



**Н. А. Голубева, к. т. н. Л. А. Плясункова, к. т. н. И. Ю. Келина (✉),
Е. С. Антонова, А. А. Журавлев**

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.852.046.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА БОРА

Приведены результаты исследования влияния состава исходных порошков на физико-механические свойства реакционно-связанного карбида бора и процесса формирования структуры нового материала в системе B–Si–C методом растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, зернистость, фракция, пиролиз, силицирование, микроструктура, физико-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида бора и композиций на ее основе отличаются высокой твердостью, химической инертностью, прочностью при высоких температурах, полупроводниковыми характеристиками, способностью поглощать тепловые нейтроны. Это обусловило ее широкое применение в процессах механической обработки, радиоэлектронной, атомной и других отраслях промышленности. Плотные материалы на основе карбида бора B_4C получают в основном методом высокотемпературного горячего прессования и спеканием при 2000–2200 °С. Это связано с наличием в этом соединении сильных ковалентных связей. В меньшей степени исследованы процессы получения материалов на основе карбида бора методом силицирования, например таких перспективных систем, как B_4C –SiC–C и B_4C –C.

Главная проблема при разработке конструкционных и других материалов на основе указанных составов — необходимость учитывать многообразие сложных физико-химических процессов, протекающих при термообработке и силицировании заготовок в интервале температур 1400–2200 °С. Основные из них, по мнению авторов [1–3], следующие:

- химическое взаимодействие B_4C с расплавом кремния с образованием карбида кремния SiC, а также других соединений в системе B–Si–C;
- прямое образование SiC при наличии в исходном составе углерода;
- образование твердых растворов в системе B_4C –SiC;
- формирование эвтектики в системе B_4C –SiC;
- плавление эвтектики при температуре выше 2070 °С;

– дополнительное фазообразование при остывании термического оборудования после завершения температурного режима силицирования.

Формирование многих фаз происходит с увеличением мольного объема конечных продуктов реакции по сравнению с этим показателем исходных компонентов, что приводит к возникновению внутренних напряжений в силицируемых заготовках вплоть до нарушения их целостности.

В ходе исследований было обнаружено, что при охлаждении во время режима реакционного связывания B_4C и Si дают усадку с разной скоростью. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) B_4C составляет $5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, Si $4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, поэтому Si испытывает большие напряжения, что обуславливает высокую плотность дислокаций [1]. Следовательно, для разработки конструкционных материалов в системах B_4C –SiC–C и B_4C –C по технологии реакционного связывания необходимо замедление или ликвидация указанных выше процессов.

В патенте [4] предложен особый прием для подавления или замедления реакции взаимодействия B_4C с расплавом Si: предварительное насыщение металлического кремния соединениями бора. При этом парциальное равновесие между расплавом Si, B_4C и SiC достигается насыщением расплава кремния бором в количестве 8 ат. %.

Анализ современной информации, представленной на различных международных научно-практических конференциях и на сайтах в сети Интернет, показывает, что в настоящее время в России разработку реакционно-связанных материалов на основе B_4C ведут несколько российских фирм. Среди них можно выделить ОАО ЦНИИМ (С.-Петербург) [5], ООО ВИРИАЛ (С.-Петербург) [6] и ОАО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР» (г. Хотьково Московской обл.) [7], материалы которых обладают высокими физико-механическими свойствами и успешно апробированы в различных бронеконструкциях (табл. 1).



И. Ю. Келина

E-mail: kelina@technologiya.ru

Таблица 1. **Физико-механические характеристики отечественных керамических материалов на основе реакционно-связанного В₄С**

Показатели	Материал		
	RSBC (ОАО ЦНИИМ)	реакционно-спеченный карбид бора* (ООО ВИРИАЛ)	смесевая карбидная керамика (ОАО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР»)
Плотность, г/см ³	2,70–2,75	2,63	2,70
Пористость, %	>0,5	–	–
Предел прочности при изгибе, МПа	320–380	250–300	280–380
Модуль Юнга, ГПа	350–400	400–410	380–400
Твердость по Виккерсу, ГПа	27–28	30–35	25–28
Вязкость разрушения, МПа·м ^{1/2}	3,5–4,0	2,1–2,5	2,5

* ТУ 3988-034-23042805–2013.

За рубежом керамические материалы на основе реакционно-связанного В₄С достаточно широко изучены и широко используются большинством фирм (Ceramdyne, Inc., MCT, Saint-Gobain, ETEC, Advanced Ceramics и др. [8]) как альтернатива применению карбидкремниевой керамики для изготовления более легких и эффективных средств бронезащиты личного состава и транспортной техники.

Более ранние попытки авторов разработать надежный броневой материал на основе В₄С методом реакционного спекания не дали положительных результатов. Данную работу проводили с целью получения керамики с мелкозернистой структурой в системе В–Si–С с улучшенными физико-механическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошки карбида бора и кремния различного зернового состава разработки ОАО «УНИХИМ с ОЗ» (г. Екатеринбург) и сажу техническую с удельной поверхностью $S_{уд} = 30000 \text{ см}^2/\text{г}$. Зерновой состав порошков представлен в табл. 2.

Анализ исходных порошков карбида бора показал высокое содержание основной фазы В₄С (96–96,8 %) и наличие примесей Fe в количестве 0,3 % и В₂О₃ в количестве 0,26 %, что соответствует ГОСТ 26327.

Таблица 2. **Характеристики порошков карбидов бора и кремния производства ОАО «УНИХИМ с ОЗ»**

Порошок	Фракция	Удельная поверхность, м ² /г	Основная фракция (>50 %), мкм
В ₄ С	6У-13	11500	2–5
	F 220	1200	60–80
	F 240	1400	50–60
	F 320	1500	40–50
SiC	F 1200	7200	3–5

Для замедления или ликвидации вышеуказанных процессов температура силицирования была снижена до 1550 °С, скорость остывания в интервале температур от 1550 до 1350 °С — до 20 °С/ч.

Порошки карбида бора, карбида кремния и сажи смешивали жидкофазным способом. С использованием в качестве связующего 10 мас. % олигомера фенолформальдегидного полимера методом полусухого прессования под давлением 700–750 МПа получали пластины размерами 70×70×10 мм. Силицирование проводили в графитовой оснастке в вакууме при 1550 °С с использованием кремния полупроводниковой чистоты. Избыток кремния в реакционной системе обеспечил возможность протекания химических реакций и заполнения остаточной пористости в образцах металлическим кремнием. Из пластин вырезали образцы, которые использовали при определении плотности, пористости, исследовании микроструктуры и фазового состава, измерении предела прочности при изгибе, микротвердости, скорости распространения ультразвука и других показателей.

Плотность и пористость определяли методом гидростатического взвешивания, для определения предела прочности при 3-точечном изгибе использовали стандартные образцы размерами 7×7×70 мм. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} и микротвердость основной фазы по шкале Виккерса измеряли методом индентирования при нагрузке 200 г на приборе «DuraScan 50». Исследования микроструктуры проводили на полированной поверхности образцов с помощью оптического инвертированного микроскопа «Axio Observer MAT». Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-6 (CuK_α-излучение, фильтр Ni).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микроскопические исследования порошков карбида бора показали, что зерна В₄С имеют вытянутую игольчатую форму (рис. 1).

Из опытных партий порошков было подготовлено 9 составов, содержащих для получения

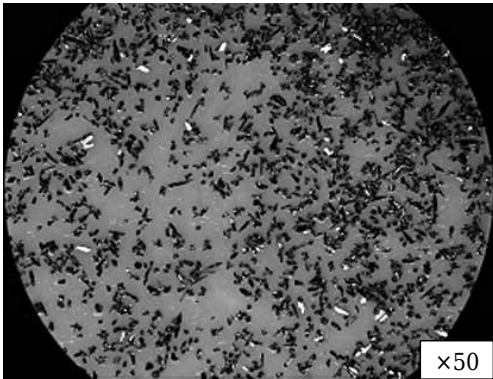


Рис. 1. Макроструктура порошка В₄С фракции F 220



максимальной плотности упаковки 70 % крупной (F 220, F 240 и F 320) и 20–30 % тонкой (6У-13) фракций B_4C и 10 % добавок SiC или C. Образцы разделены на три группы (табл. 3). Для образцов группы II (составы 4–6) характерна высокая плотность упаковки частиц (1,59–1,68 г/см³), при этом максимальное значение достигается при введении 10 % SiC (образец 6). Следует отметить, что в группах I и III максимальные значения плотности также были достигнуты в образцах с добавкой 10 % SiC.

Таблица 3. Состав шихты экспериментальных образцов и плотность сырца

Состав	Содержание, мас. %						Плотность сырца, г/см ³
	B ₄ C				SiC	C	
	F 220	F 240	F 320	6У-13	F 1500	сажа	
Группа I							
1	70	–	–	30	–	–	1,49
2	70	–	–	20	–	10	1,43
3	70	–	–	20	10	–	1,53
Группа II							
4	–	70	–	30	–	–	1,63
5	–	70	–	20	–	10	1,59
6	–	70	–	20	10	–	1,68
Группа III							
7	–	–	70	30	–	–	1,55
8	–	–	70	20	–	10	1,50
9	–	–	70	20	10	–	1,58

ставов значения пористости находятся на одном уровне и не превышают 0,4 % (табл. 4). Максимальные значения плотности 2,65–2,70 г/см³ достигнуты в образцах, содержащих сажу.

Образцы группы III отличаются максимальными значениями прочности. Наибольшие значения K_{1c} достигнуты в образцах группы I. Следует отметить, что максимальными значениями прочности (образец состава 7, $\sigma_{изг}$ 350 МПа) и вязкости разрушения (образец состава 1, K_{1c} 4,5 МПа·м^{1/2}) характеризовались образцы, содержащие только фракции

Таблица 4. Физико-механические свойства и скорость УЗК исследуемых образцов

Состав	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Микротвердость, ГПа	Скорость УЗК, м/с	Вязкость разрушения, МПа·м ^{1/2}
Группа I						
1	2,50–2,55	0,4	230	31	11800	4,5
2	2,65–2,70	0,3	220	33	12100	4,3
3	2,55–2,60	0,3	220	34	11700	4,0
Группа II						
4	2,55–2,60	0,3	330	28	12280	4,0
5	2,65–2,70	0,3	330	28	12400	4,1
6	2,55–2,60	0,3	340	27	12120	3,9
Группа III						
7	2,55–2,60	0,3	350	24	12230	3,7
8	2,65–2,70	0,3	340	21	12168	3,5
9	2,55–2,60	0,3	340	23	11910	3,4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макроструктурный анализ показал, что на многих образцах в месте контакта заготовок с расплавом кремния образуется дефектный слой толщиной до 1 мм (рис. 2), микроструктура которого состоит из зерен призматической и неопределенной морфологии размерами 4–50 мкм, а также межзеренной фазы (светлая область) (рис. 3). По данным РФА дефектный слой состоит из основной фазы $Si_{куб}$, β -SiC и следов $B_{12}(C, Si, B)_3$ (твердый раствор карбида кремния в карбиде бора). При анализе физико-механических свойств образцов установлено, что для всех со-

B_4C . При этом уменьшение размера зерна до 40–50 мкм (фракция F 320) приводит к увеличению прочности, а увеличение — до 60–80 мкм (фракция F 220) в сочетании с тонкой фракцией 6У-13 обеспечивает увеличение вязкости разрушения.

Наибольшей микротвердостью обладают образцы группы I, изготовленные из крупнозернистых порошков B_4C . При этом введение 10 % сажи увеличивает HV до 33 ГПа (образец состава 2), а введение 10 % SiC — до 34 ГПа (образец состава 3). Скорость УЗК для образцов всех составов находится в пределах 11700–12400 м/с.

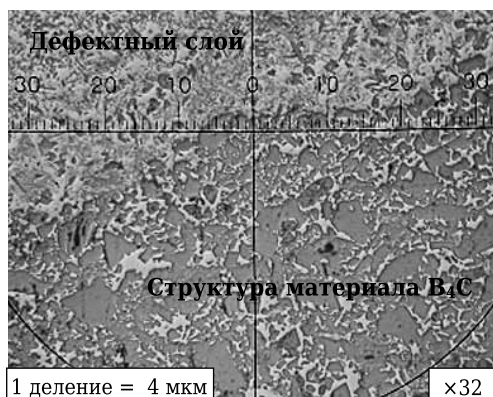


Рис. 2. Граница дефектной области образца реакционно-связанного B_4C



Рис. 3. Микроструктура дефектного слоя образца реакционно-связанного B_4C



Исследование микроструктуры и фазового состава проводили на образцах группы II, для которых в комплексе характерны высокие значения всех исследуемых показателей: прочности, микротвердости и вязкости разрушения.

По данным РФА образцы группы II состоят из карбида кремния β -SiC (основная фаза), сложных соединений $B_{12}(C, Si, B)_3$ и $B_{12,97}C_{2,88}Si_{0,35}$, ромбоэдрического карбида бора структуры $B_{13}C$ и $B_{10}C$, небольшого количества кремния $Si_{\text{куб}}$.

Исследования полированной поверхности образцов методами оптической микроскопии показали, что микроструктура образована четырьмя фазами. При исследовании в оптическом микроскопе на поверхности шлифа различались по цвету (рис. 4): фаза белого цвета, которая не имеет явно выраженной морфологии (свободный кремний Si); фаза серого цвета — зерна различной морфологии (призматической, неопределенной, агломераты) с хорошо сформированными гранями (карбид кремния SiC); фаза темно-серого цвета в виде включений в зерна серого цвета или в виде отдельных зерен (карбид бора B_4C) и фаза черного цвета (вырывы, образовавшиеся в процессе подготовки шлифа и поры). Во всех образцах подсчитано объемное содержание фаз, различающихся по цветовым характеристикам (табл. 5).

Как показали исследования, в образцах составов 4–6 при силицировании не наблюдается существенного роста зерна первичного карбида бора, однако выявлено присутствие особо крупных зерен (до 100 мкм) вытянутой формы.

В образце состава 4 из чистого карбида бора наблюдается слабое сцепление частиц и отсутствие тонкой фракции B_4C (см. рис. 4). Наличие в образцах составов 4–6 большого количества β -SiC и сложных соединений $B_{12}(C, Si, B)_3$, $B_{12,97}C_{2,88}Si_{0,35}$ подтверждает, что тонкий порошок B_4C вступает в реакцию с кремнием с образованием вторичного SiC и сложных соединений в системе Si–B–C, которые образуются на поверхности крупных зерен исходного карбида бора (более светлый ободок по поверхности зерна), что хорошо коррелирует с ранее опубликованными данными [9].

Следует отметить, что реакция B_4C с Si с образованием твердых растворов и карбида кремния происходит с уменьшением объема. Это приводит к тому, что межзеренное пространство слабо заполняется вторичным SiC, а в некоторых случаях происходит образование межзеренной и внутризеренной пористости.

При введении 10 % C в исходную заготовку получается материал с более плотной взаимосвязанной структурой (образец состава 5, рис. 5). Известно, что прямое образование карбида кремния из C и Si идет с увеличением объема в 2,3 раза и приводит к более полному заполнению поровых каналов и образованию взаимосвязанной структуры [4]. Образец состава 5 (см. табл.

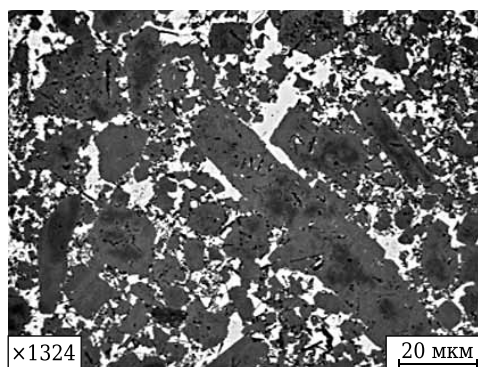


Рис. 4. Микроструктура образца состава 4

Таблица 5. Содержание фаз по цветовым характеристикам в образцах группы I

Образец состава	Содержание фаз, об. %				
	белой	серой	темно-серой	черной	мелкие частицы в фазе белого цвета
4	17	60	22	≤ 1	–
5	9	52	27	≤ 1	11
6	20	50	29	≤ 1	–

5) имеет наименьшее объемное содержание свободного кремния (фаза белого цвета).

В образце состава 6 с 10 % SiC наблюдается образование вторичного карбида кремния как на крупных зернах B_4C (светлый ободок на зернах карбида бора), так и на мелких зернах SiC (скопление светло-серых зерен между крупными зернами). Это приводит к возникновению объемной структуры (рис. 6). Большое содержание свободного кремния (см. табл. 5) свидетельствует о том, что для образования объемного каркаса из вторичного SiC недостаточно углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем варьирования содержания различных фракций карбида бора, добавок углерода и карбида кремния методом реакционно-связывания получены керамические материалы на основе карбида бора, плотность которых находится в интервале 2,55–2,7 г/см³. Оптимальными микро-

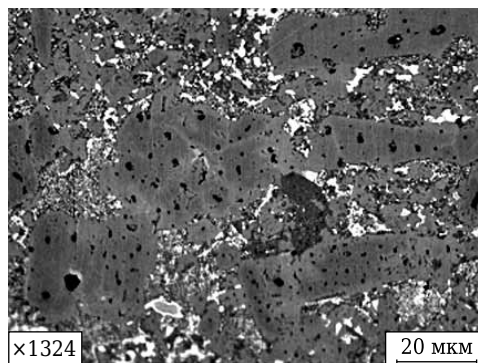


Рис. 5. Микроструктура образца состава 5

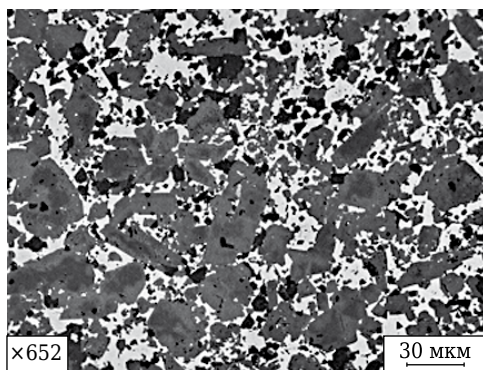


Рис. 6. Микроструктура образца состава 6

структурой и механическими свойствами ($\sigma_{изг} = 330\text{--}340$ МПа, $HV = 27\text{--}28$ ГПа) обладают составы, содержащие 70 % фракции F 240.

Библиографический список

1. **Aghajanian, M. K.** A new family of reaction bonded ceramics for armor applications / M. K. Aghajanian, B. N. Morgan, J. R. Singh [et al.] ; ed. by J. W. McCauley, A. Crouson // Ceramic Armor Materials by Design, Ceramic Transaction. — 2002. — Vol. 134. — P. 527–539.
2. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М.: Металлургия, 1977. — 216 с.
3. **Косолапова, Т. Я.** Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая. — М.: Металлургия, 1985. — 224 с.
4. **Пат. 6.862.970 США.** Метод создания брони из B_4C . — 2005.
5. **Перевислов, С. Н.** Керамические бронематериалы на основе карбида кремния и карбида бора / С. Н. Перевислов, А. В. Маев, Д. А. Трубин [и др.] // Тез. докл. XII научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», 18–19 октября 2012 г. — М., 2012. — С. 35–38.
6. **Овсиенко, А. И.** Сравнение структуры и свойств карбида бора, производимого в ООО «Вириал» / А. И. Овсиенко, Я. Г. Дятлова, И. Н. Манина [и др.] // Тез. докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф., 2013. — С. 225–226.

Установлено, что при силицировании карбида бора формируется объемная структура материала, состоящая из первичного карбида бора и карбида кремния, вторичного карбида кремния, сложных соединений в системе Si–B–C, а также примеси свободного кремния. При этом вторичный карбид кремния образуется на зернах как первичного карбида кремния, так и первичного карбида бора, создавая тем самым прочную взаимосвязанную структуру.

Показано, что наличие в составе керамики карбида кремния, твердых растворов карбида кремния в карбиде бора и металлического кремния свидетельствует о формировании микроструктуры по механизму образования вторичного карбида кремния при прямом взаимодействии углерода с кремнием и карбида бора с кремнием.

7. **Пат. 2440956 RU.** Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора / Харченко Е. Ф., Анискович В. А., Ленский В. В., Гавриков И. С., Быков В. А.; заявитель и патентообладатель ОАО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР». — № 2010133558/03; заявл. 10.08.10; опубл. 27.01.12.

8. **Келина, И. Ю.** Ударопрочные керамические материалы на основе SiC и B_4C // Вопросы оборонной техники: науч.-техн. сб. — Серия 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении / И. Ю. Келина, Н. А. Голубева, В. В. Ленский [и др.]. — М.: НТЦ «Информтехника», 2012. — Вып. 1 (164) – 2 (165). — С. 59–69.

9. **Shmuel, H.** Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / H. Shmuel, W. Amir, P. D. Moshe, F. Nahum // J. of the Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1007–1014. ■

Получено 24.09.14

© Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова,
И. Ю. Келина, Е. С. Антонова,
А. А. Журавлев, 2014 г.

