджених карбідів близька до MeC_{0,8}. Тому, враховуючи вакансії вуглецю та забруднення цирконієм, реакція (3.1) перетворюється в наступне:



Як видно з таблиці 3.2, враховуючи забруднення цирконієм та нестехіометрію дибориду титану, теоретичні значення щільності значно наближаються до відповідних значень спечених зразків. Але досі існує 1% надмірного ущільнення. Це пояснюється забрудненнями та іншими незначними ефектами початкового порошку, наприклад сублимацією бору та вуглецю під час спікання.

Аналіз надмірної ущільненості дозволив не тільки пояснити саме явище, але й привів до суттєвих висновків про склад та структуру матеріалу, що впливає на механічні властивості кераміки. По-перше, зразок №1 з найбільшим вмістом

карбіду кремнію виявляється досить поруватим; останнє пояснюється в [13] дилатометрією реакції (3.1), що призводить до утворення так званої вторинної поруватості. По-друге врахування нестехіометрії карбіду титану призвело до істотного зсуву фази кількості м'якої фази графіту: наприклад, відповідно до реакції 3.1, зразок №1 містив 4.4% вуглецю, коли як після реакції (3.3) значення становило всього 0,5%.

3.3. Оптичні властивості зразків

Криві $\cos\Delta(\phi)$ та $\text{tg}\psi(\phi)$ для зразків кераміки представлені на Рис. 3.2. Як видно, майже всі криві $\cos\Delta(\phi)$ та $\text{tg}\psi(\phi)$ для зразків з великою кількістю SiC та відповідною нижчою концентрацією C (зразки №1-4) зміщені щодо відповідних кривих зразка №5 вліво та вниз відповідно.

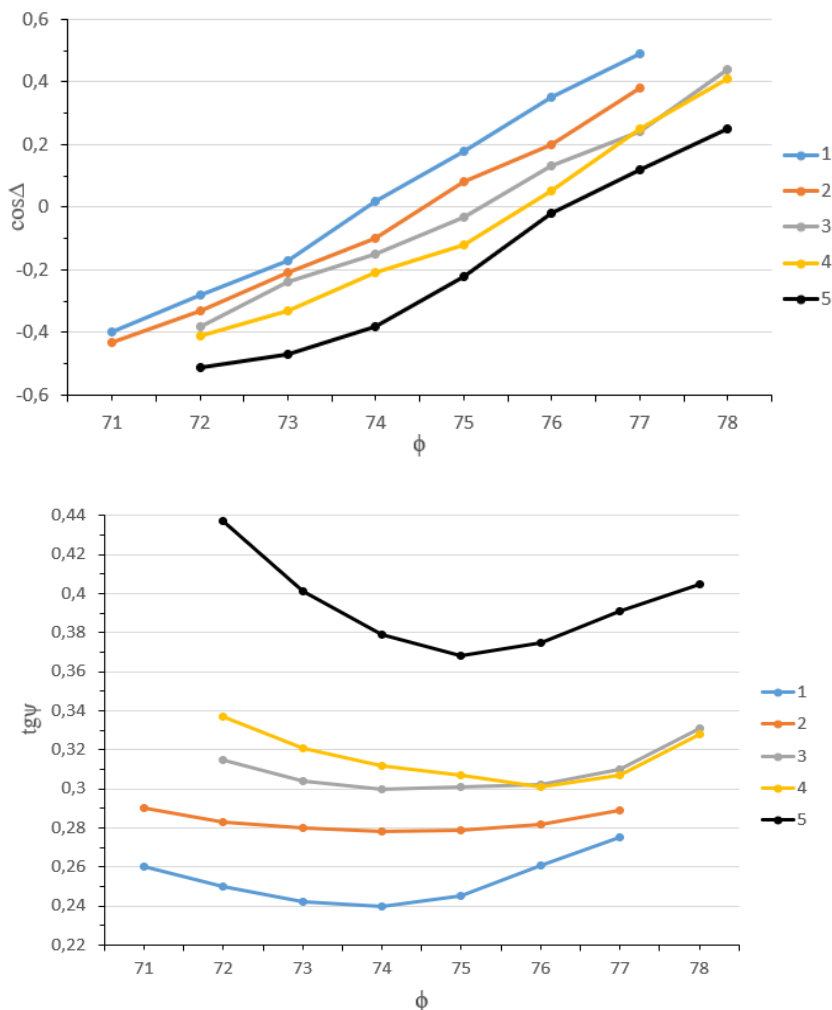


Рис. 3.2. Залежності $\cos\Delta(\phi)$ та $\text{tg}\psi(\phi)$ для зразків кераміки №1-4.

Така поведінка еліпсометричних кривих може бути пов'язана з різним складом чи структурою досліджених зразків. Оскільки механічну обробку поверхні зразків перед еліпсометричними вимірюваннями можна вважати однаковою, то вплив шорсткості поверхні позначиться тільки на визначених значеннях ϕ_p та $\text{tg}\psi_{\min}$ і розрахованих оптичних параметрів у моделі безплівкового напівнескінченного відбиваючого середовища, а не зміщеннях еліпсометричних кривих відносно кута падіння для різних зразків на Рис. 3.2.

Зокрема, зміщення кривих $\cos\Delta(\phi)$ та $\text{tg}\psi(\phi)$ у бік менших кутів падіння світла для зразків №1-2 з мінімальними концентраціями С може свідчити про їх наближення за оптичними властивостями до більш діелектричних середовищ, коли як зразки №4-5 за поведінкою кривих $\cos\Delta(\phi)$ та $\text{tg}\psi(\phi)$ можна віднести до більш провідних середовищ.

Отримані значення інших еліпсометричних параметрів, такі як ϕ_p та $\text{tg}\psi_{\min}$, показник заломлення n , показник поглинання k , оптична провідність σ та поглинання світла A наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Головний кут падіння світла ϕ_p , мінімальне значення ψ_{\min} , показник заломлення n показник поглинання k , оптична провідність σ та поглинальна здатність A

№	SiC, %	C, %	$\phi_p, ^\circ$	$\text{tg}\psi_{\min}$	n	k	$\sigma, 10^{15}, \text{s}^{-1}$	A
1	49,7	0,5	73,93	0,2418	2,96	1,52	2,11	0,658
2	33,7	10,2	74,35	0,2725	2,96	1,75	2,48	0,631
3	24	15,8	74,80	0,2965	2,98	1,94	2,77	0,608
4	12,8	22,5	75,27	0,3016	3,07	2,04	2,95	0,592
5	0	30,4	75,92	0,3775	2,91	2,56	3,51	0,532

З таблиці 3.3 видно, що для всіх зразків з ростом SiC спостерігається значне зниження як еліпсометричних параметрів, так і їх оптичних властивостей у той час, коли поведінка значення A навпаки збільшується. Більше того показники

поглинання змінюються значно більше, ніж значення заломлення. Серед зразків №1-4, найбільше значення показників показника заломлення та оптичної провідності спостерігається у зразку №4 з найбільшим вмістом вуглецю.

Для опису оптичних властивостей багатофазних середовищ часто використовують різноманітні теорії наближення ефективного середовища, а саме моделі Максвелла-Гарнетта, Бругемана тощо, які пов'язують загальну комплексну діелектричну функцію з комплексними діелектричними функціями матриці та різних включень [7]. У загальному випадку ця формула має вигляд [7]:

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle - \varepsilon_m}{\langle \varepsilon \rangle + \gamma \varepsilon_m} = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_m}{\varepsilon_j + \gamma \varepsilon_m} \quad (3.4)$$

Де $\langle \varepsilon \rangle$ – комплексна діелектрична функція ефективного середовища, ε_m – комплексна діелектрична функція матриці, ε_j – комплексна діелектрична функція j -ої складової, f_j – об'ємна доля j -ої складової, γ – фактор, пов'язаний зі скринінгом та формою включень.

Оскільки діелектрична функція безпосередньо пов'язана з показниками заломлення та поглинання речовини, отримані значення оптичних параметрів для різних зразків кераміки (№1-5) можна пояснити у рамках наближення ефективного середовища. SiC являється широкозонним напівпровідником з оптичними константами $n=2.60$, $k=0$ при $\lambda=632.8$ нм [11]. У той же час графіт проявляє провідні властивості і для нього $n=2.80$, $k=1.65$ при $\lambda=632.8$ нм [12]. Тому у рамках наближення ефективного середовища оптичні властивості зразків №1-5 будуть, у першу чергу, визначатись вкладом SiC та C в оптичну провідність. Отже для зразка №1 з найбільшою концентрацією SiC та найменшою концентрацією C спостерігаються мінімальні значення k та σ , а для зразка №5 з нульовою концентрацією SiC та найбільшою концентрацією C спостерігаються максимальні значення k та σ (див. Таблиця 3.3).

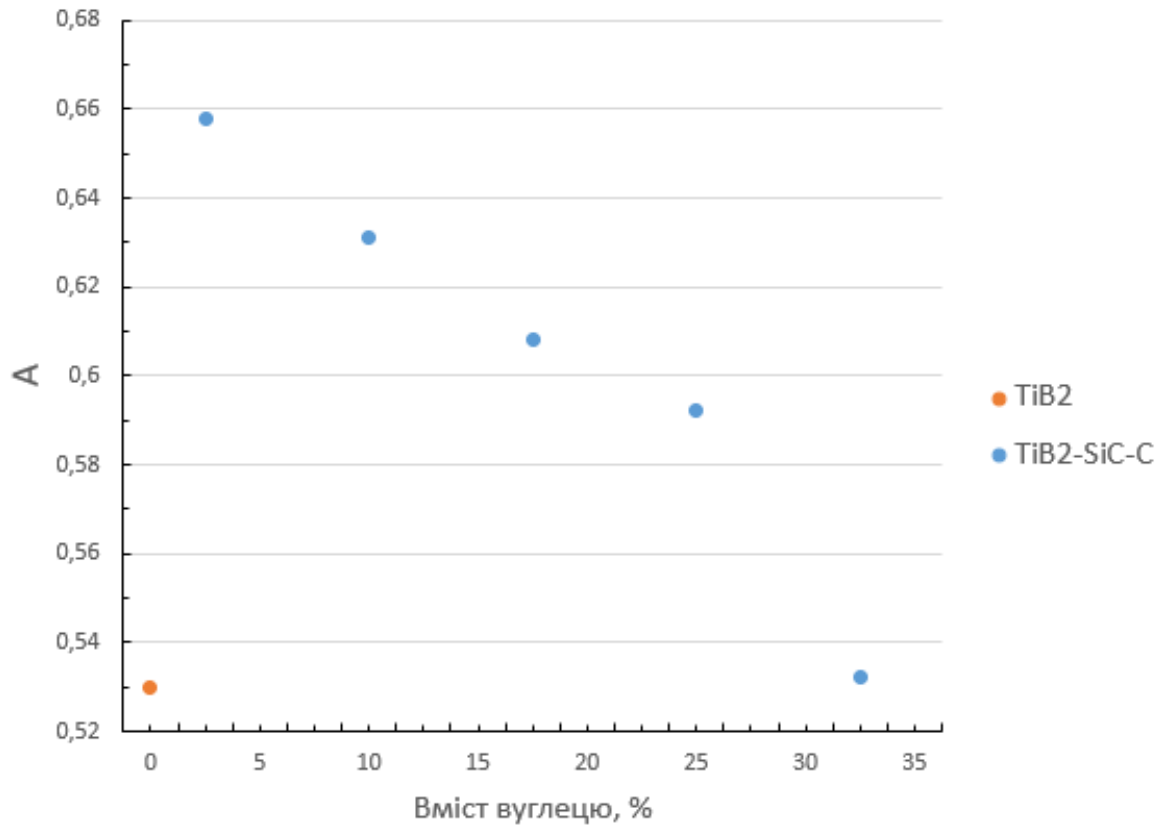


Рис. 3.3. Залежність поглинання світла керамік системи $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ від вмісту графіту. Дані для дибориду титану взяті з [10].

Вміст графіту впливає на поглинальну здатність A матеріалів, знижуючи його з 0.66 для $\text{TiB}_2\text{-SiC-0.5\%C}$ (зразок №1) до 0.53 для $\text{TiB}_2\text{-SiC-30.4\%C}$ (зразок №5). Ріст поглинання в залежності від росту вмісту SiC пов'язаний зі зменшенням оптичної провідності [7]. Слід зазначити, що при найбільшому вмісті вуглецю, поглинання A на досліджуваній довжині хвилі (632.8 нм) наближається до величини, що прирівнюється до чистого дибориду титану, представленому в роботі [10].

Не зважаючи на додаткові дослідження оптичних властивостей для різних довжин хвиль, виготовлена методом реакційного гарячого пресування кераміка системи $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, враховуючи її оброблюваність та дуже високу стійкість до термоудару, може стати перспективним кандидатом для нового покоління для сонячних приймачів тепла.

IV. ВИСНОВКИ

1. Методом реакційного гарячого пресування одержано зразки надвисокотемпературної кераміки системи $TiB_2-SiC-C$ відповідно до реакції $2TiC+B_4C+xSi \rightarrow 2TiB_2+xSiC+(3-x)C$ (де $x=2.5, 1.5, 0.5, 0$).
2. Зменшення концентрації карбїду кремнію разом із збільшенням вмісту *in-situ* сформованих графітових включень призводить до погіршення поглинання світла поверхнею досліджуваних керамік з 66% до 53% за рахунок підвищення електричної провідності матеріалу.
3. Поглинальна здатність керамік із найвищим вмістом графіту (близько 30 об'ємних %) не поступається відповідній величині для дибориду титану, що, разом із оброблюваністю та високою стійкістю до термоудару робить розроблені керамічні композити перспективними щодо створення нового покоління світлоприймачів для застосування в енергетиці із використанням концентрованого сонячного випромінювання.

V. СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Cherednyk M.I., Popov O.Y., Chornobuk S.V., Totsky I.M., Semenko M.P., Boshko O.I., Tkachuk V.J., Slobodianyuk Y.V., Naumenko S.M., Makara V.A. Modification of sintered iron properties with Y₂O₃ nanoparticles // *Functional Materials*, Vol. 23, No. 2, 2016. pp. 249-254.
2. Чередник М.І., Попов О.Ю., Кумуржі О.Ю., Рутковський А.В. Вплив оксиду ітрію на розподіл міжвузлових атомів у порошковому залізі // *Journal Of Nano And Electronic Physics*, Vol. 6, No. 16, 2016. pp. http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2016/1/articles/jnep_2016_V8_0_1003.pdf.
3. Основы эллипсометрии // Под ред. Ржанова А.В. – Новосибирск: Наука, 1979. – 422 с.
4. Діагностика поверхні поляризованим світлом // [Л.В. Поперенко, В.С. Стащук, І.А. Шайкевч, В.А. Одарич] – К: Київський університет, 2007. – 336 с.
5. Oleksii Popov, Leonid Poperenko, Irina Yurgelevych, Tatiana Avramenko and Vladimir Vishnyakov. Machinability and light absorption of reactively sintered TiB₂-based heteromodulus UHTCs.
6. Чорнорук С.В., Чередник М.І., Попов А.Ю. Структура и механические свойства гафния легированного оксидом иттрия // *Журнал нано- та електронної фізики*, Vol. 9, No. 1, 2017.
7. H. Tompkins and E. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, New York William Andrew Publishing – 875 p., 2005.
8. O. Popov, J. Vleugels, A. Husenyov and V. Vishnyakov, “Reactive sintering of TiB₂-SiC-CNT ceramics,” *Ceramics International*, vol. 45, no. 17, Part B, pp. 22769-22774, 2019.
9. O. Popov, J. Vleugels, E. Zeynalov and V. Vishnyakov, “Reactive hot pressing route for dense ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-CNT ultra-high temperature ceramics,”

Journal of the European Ceramic Society, no.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.39>, 2020.

10. E. Sani, M. Meucci, L. Mercatelli, A. Balbo, C. Musa, R. Licheri, R. Orrù and G. Cao, "Titanium diboride ceramics for solar thermal absorbers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, pp. 3130319, 2017.
11. Handbook of Optical Constants of Solids II / Edited by Edward D. Palik, Academic Press, Inc., 1991. – 1096 p.
12. Rozouvan T., Poperenko L., Kravets V. and Shaykevich I. Enhancement of absorption on vertically-oriented graphene sheets growing on a thin copper layer // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 396. – P. 1-7.
13. S. Chornobuk, A. Popov and V. Makara, "Structure and mechanical properties of reaction-sintered ceramic composite materials based on titanium and hafnium diborides." *J, Superhard Mater.*, vol. 31, pp. 86-88, 2009.
14. M. Singlard, N. Tessier-Doyen, G. Chevallier, S. Oriol, G. Fiore, B. Vieille, C. Estournès, M. Vardelle and S. Rossignol. "Spark plasma sintering and mechanical properties of compounds in TiB₂-SiC pseudo-diagram," *Ceramics International*, vol. 44, no. 18, pp. 22357-22364.
15. O. Popov and V. Vishnyakov, "Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 116, pp. 61-70, 2017.
16. I. Yahyaoui, *Advances in Renewable Energies and Power Technologies. Volume 1: Solar and Wind Energies*, Elsevier Science, 2018, 503p.
17. L. Mercatelli, E. Sani, D. Jafrancesco, P. Sansoni, D. Fontani, M. Meucci, S. Coraggia, L. Marconi, J.-L. Sans, E. Beche, L. Silverstoni and D. Sciti, "Ultra-refractory Diboride Ceramics for Solar Plant Receivers," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 468-477, 2014.