

К. т. н. **Д. Д. Несмелов**, **Е. А. Власова**, д. т. н. **С. С. Орданьян** (✉)

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 546.05: 544.01]:[54.057: 666.3

СОВМЕСТНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ БОРА И КРЕМНИЯ

Совместным синтезом из порошков элементарных В, С и Si при температурах 1400, 1550 и 1650 °C получены гетерофазные порошки в системе SiC–B₄C, содержащие 80, 57 и 30 (мол. %) карбида бора. При 1550 °C из смеси с 5 %-ным избытком кремния, подвергнутой предварительному вибрационному помолу в течение 60 ч, получены порошки, содержащие только фазы SiC и B₄C. Порошки характеризуются одномодальным распределением частиц по размерам и $d_{50} = 3,5$ мкм с объемной концентрацией субмикронных частиц 12 %.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, совместный синтез, композиционный материал, керамика, гомогенизация.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора и карбид кремния благодаря своим выдающимся свойствам широко используются для создания керамических сверхтвердых и высокопрочных материалов методами горячего прессования, реакционного спекания и спекания в присутствии активирующих добавок. Для ряда применений в авиакосмической, оборонной, машиностроительной отраслях требуются материалы, сочетающие низкую плотность (менее 3,2 г/см³) с высокими твердостью, прочностью и трещиностойкостью. Реализация подобного комплекса свойств в однофазных материалах практически невозможна. В связи с этим в системе SiC–B₄C в настоящее время активно разрабатываются гетерофазные композиционные материалы, реализация характеристик которых тесно связана с формированием однородной структуры с высокодисперсными составляющими, в том числе наноразмерными [1–9].

Отметим, что карбид бора и карбид кремния являются термодинамически совместимыми фазами: квазибинарный разрез SiC–B₄C системы В–С–Si описывается диаграммой состояния эвтектического типа (рис. 1) с температурой эвтектики, по данным различных источников, 2070–2300 °C и концентрацией SiC в эвтектике 35–43 мол. % [10–15].

Для обеспечения однородности структуры и воспроизводимости свойств композиционного материала, получаемого методом порошковой металлургии (керамической технологии), чрезвычайно важно добиваться высокой степени го-

могенизации SiC и B₄C в шихте, что традиционно осуществляют механическим перемешиванием или совместным измельчением порошков индивидуальных соединений. Поскольку ковалентные карбиды характеризуются высокой твердостью и абразивной стойкостью, эта операция, несмотря на высокие энергозатраты, не обеспечивает достаточной степени гомогенизации; наблюдаются флуктуации концентрации компонентов в объеме смеси и агломерация измельченных частиц, что негативно влияет на структурообразование в процессе спекания.

В связи с этим особенный интерес представляет совместный синтез карбидов бора и кремния с перспективой распространения подобного подхода на гетерофазные смеси с числом компонентов $n \geq 3$ (SiC–B₄C–Me^dB₂, SiC–B₄C–LnB₆ и др.). Дисперсность синтезируемой смеси целесообразно регулировать до проведения высокотемператур-

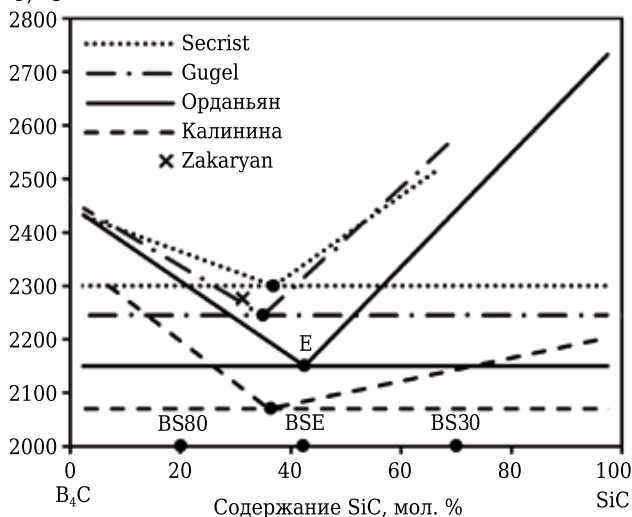


Рис. 1. Квазибинарный разрез B₄C–SiC системы В–С–Si по обобщенным данным [10–15]



С. С. Орданьян

E-mail: ceramic-department@yandex.ru

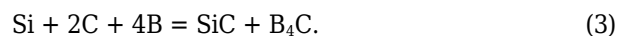
ной термообработки совместным измельчением исходных компонентов, обладающих значительно меньшей твердостью. Химическая предыстория порошков, синтезированных «из одного источника», оказывает существенное влияние на специфику процесса спекания композиционных материалов. Так как SiC и B₄C проявляют ограниченную взаимную растворимость в твердом состоянии, можно ожидать, что частичное образование твердых растворов на основе SiC и B₄C будет происходить на стадии совместного синтеза, т. е. гетерофазная смесь будет состоять из «насыщенных» друг относительно друга порошков SiC и B₄C. При последующем спекании это повышает вероятность подавления образования диффузионной пористости вблизи границы раздела фаз SiC/B₄C, связанной с проявлением эффекта Смигельска – Киркендалла [16].

Ранее рассматривались способы совместного синтеза смеси карбидов бора и кремния, связанные с проведением СВС-процесса [17]. Авторы работы [18] сообщают о синтезе гетерофазной смеси в системе SiC–B₄C–TiB₂ с использованием стеклообразного прекурсора, предварительно полученного из оксидов SiO₂, B₂O₃ и TiO₂. Цель настоящей работы — осуществление печного совместного синтеза карбидов бора и кремния из элементов, исследование фазового и химического составов, определение дисперсности полученных порошков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе экспериментально исследован процесс прямого «конкурентного» синтеза смеси SiC и B₄C из элементарных порошков В (бор аморфный Б-99, массовая доля углерода не менее 99 %), С (углерод технический П-803) и Si (кремний технический Кр00, массовая доля кремния не менее 99 %). Кремний предварительно измельчали в лабораторной конусной дробилке до прохождения через сито с размером ячейки 40 мкм. Примеси продуктов абразивного износа стальных элементов конструкции дробилки удаляли из порошка кремния магнитной сепарацией.

Синтез каждого из карбидов описывается реакциями (1) и (2). Схема (3) представляет собой условную запись одновременно протекающих реакций (1) и (2).



Концентрации исходных компонентов в экспериментальных смесях элементарных В, С и Si приведены в табл. 1, а также отмечены соответствующими точками на рис. 1. Выбор концентраций обусловлен стремлением оценить возможность синтеза смеси карбидов в заданных соотношениях как с преимущественным содержанием B₄C

Таблица 1. Концентрация компонентов в экспериментальных составах

Состав	Концентрация, мас. %, компонентов		
	В	С	Si
BS80	66,0	23,0	11,0
BSE	51,0	24,0	25,0
BS30	29,0	27,0	44,0
BS80-2	64,7	22,5	12,8
BSE-2	50,0	23,5	26,5
BS30-2	28,4	26,5	45,1
BS80-5	62,9	21,9	15,2
BSE-5	48,6	22,8	28,6
BS30-5	27,6	25,7	46,7

(BS80), так и с преимущественным содержанием SiC (BS30). В составе BSE концентрации исходных компонентов рассчитывали исходя из эвтектического соотношения в квазибинарном разрезе SiC–B₄C. В качестве эвтектической концентрации SiC принимали значение 43 мол. %, полученное в работе [13]. Состав BS80 за счет высокого содержания карбида бора представляет интерес в качестве основы для создания высокотвердых материалов. Состав BS30 с высоким содержанием SiC — смесь с минимальной концентрацией относительно дорогостоящего аморфного бора, может служить сырьем для материалов с высокими трибологическими характеристиками. Состав BSE за счет наличия температурного минимума появления жидкой фазы и связанного с этим снижения температуры спекания в первую очередь может быть использован для создания плотных материалов методами горячего прессования или свободного спекания без приложения давления по механизму твердофазной диффузии (при температуре спекания $T_{\text{сп}} < T_{\text{эвт}}$) или в присутствии жидкой фазы ($T_{\text{сп}} > T_{\text{эвт}}$).

В составах BS80-2, BSE-2 и BS30-2, а также BS80-5, BSE-5 и BS30-5 концентрация кремния была увеличена соответственно на 2 и 5 % сверх 100 % с целью компенсации потерь, связанных с испарением Si. Для удаления возможных примесей B₂O₃ с поверхности частиц бора, последний подвергали предварительному отжигу в вакууме (~10⁻³ Па) при температуре (1600 ± 20) °С.

Гомогенизацию порошковых смесей элементарных В, С, Si осуществляли с помощью совместного вибрационного помола в неокислительной среде растворителя БР-2 мелющими телами из SiC в течение 24 ч. Часть смесей была подвергнута длительному совместному вибрационному помолу в течение 60 ч с целью оценки влияния длительности измельчения (дисперсности исходных компонентов при синтезе) на дисперсность синтезированного продукта. Полученную после помола суспензию высушивали в вакуумном сушильном шкафу, затем для гранулирования протирали через сито с размером ячейки 100 мкм. Из полученного порошка полусухим одноосным прессованием под давлением 30 МПа формовали брикеты диаметром 40 и высотой 20 мм, которые

подвергали высокотемпературной обработке в вакуумной печи сопротивления СШВЛ-1.2.5/25. Скорость подъема и снижения температуры составляла 400 °С/ч. Изотермическую выдержку в течение 1 ч проводили в трех сериях экспериментов при 1400, 1550 и 1650 °С (± 20 °С).

Полученные после синтеза брикеты дробили в ступке, пробы для рентгенофазового анализа просеивали через сито с размером ячейки 40 мкм. Рентгенофазовый анализ полученных смесей осуществляли с помощью дифрактометра «ShimadzuXRD7000» (Cu K_{α} -излучение, шаг 0,02°, скорость съемки 2 град/мин). Спектры рентгеновской дифракции анализировали с помощью программы CrystallographySearch-Match 3.1.0.2 и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Анализ морфологии частиц проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Supra 55 VP» (Carl Zeiss); количественный элементный анализ выполняли методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны, используя при этом детектор «Inca Wave» (Oxford Instruments). Дисперсность порошка определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности «Malvern Mastersizer 3000» с диспергированием образца в дистиллированной воде с добавлением 0,1 об. % изопропилового спирта в качестве ПАВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа синтезированных порошков (рис. 2) установлено, что во всем исследованном диапазоне температур синтеза во всех опытных составах формируются целевые продукты — B_4C и SiC . Карбид кремния представлен смесью полиморфов 3С и 4Н. В спектрах порошков всех составов, синтезированных

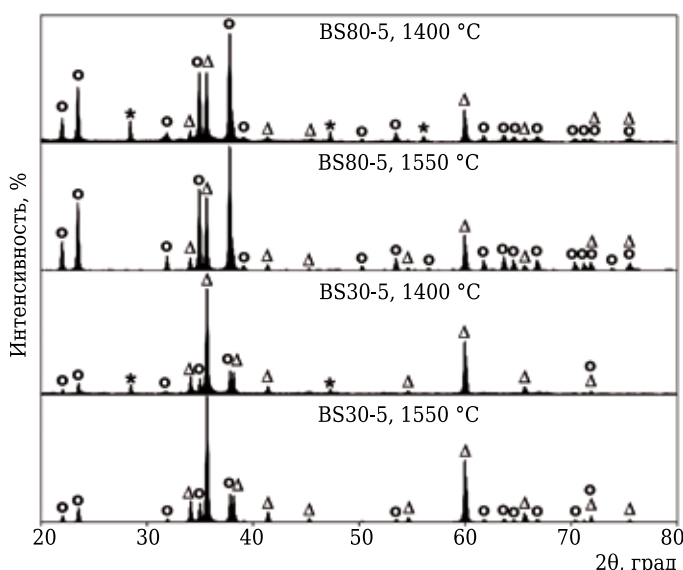


Рис. 2. Рентгеновские спектры порошков $SiC-B_4C$, синтезированных из смесей с 5 %-ным избытком Si: ○ — B_4C ; Δ — SiC ; * — Si

при 1400 °С, наблюдается заметный фон, вероятно вызванный присутствием аморфных фаз остаточных В и С, также присутствуют пики кубического Si. Неполное протекание реакций за время выдержки при 1400 °С (1 ч) связано с механизмом твердофазного синтеза. Процесс определяется скоростью диффузии компонентов в твердой фазе и частично переносом паров кремния, что накладывает существенные кинетические ограничения по сравнению с транспортом через расплав Si.

С увеличением концентрации кремния на 2 и 5 % возрастает интенсивность пиков кубического Si в рентгеновских спектрах порошков, синтезированных при 1400 °С. В спектрах порошков, синтезированных при 1550 и 1650 °С, т. е. в присутствии жидкой фазы, пики Si не обнаружены. Интенсивность фона значительно меньше, чем в спектрах аналогичных составов, синтезированных при 1400 °С, что свидетельствует об отсутствии фиксируемых рентгенографически количеств аморфных фаз. Интенсивность фона снижается с ростом концентрации кремния в исходных составах, что может указывать на более полное расходование бора в процессе синтеза в составах с 2 и 5 %-ным избытком Si. При этом можно отметить, что фазовый состав, ширина и интенсивность пиков всех фаз, интенсивность фона при повышении температуры синтеза от 1550 до 1650 °С практически не изменяются, т. е. полнота синтеза достигается уже при 1550 °С.

На рис. 3 представлены снимки синтезированных смесей, полученные с помощью РЭМ. Морфологически синтезированные при 1550 и 1650 °С порошки представлены полидисперсными частицами. На относительно крупных частицах заметна выраженная огранка, большинство мелких частиц имеет неправильную форму. Наблюдаются агломераты, по данным точечного микрорентгеноспектрального анализа представленные элементами В, С, Si в соотношении, близком к заданному, что свидетельствует об отсутствии флуктуаций состава.

Порошки, синтезированные при 1400 °С, характеризуются меньшим количеством крупных частиц; огранка последних выражена в меньшей степени. В некоторых агломератах при микрорентгеноспектральном анализе фиксируется существенное отклонение от заданного состава. Например, в составе BS80 наблюдаются агломераты с содержанием бора до 92 мас. %. Это, вероятно, обусловлено недостаточной степенью гомогенизации шихты и связанным с этим кинетическим ограничением массопереноса в твердой фазе (ниже температуры плавления Si).

Влияние на дисперсность синтезированных порошков двух факторов — дис-

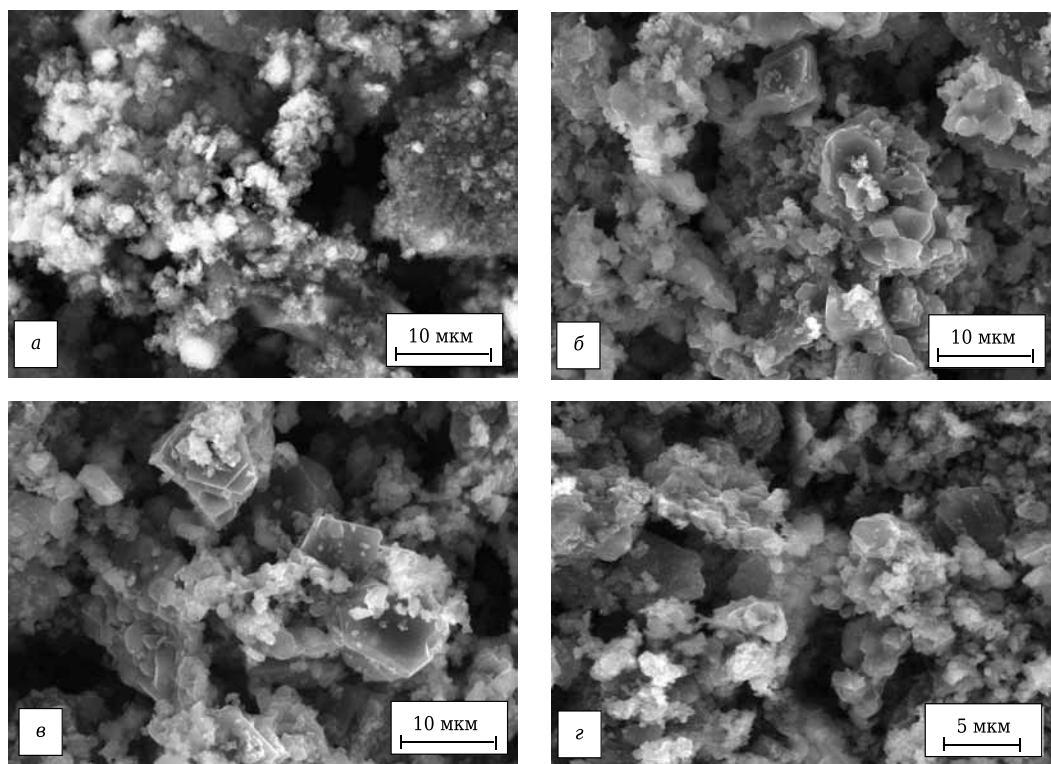


Рис. 3. Микрофотографии порошков состава BS80-5, синтезированных при температуре изотермической выдержки, °C: а — 1400; б — 1550; в — 1650; г — 1550, исходные компоненты предварительно измельчали в течение 60 ч

персности исходных компонентов и температуры изотермической выдержки прослеживается достаточно отчетливо (рис. 4).

Кривые распределения частиц по размерам свидетельствуют о росте среднего эквивалентного диаметра (табл. 2) с повышением температуры синтеза. При этом распределение частиц в смесях, синтезированных при 1550 и 1650 °C, описывается кривыми со слабо выраженной бимодальностью, что свидетельствует о начале аномального роста крупных частиц при данных температурах. Распределение частиц в смесях, синтезированных при 1400 °C, близко к нормальному. Смесь, синтезированная при 1550 °C из предварительно измельченных в течение 60 ч компонентов, также демонстрирует одномодальное распределение, близкое к нормальному. Причем средний эквивалентный диаметр частиц составляет $d_{50} = 3,5$ мкм. Суммарное объемное содержание частиц в нанодиапазоне (< 100 нм) в данной смеси составляет 0,7 об. %, а частиц в субмикронном диапазоне (< 1 мкм) — 12 об. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместным элементарным синтезом «из одного источника» получены гетерофазные порошки в системе SiC–B₄C с молярной концентрацией карбида бора 80, 57 и 30 %.

Установлено, что при температуре изотермической выдержки 1400 °C химическое взаимодей-

Таблица 2. Дисперсность синтезированных порошков состава BS80-5

Состав	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$d_{50}, \text{мкм}$	$d_{10}, \text{мкм}$	$d_{90}, \text{мкм}$
BS80-5	1400	9	3,8	21,1
	1550	18	5,4	32,0
	1650	24	5,7	38,3
BS80-5, 60 ч	1400	1,4	0,7	4,9
	1550	3,5	0,9	8,4
	1650	4,2	1,1	10,1

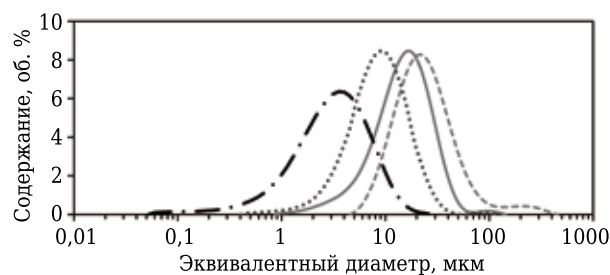


Рис. 4. Объемное распределение частиц синтезированных смесей состава BS80-5 по размерам, температура, °C: — — 1550; — 1400; ---- — 1650; - · - — 1550 (60 ч)

ствие между исходными компонентами протекает не до конца, наблюдаются агломераты, состоящие из порошков исходных компонентов. Это, вероятно, связано с недостаточной гомогенизацией шихты и кинетическим ограничением массопереноса. При повышении температуры синтеза до 1550 и

1650 °C присутствие исходных компонентов в продуктах синтеза не зафиксировано.

Анализ дисперсности и морфологии синтезированных порошков свидетельствует о формировании крупных агломератов и рекристаллизационном росте зерен карбидов при 1650 °C. В меньшей степени тот же эффект наблюдается при температуре синтеза 1550 °C.

Порошки, синтезированные при 1550 °C из исходных компонентов с 5 %-ным избытком кремния, подвергнутых предварительному вибрационному

помолу в течение 60 ч, характеризуются одномодальным распределением частиц по размерам и $d_{50} = 3,5$ мкм с объемной концентрацией субмикронных частиц 12 %. Порошки содержат только целевые фазы SiC и B_4C , что позволяет применять их при создании композиционных керамических материалов на основе системы SiC- B_4C .

* * *

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00501А.

Библиографический список

1. **Tkachenko, Y. G.** Structure and properties of B_4C -SiC composites / Y. G. Tkachenko, V. F. Britun, E. V. Prilutskii [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2005. — Т. 44, № 3/4. — С. 196–201.
2. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // Advances in Applied Ceramics. — 2012. — Т. 111, №. 5/6. — С. 301–310.
3. **Thuault, A.** Processing of reaction-bonded B_4C -SiC composites in a single-mode microwave cavity / A. Thuault, S. Marinel, E. Savary [et al.] // Ceramics International. — 2013. — Т. 39, №. 2. — С. 1215–1219.
4. **Jannotti, P.** Raman spectroscopic characterization of the core-rim structure in reaction bonded boron carbide ceramics / P. Jannotti, G. Subhash, J. Q. Zheng [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Т. 106, № 4. — С. 041903-01–041903-05.
5. **Голубева, Н. А.** Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 43–47.
6. **Golubeva, N. A.** Study of Reaction-Bonded Boron Carbide Properties / N. A. Golubeva, L. A. Plyasunkova, I. Yu. Kelina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Т. 55. — №. 5. — С. 414–418.
7. **Овсиенко, А. И.** Реакционно-спеченный карбид бора: структура, свойства и перспективы применения в качестве броневой керамики / Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов : сборник трудов научного семинара / А. И. Овсиенко, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян [и др.]. — СПб., 2015. — С. 84–93.
8. **Андреевский, Р. А.** Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства / Р. А. Андреевский // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 9. — С. 889–900.
9. **Андреевский, Р. А.** Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андреевский // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, №. 6. — С. 549–559.
10. **Akashi, T.** Characterization of directionally solidified B_4C -TiB₂ and B_4C -SiC eutectic composites prepared by floating-zone method / T. Akashi, I. Gunjishima, T. Goto // Key Engineering Materials. — 2003. — Т. 247. — С. 209–212.
11. **Zakaryan, D. A.** Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the B_4C -TiB₂, TiB₂-SiC, and B_4C -SiC systems / D. A. Zakaryan, V. V. Kartuzov, A. V. Khachatryan // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2009. — Т. 48, №. 9/10. — С. 588–594.
12. **Secrist, D. R.** Phase equilibria in the system boron carbide-silicon carbide / D. R. Secrist // J. Amer. Ceram. Soc. — 1964. — Vol. 47, №. 3. — P. 127–130.
13. **Gugel, E.** Investigations of ternary system boron-carbon-silicon / E. Gugel // Solid State Chemistry, NBS Special Publication / E. Gugel [et al.] ; ed. by R. S. Roth. — Washington : D.C., 1972. — 505 с.
14. **Орданьян, С. С.** О строении системы SiC- B_4C -LaB₆ / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 6. — С. 2–5.
15. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — С. 108–128.
16. **Seifert, H. J.** Phase equilibria in the Si-B-C-N system / H. J. Seifert, F. Aldinger // High Performance Non-Oxide Ceramics I. — Berlin – Heidelberg : Springer, 2002. — 58 p.
17. **Kwon Y. S.** Volume changes of binary mixtures during solid state sintering / Y. S. Kwon [et al.] // Powder metallurgy. — 2002. — Vol. 45, №. 3. — P. 261–265.
18. **Panek, Z.** The synthesis of SiC- B_4C ceramics by combustion during hot-pressing / Z. Panek // J. Eur. Ceram. Soc. — 1993. — № 11. — P. 231–236.
19. **Zhidkova, T. V.** Joint synthesis of heterogeneous powders in the B_4C -SiC-TiB₂ system / T. V. Zhidkova [et al.] // Book of abstracts of the 14th International conference of European Ceramic Society, 21–25 June 2015. — Toledo (Spain). — 2015. — ID : 01800. ■

Получено 29.02.16

© Д. Д. Несмелов, Е. А. Власова,
С. С. Орданьян, 2016 г.