

Т. В. Коцарь (✉), Д. П. Данилович, д. т. н. С. С. Орданьян,
К. Т. Н. С. В. Вихман

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

УДК 666.3:546.271:171]:54.057

СОВМЕСТНЫЙ КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $B_4C-SiC-TiB_2$

Проведено совместное восстановление углеродом в виде сажи смеси порошков борной кислоты, диоксида кремния и диоксида титана для получения фаз в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ в эвтектическом соотношении. Совместный синтез был осуществлен при 1600 °С в вакууме. В продуктах синтеза зафиксировано присутствие только планируемых фаз. Синтезированные порошки представлены кристаллами карбида бора размерами менее 1 мкм и наночастицами.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, диборид титана, тугоплавкие соединения, керамика, композит, совместный синтез, карботермическое восстановление.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида бора является перспективной для применения во многих отраслях промышленности [1–3] вследствие сочетания высокой твердости и малой плотности ($\rho \approx 2,52 \text{ г/см}^3$) [3–6]. Известно, что композиционные или гетерофазные материалы имеют ряд преимуществ перед однофазными, заключающихся, например, в возможности регулирования параметров структуры, возможности подавления роста размера частиц одного компонента в процессе спекания в присутствии частиц другой фазы, введенной в композицию обоснованно. Экранирующая роль введенных компонентов усиливается по мере роста их числа ($n \geq 2$) [7], а главное, в возможности улучшать и регулировать требуемые свойства материала при сочетании свойств компонентов, входящих в состав композита.

Большой интерес для изучения представляет такая эвтектическая [3, 8] система, как $B_4C-SiC-TiB_2$. Естественным условием при проектировании композита является термодинамическая совместимость выбранных компонентов планируемой керамической композиции, что, как показано в статье [8], соблюдается для изучаемой системы. Введение диборида титана в состав композита на основе карбида бора влечет за собой улучшение трещиностойкости и износостойкости материала [9–12], а карбида кремния — повышение его стойкости против окисления [13].

При разработке материала следует учитывать влияние на физико-механические свойства спеченных материалов не только их остаточной пористости, но и микроструктуры и размера зерен [14, 15]. Сообщается [15], что порошки карбида бора с размерами частиц более 8 мкм спечь методом свободного спекания (без приложения давления) затруднительно; в данном случае предпочтительно использование исходных порошков с размерами частиц до 2 мкм.

На сегодняшний день бескислородные керамические композиты в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ и в соответствующих бинарных системах изготавливают преимущественно из смесей микропорошков индивидуальных соединений [9, 10, 16–18], однако даже измельчение в высокоэнергетических помольных агрегатах не обеспечивает требуемую дисперсность смесей ($< 1 \text{ мкм}$). Использование ультрадисперсных порошков сопряжено с рядом технологических осложнений, одним из которых является неоднородность распределения наночастиц при перемешивании компонентов в результате агломерации одноименных частиц [19].

Известны также примеры получения спеченной керамики в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ через *in situ* синтез одного из компонентов — диборида титана [20, 21] или двух — диборида титана и карбида кремния [22]. Сообщается [23] об успешном проведении совместного синтеза из элементов (B, C, Si) для получения смесей в системе B_4C-SiC при условии введения в исходную шихту 5 мас. % избытка кремния (сверх 100 %). Совместный синтез порошков всех трех компонентов в смеси $B_4C-SiC-TiB_2$ ранее изучен не был.

Предполагается, что совместно синтезированная смесь компонентов в системе $B_4C-SiC-$

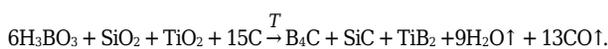


Т. В. Коцарь
E-mail: asid-92@mail.ru

TiB₂ будет иметь преимущества перед смесями индивидуально синтезированных карбида бора, карбида кремния и диборида титана за счет насыщенных друг относительно друга компонентов, что позволит снизить негативный эффект диффузионной пористости в спеченной композиционной керамике. В настоящей работе изучен процесс совместного получения смесей субмикро- и нанопорошков карбида бора, карбида кремния и диборида титана в одну стадию методом карботермического восстановления — их совместным синтезом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были взяты порошки H₃BO₃, SiO₂, TiO₂ и предварительно прокаленная углеродная сажа марки П-803 (см. таблицу) из расчета получения совместно синтезированных компонентов в эвтектическом (согласно [3]) соотношении (мол. %): 51,2 B₄C, 40,7 SiC и 8,1 TiB₂, в соответствии с суммарной реакцией (представлена для эквимольного состава):



Для подготовки шихты к синтезу исходные компоненты совместно смешивали и измельчали карбидкремниевыми мелющими телами в среде изопропилового спирта в атриторе в карбидкремниевом стакане с карбидкремниевым билем в течение 2 ч. Измельченные и гомогенизированные смеси сушили в вакуумном термощкафу при 70 °С, а затем протирали через сито с сеткой № 0063. Микроструктура молотых порошков показана на рис. 1. Видно, что выбранного периода времени помола достаточно лишь для смешения исходных компонентов и измельчения борной кислоты. Для измельчения агломератов диоксида кремния и частиц диоксида титана требуется более длительный режим помола.

Для изучения особенностей поведения исходной шихты при нагревании навеску порошковой смеси формовали в виде таблетки, которую помещали в корундовый тигель, устанавливали в прибор комплексного термического анализа STA 429 CD (Netzsch) и нагревали в потоке аргона со скоростью 20 °С/мин до 1600 °С, затем выдерживали образец в изотермических условиях в течение 30 мин и охлаждали. При нагреве ре-

гистрировали данные термогравиметрии (ТГ) и эффекты дифференциального термического анализа (ДТА).

Для установления основных параметров совместного синтеза и особенностей, связанных с очередностью образования компонентов системы B₄C–SiC–TiB₂ при нагреве, проводили ряд экспериментов по синтезу смесей в вакууме в диапазоне 1200–1600 °С с выдержкой в течение 5 мин и при 1600 °С с выдержкой в течение 1 ч. Подъем температуры в вакуумной печи сопротивления СШВЛ с вольфрамовыми нагревателями осуществляли со скоростью 300–400 °С/ч. Методом рентгенофазового анализа (РФА) изучали фазовый состав совместно синтезированных смесей. Съемку проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (U = 20 кВ, I = 30 мА) при Cu K_α-излучении с Ni-фильтром. Скорость съемки 4 град/мин, шаг сканирования 2θ = 0,02 град. Идентификацию соединений при фазовом анализе проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match. Распределение по размерам частиц смесей, полученных в ходе окончательной термообработки (при 1600 °С), определяли методом лазерной дифракции на установке «Mastersizer 3000» (Malvern) с предварительным деагломерированием частиц ультразвуковой обработкой в среде изопропилового спирта в течение 3 мин. С использованием растрового электронного микроскопа «Supra 55 VP» (Carl Zeiss) изучали микроструктуру, морфологию и дисперсность полностью синтезированных объектов.

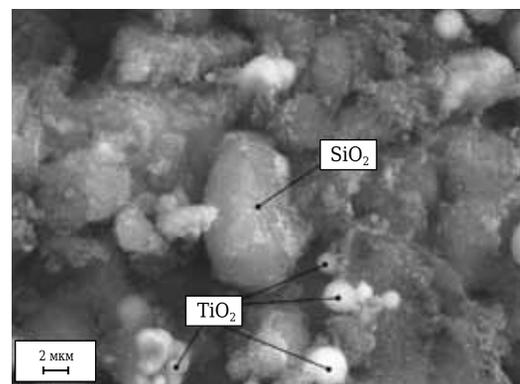


Рис. 1. РЭМ-изображение измельченных смесей H₃BO₃ + SiO₂ + TiO₂ + С

Характеристики исходных веществ

Материал	Квалификация	Средний размер неагломерированных частиц, мкм	Максимальный размер агломератов, мкм	Производитель
SiO ₂	Ч. д. а	0,15	18	«НеваРеактив», Санкт-Петербург
H ₃ BO ₃	Ч. д. а.	500	800	«Вектон», Санкт-Петербург
TiO ₂	Ос.ч.	2	6	«ПРОМХИМПЕРМЬ», г. Пермь
С	–	0,1	0,6	«Ивановский техуглерод и резина», Ивановская обл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны данные термического анализа смеси $H_3BO_3 + SiO_2 + TiO_2 + C$. Начало взаимодействия по потере массы в реакционной смеси было зафиксировано при 1140 °C на кривых ТГ и ДТГ (см. рис. 2, а). Согласно результатам комплексного термического анализа в интервале 1200–1600 °C, совместный синтез V_4C , SiC и TiB_2 проходит в две стадии. Первая стадия (в интервале 1200–1520 °C с максимумом скорости реакции при ~1470 °C) характеризуется эндотермическим эффектом, соответствующим интенсивному выделению газообразных продуктов. Вторая стадия представлена экзотермическим эффектом в интервале 1520–1600 °C. Выдержки образца при температуре 1590 °C в течение 10–20 мин достаточно для полного завершения взаимодействия компонентов: потери

массы при дальнейшей выдержке незначительны (см. рис. 2, б).

Согласно данным РФА (рис. 3) начало взаимодействия исходных компонентов отмечается при 1200–1300 °C. Первым из планируемых продуктов реакции фиксируется фаза TiB_2 (~1300 °C), а при более высоких температурах синтеза — образование SiC и V_4C , что согласуется с литературными данными по стандартным энтальпиям образования этих соединений [24]: энтальпия образования TiB_2 в исследованном интервале температур синтеза почти в 5 раз выше энтальпии образования V_4C и в среднем в 3,0–4,5 раза выше энтальпии образования SiC. Порядок появления фаз TiB_2 и SiC также согласуется с данными, представленными в статье [22], когда синтез TiB_2 проводили карбоборотермическим восстановлением диоксида титана, а синтез SiC — из элементов.

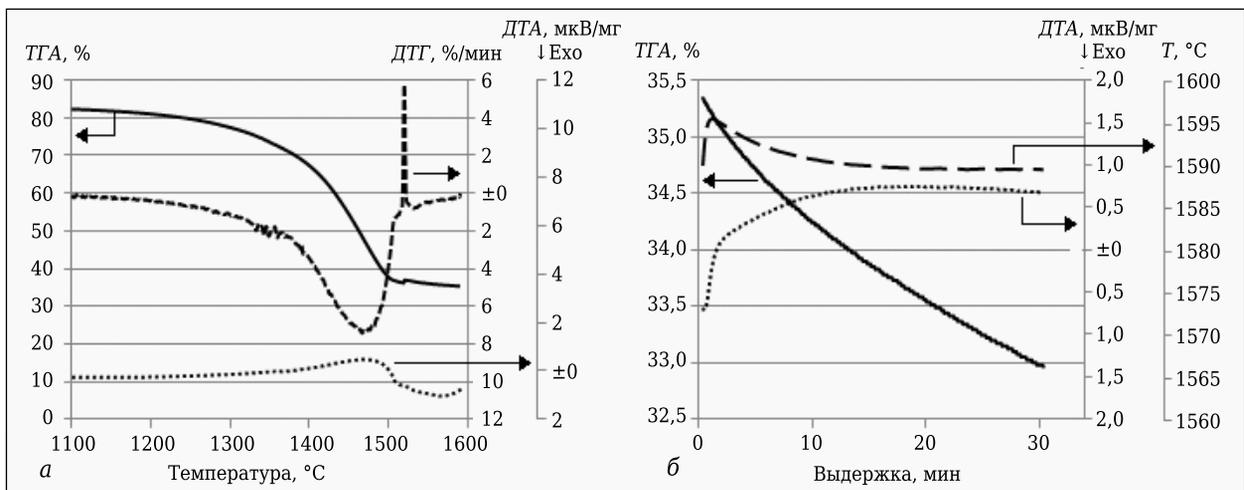


Рис. 2. Данные термического анализа исходной шихты в системе $H_3BO_3-SiO_2-TiO_2-C$

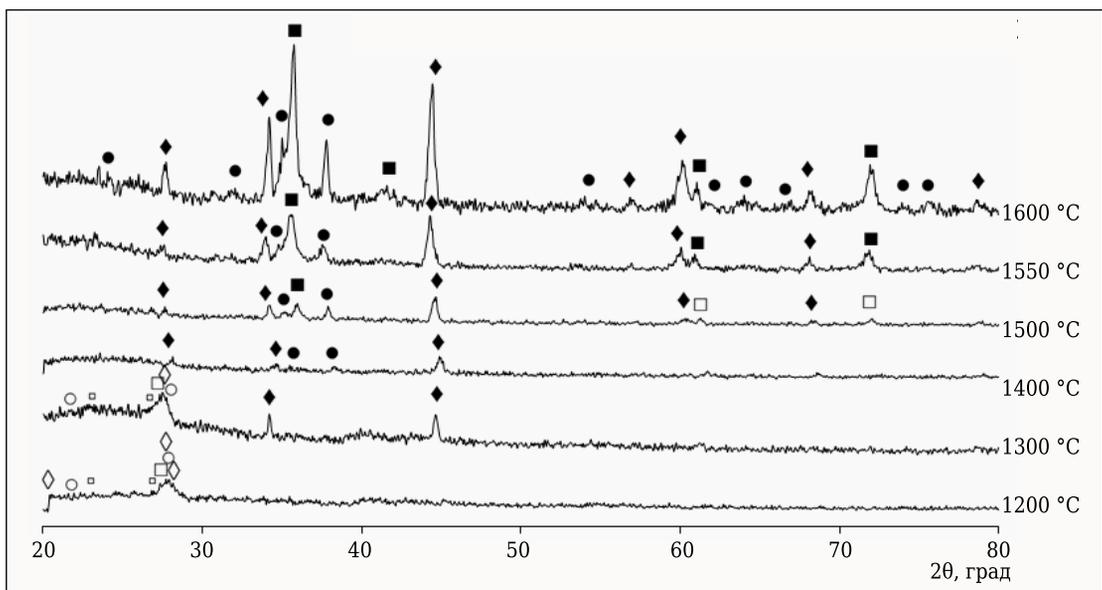


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, синтезированных в диапазоне 1200–1600 °C: \blacklozenge — TiB_2 ; \blacksquare — SiC; \bullet — V_4C ; \diamond — TiO_2 ; \square — SiO_2 ; \circ — B_2O_3 ; \square — C

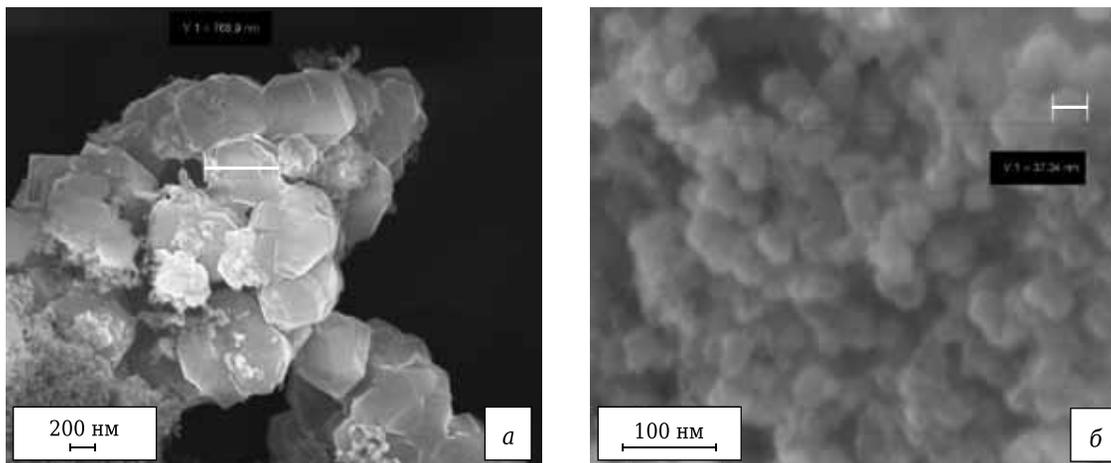


Рис. 4. РЭМ-изображение структур образцов, синтезированных при 1600 °С с выдержкой 5 мин

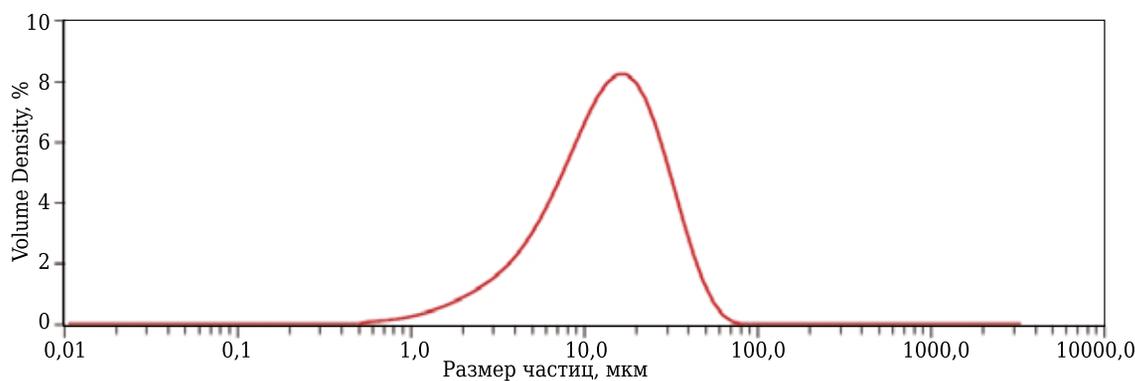


Рис. 5. Кривая распределения по размерам частиц синтезированного при 1600 °С (5 мин) порошка $B_4C-SiC-TiB_2$ эвтектического состава; $D_v(10) = 4,09$ мкм, $D_v(50) = 4,09$ мкм, $D_v(90) = 4,09$ мкм, где $D_v(x)$ — размер объемной доли частиц x (%), мкм; коэффициент преломления — $R_i(SiC) = 2,64$

Установленная в работе температура синтеза порошков в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ составила 1600 °С, что ниже принятых температур карботермического синтеза индивидуальных соединений — B_4C , SiC и TiB_2 . В пределах чувствительности рентгеновского дифрактометра в продуктах синтеза были обнаружены только искомые фазы. Присутствие в составе композита таких распространенных побочных фаз, как углерод и кремний [5, 25], и других, как, например, гексагональная модификация нитрида бора [20], негативно сказалось бы на его механических характеристиках после спекания.

По данным РЭМ микроструктура полностью синтезированных образцов-порошков представлена частицами двух типов (рис. 4): крупными сростками многогранных кристаллов, предположительно являющихся карбидом бора, с размерами отдельных кристаллов до 1 мкм (см. рис. 4, а) и мелкими частицами нанодиапазона ($d_{cp} \sim 40$ нм) (см. рис. 4, б). На рис. 5 показана кривая распределения по размерам частиц полностью синтезированной смеси. Средний размер частиц порошков составил приблизительно 14 мкм. При подготовке порошков синтезированных мате-

риалов для анализа дисперсности методом лазерной дифракции не удалось подобрать режимы для полного разрушения агломератов субмикронных и наноразмерных частиц (см. рис. 4, а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный синтез фаз в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ проводили методом карботермического восстановления смеси порошков борной кислоты, диоксида кремния и диоксида титана сажей в вакууме. Установленная температура процесса составляет 1600 °С. В продуктах синтеза отсутствуют побочные фазы. Синтезированные порошки представлены сростками кристаллов карбида бора размерами менее 1 мкм и наночастицами средним диаметром 40 нм.

Оптимизация процесса синтеза смеси фаз в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ планируется в дальнейшем на тех же объектах, но переведенных в стеклообразное состояние, что позволит организовать гомогенизацию оксидов на молекулярном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 10.2525.2014/К).

Библиографический список

1. **Орданьян, С. С.** Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Кораблёв // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.
- Ordan'yan, S. S.** Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rumyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111.
2. **Jung, C.-H.** Preparation of carbon-free B₄C powder from B₂O₃ oxide by carbothermal reduction process / C.-H. Jung, M.-J. Lee, C.-J. Kim // Mater. Lett. — 2004. — Vol. 58. — P. 609–614.
3. **Li, W.-J.** Preparation of directionally solidified B₄C–TiB₂–SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties / W.-J. Li, R. Tu, T. Goto // Mater. Trans. JIM. — 2005. — Vol. 46, № 9. — P. 2067–2072.
4. **Suri, A. K.** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, J. Subrahmanyam, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy // Int. Mater. Review. — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40.
5. **Patel, M.** Processing and characterization of B₄C–SiC–Si–TiB₂ composites / M. Patel, J. Subrahmanyam, V. V. B. Prasad, R. Goyal // Mater. Sci. Eng., A. — 2010. — № 527. — P. 4109–4112.
6. **Heian, E. M.** Synthesis of dense, high-defect-concentration B₄C through mechanical activation and field-assisted combustion / E. M. Heian, S. K. Khalsa, J. W. Lee [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 5. — P. 779–783.
7. **Ordanyan, S. S.** Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov [et al.] // Adv. Sci. Technol. — 2014. — Vol. 89. — P. 47–56.
8. **Удалов, Ю. П.** Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе B₄C–SiC–TiB₂ / Ю. П. Удалов, Е. Е. Валова, С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1995. — № 8. — С. 2, 3.
- Udalov, Yu. P.** Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the B₄C–SiC–TiB₂ system / Yu. P. Udalov, E. E. Valova, S. S. Ordan'yan // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 7/8. — P. 233, 234.
9. **Zorzi, J. E.** Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives / J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59. — P. 2932–2935.
10. **Соколов, А. Н.** Спекание высокобористых соединений в условиях высоких давления и температуры / А. Н. Соколов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — № 12. — С. 259–265.
11. **Ивженко, В. В.** Получение композитов B₄C–TiB₂ с повышенной вязкостью разрушения / В. В. Ивженко [и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. — № 13. — С. 235–239.
12. **Gunjishima, I.** Characterization of directionally solidified B₄C–TiB₂ composites prepared by a floating zone method / I. Gunjishima, T. Akashi, T. Goto // Mater. Trans., JIM. — 2002. — Vol. 43, № 4. — P. 712–720.
13. **Kobayashi, K.** Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C–SiC powders / K. Kobayashi, K. Maeda, Y. Uchiyama // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 4. — P. 397–403.
14. **Wang, Y.** Effect of TiB₂ content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB₂/B₄C composites / Y. Wang, H. Peng, F. Ye, Y. Zhou // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2011. — Vol. 21. — P. 369–373.
15. **Thévenot, F.** Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties / F. Thévenot // J. Nucl. Mater. — 1988. — Vol. 152. — P. 154–162.
16. **Grigor'ev, O. N.** Synthesis and properties of ceramics in the SiC–B₄C–MeB₂ system / O. N. Grigor'ev, G. A. Gogotsi, Yu. G. Gogotsi [et al.] // Powder Metall. Metal Ceram. — 2000. — Vol. 39, № 5/6. — P. 239–250.
17. **Пат. 2396232 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/56, С 04 В 35/573, F 41 Н 5/00.** Керамический материал на основе карбида бора и способ его получения / Румянцев В. И., Кораблев Д. В., Фищев В. Н., Орданьян С. С. ; заявитель и патентообладатель ООО «Вириал». — № 2009114561/03 ; заявл. 10.04.09 ; опубл. 10.08.10.
18. **Buyuk, B.** An investigation on gamma attenuation behavior of titanium diboride reinforced boron carbide-silicon carbide composites / B. Buyuk, A. B. Tugrul // Rad. Phys. Chem. — 2014. — Vol. 97. — P. 354–359.
19. **To, D.** Deagglomeration of nanoparticle aggregates via rapid expansion of supercritical or high-pressure suspensions / D. To, R. Dave, X. Yin, S. Sundarsan // AIChE J. — 2009. — Vol. 5, № 11. — P. 2807–2826.
20. **Li, A.** Microstructure and properties of (SiC, TiB₂)/B₄C composites by reaction hot pressing / A. Li, Y. Zhen, Q. Yin [et al.] // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32. — P. 849–856.
21. **Han, J.-H.** Reaction synthesis and mechanical properties of B₄C-based ceramic composites / J.-H. Han, S.-W. Park, Y.-D. Kim // Mater. Sci. Forum. — 2007. — Vols. 534–536. — P. 917–920.
22. **Zhu, B. X.** Hot-press sintering densification, microstructure and properties of SiC–TiB₂/B₄C composites / B. X. Zhu, Y. J. Zhen, Q. Yin [et al.] // Key Eng. Mater. — 2014. — Vols. 602/603. — P. 488–493.
23. **Несмелов, Д. Д.** Совместный элементный синтез карбидов бора и кремния / Д. Д. Несмелов, Е. А. Валова, С. С. Орданьян // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 37–41.
24. **Алексеев, А. Г.** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / А. Г. Алексеев, Г. А. Бовкун, А. С. Болгар, А. Л. Борисова ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
25. **Hayun, S.** Synthesis of dense B₄C–SiC–TiB₂ composites / S. Hayun, N. Frage, H. Dilman [et al.] // Ceram. Trans. — 2006. — Vol. 178. — P. 37–44. ■

Получено 17.11.16

© Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович,
С. С. Орданьян, С. В. Вихман, 2017 г.