

К. т. н. С. Н. Перевислов¹ (✉), П. В. Щербак¹, М. В. Томкович²

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.271'261].017:539.218

ВЫСОКОПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Путем пропитки жидким кремнием пористых заготовок ($B_4C + C$) и ($B_4C + C + Si$) получены плотные материалы ($\rho_{отн} = 99,0\%$, $P = 0,9\%$). Силицирование осуществляли путем пропитки образцов через поры жертвенных заготовок состава ($SiC + C$). Метод позволяет снизить растворение зерен карбида бора в расплаве кремния и образование фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$, а следовательно, хрупкость материала и повысить тем самым уровень механических характеристик керамики на основе B_4C .

Ключевые слова: реакционно-спеченный карбид бора (RBBC), силицирование, жертвенные заготовки, карбид кремния, расплав кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора является уникальным материалом, сочетающим низкие плотность ($\rho = 2,51 \text{ г/см}^3$) и ТКЛР ($4,35 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), а также высокую твердость ($H_v = 49 \text{ ГПа}$), что позволяет использовать его в качестве основы конструкционных материалов, применяемых в машиностроении, космической, ядерной и других отраслях, а также при производстве бронематериалов [1]. Плотные материалы на основе карбида бора получают горячим прессованием порошка карбида бора (дисперсностью 0,5–2,0 мкм) с твердыми наноразмерными активаторами (B–C, Al–C, B_4C и др.) в количестве 1–3 об. % [2–4]. Однако несмотря на низкую плотность ($\rho = 2,55 \text{ г/см}^3$) и высокие механические свойства ($\sigma_{изг} = 380 \div 400 \text{ МПа}$, $K_{Ic} = 3,5 \div 3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $HV 33\text{--}35 \text{ ГПа}$ [5]) горячее прессование имеет ряд недостатков, связанных с использованием высокоэнергоемкого оборудования, невозможностью получения изделий сложной геометрической формы без дополнительной механической обработки, необходимостью применения микро- и наноразмерных исходных порошков и высокими температурами процесса горячего прессования ($T = 2100 \div 2150 \text{ }^\circ\text{C}$) [6].

В последние годы широко развивается реакционная пропитка жидким кремнием пористых заготовок на основе карбида бора [7–11],

аналогичная методу реакционного спекания (силицирования) материалов на основе карбида кремния [12–14]. Реакционно-спеченные карбидкремниевые материалы ($SiSiC$) получают пропиткой кремнием пористых заготовок, состоящих из многофракционных порошков карбида кремния и сажи (фракция 1 состоит из порошка размерами 20–50 мкм, фракция 2 — из порошка размерами 3–10 мкм и при необходимости фракция 3 из порошка размерами 0,8–5,0 мкм). Кремний растворяет в своем составе углерод, насыщая расплав до предела растворимости карбида кремния в кремнии, затем кристаллизуется в виде вторичного β -SiC на поверхности первичных зерен карбида кремния [15]. Полученные SiSiC-материалы являются беспористыми и обладают повышенной хрупкостью (из-за значительного содержания свободного кремния в спеченном материале — 10–15 об. %), что заметно снижает уровень основных механических характеристик: $\sigma_{изг} = 320 \div 360 \text{ МПа}$, $K_{Ic} = 3,0 \div 3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $HV 20\text{--}21 \text{ ГПа}$ [12–14].

Аналогичная технология получения реакционно-спеченного карбида бора (RBBC) имеет ряд особенностей. В частности, наблюдается высокая реакционная способность карбида бора в расплаве кремния, приводящая к образованию более хрупкой фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности зерен B_4C [15], что значительно снижает уровень механических свойств (в частности, $HV 22\text{--}24 \text{ ГПа}$) в отличие от высоких значений у горячепрессованных материалов ($HV 33\text{--}35 \text{ ГПа}$) [5]. Традиционный метод получения



С. Н. Перевислов
E-mail: perevislov@mail.ru

RBBC-материалов заключается в пропитке заготовок избыточным количеством кремния, что увеличивает объем растворившихся зерен карбида бора и повышает содержание свободного кремния в спеченном материале, а следовательно, приводит к возрастанию хрупкости керамики.

Цель настоящей работы — изучение новых аспектов получения RBBC-материалов, состоящих в пропитке пористых материалов через каналы жертвенных пористых заготовок, исследование структуры, фазового состава и физических характеристик спеченных материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида бора с $d_{0,5} = 42,0$ мкм ($B_4C_{кр}$) и $d_{0,5} = 2,5$ мкм ($B_4C_{мелк}$), техническую сажу марки К-354 и кремний марки Кр00, измельченный до $d_{0,5} = 1,0$ мкм. Состав материалов приведен в табл. 1. Исходные порошки в необходимом соотношении (табл. 1) смешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч всухую, порошки пластифицировали и гранулировали. Из смесей методом полусухого формования под давлением 100 МПа

Таблица 1. Исходный состав заготовок исследуемых RBBC-материалов

| Номер состава | Содержание материала, мас. %, в составе заготовки | | | |
|---------------|---|---------------|------|----|
| | $B_4C_{кр}$ | $B_4C_{мелк}$ | сажа | Si |
| 1 | 60 | 25 | 15 | — |
| 2 | 56 | 24 | 15 | 5 |
| 3* | 60 | 25 | 15 | — |

* RBBC-материалы, полученные традиционным методом реакционного спекания.

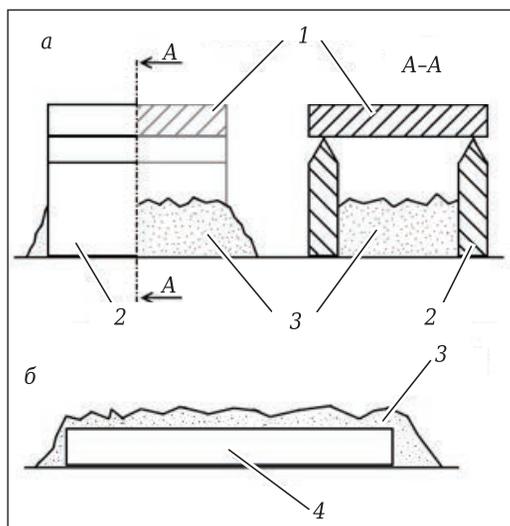


Рис. 1. Схема экспериментального (а) и традиционного (б) метода получения RBBC-материалов при силицировании: 1 — образец состава ($B_4C + C$) или ($B_4C + Si + C$); 2 — жертвенная заготовка; 3 — кремний; 4 — образец состава ($B_4C + C$)

прессовали образцы размерами 50×50×8 мм, которые сушили и подвергали силицированию. Образцы устанавливали на острие жертвенных заготовок (в виде треугольных или 5-гранных призм), между которыми насыпали кремний (крупку). Кремний, впитываясь в жертвенные заготовки из ($SiC + C$), пропитывал их и через поры диффундировал в пористые образцы на основе карбида бора. Схема установки образцов для силицирования показана на рис. 1, а. Такой способ получения материалов на основе карбида бора снижает количество свободного кремния в спеченной керамике, снижает хрупкость и повышает уровень механических свойств, а также уменьшает расходы на пескоструйную обработку. Для сравнения свойств подготовлены образцы (состав 3, см. табл. 1), полученные по традиционной технологии реакционного спекания — прямой пропиткой избыточным количеством кремния пористой заготовки (рис. 1, б).

Показано [15], что для прохождения реакции $Si(ж) + C(тв) \rightarrow SiC(тв)$ в $SiSiC$ -материале при введении в состав 15 мас. % сажи кажущаяся плотность ρ , рассчитанная по формуле

$$\rho = \frac{3,21}{1 + 2,33 \cdot x_c} \tag{1}$$

где x_c — содержание углерода в заготовке, выраженное в массовых долях; 3,21 и 2,33 — плотность соответственно карбида кремния и кремния, составляет 2,37 г/см³ при $\Pi = 25,9$ %. Однако в реальных условиях формованные заготовки имеют $\rho = 2,20 \div 2,22$ г/см³, что соответствует $\Pi = 31,0 \div 31,5$ %. Расхождение в расчетных и практических значениях пористости (при условии конечного беспористого материала) компенсируется высоким содержанием свободного кремния (до 10–15 об. %).

Исходя из значений плотности $SiSiC$, по формуле (1) можно вычислить оптимальную для прохождения процесса силицирования плотность заготовок RBBC при условии возможного прохождения реакции $3B_4C(тв) + Si(ж) \rightarrow SiC(тв) + B_{12}(C, Si, B)_3$:

$$\rho = \frac{2,73}{1 + 2,33 \cdot x_c} \tag{2}$$

$$\rho = \frac{2,76}{1 + 2,33 \cdot x_c} \tag{3}$$

где 2,73 и 2,76 — расчетная плотность исследуемых материалов в соответствии с составами 1 и 2, приведенными в табл. 1.

Исходя из расчета значений плотности по формуле (2) для составов 1 и 3, расчетная плотность заготовок должна составлять 2,02 г/см³, что соответствует $\Pi = 26,0$ %. Полученные в работе заготовки материала состава 1 имели $\rho = 1,90$ г/см³ ($\Pi = 30,4$ %), что при традиционном методе спекания (пропиткой избыточным

количеством кремния) приводит к большому растворению зерен B_4C в жидком кремниевом расплаве и образованию негативной фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$. Дозированное количество кремния, поступающего в заготовку в соответствии с показанным на рис. 1, а методом пропитки, ограничивает образование хрупкой фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$, а следовательно, обеспечивает получение материалов с повышенным уровнем механических свойств по сравнению с RBBC-материалами, изготовленными традиционным методом [7–11].

Аналогичная ситуация прослеживается при расчете плотности и пористости заготовок материала состава 2 по формуле (3): $\rho = 2,04 \text{ г/см}^3$, $P = 25,9 \%$. На практике удается достичь следующих показателей: $\rho = 1,89 \text{ г/см}^3$, $P = 31,5 \%$. Для повышения плотности заготовок необходимо использовать субмикронные фракции порошка B_4C и увеличить давление формования, что может привести к зарождению поперечных трещин, разрушающих материал.

Спекание образцов проводили в вакуумной печи при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Излишек кремния на поверхности образцов состава 3 удаляли пескоструйной обработкой. Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Относительную плотность вычисляли, исходя из теоретической плотности. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке Rigaku Smartlab 3. Модуль упругости определяли динамическим методом на установке ЗВУК-230, измеряя резонансную частоту продольных колебаний. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200 и на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) Quanta 200. Исследовательское оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При спекании SiSiC-материалов кремний, впитываясь в пористую заготовку, растворяет углерод, насыщая расплав до предела растворимости карбида кремния в кремнии, затем на поверхности первичных зерен (SiC^I) кристаллизуется фаза вторичного карбида кремния (SiC^{II}) кубической модификации (β -SiC) [16–18]. RBBC-материал, спеченный по традиционной технологии реакционного спекания, характеризуется присутствием зерен B_4C , фазы SiC^{II} , частично растворенной в кремнии, и фазы твердого раствора кремния в карбиде бора $B_{12}(C, Si, B)_3$, кристаллизующейся на зернах карбида бора плотными кольцеобразными слоями. Подобная структура материала имеет название «ядро – оболочка» [19–22]. Роль «ядра» выполняют зерна исходного карбида бора, а «оболочки» — фаза твердого раствора кремния в карбиде бора,

соединенная между собой в 3-мерную матрицу. Плотная фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ препятствует движению кремния вглубь пористой заготовки, поэтому RBBC-материалы, спеченные по традиционной технологии, характеризуются повышенной пористостью. Для увеличения контакта кремния с частицами углерода в материал состава 2 (см. табл. 1) вводили 5 мас. % порошка кремния ($d_{0,5} = 1,0 \text{ мкм}$).

Результаты РФА образца состава 3 (рис. 2, 3) подтверждают присутствие в материале фаз Si, $B_{12}(C, Si, B)_3$, β -SiC и небольшого количества карбида бора, как показано ранее [7–11]. Большая интенсивность пиков кремния свидетельствует о его высоком содержании в спеченном материале. В материале состава 1 зафиксировано меньшее содержание кремния (интенсивность пиков Si меньше). Благодаря дозированному (оптимальному) количеству поступающего в заготовку кремния содержание фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ меньше (рис. 2, 1). Кремний легко впитывается в пористую заготовку, частично растворяя зерна B_4C и образуя на их поверхности тонкие (в отличие от материала состава 3) слои фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$. Основная часть поступившего в заготовку кремния растворяет углерод или частично карбид бора с образованием фазы β -SiC (интенсивность пиков β -SiC более высокая, чем у материала состава 3). Вероятнее всего, в материале состава 1 зерна B_4C растворяются меньше, чем в RBBC, спеченном по традиционной технологии (состав 3). Благодаря дозированной пропитке жидкий кремний растворяет поверхностные слои зерен карбида бора, насыщая расплав углеродом с образованием вторичного β -SiC. В материале состава 3 происходит более глубокое растворение зерен карбида бора в верхних слоях заготовок образцов, что затрудняет полное (объемное) смачивание кремниевым расплавом

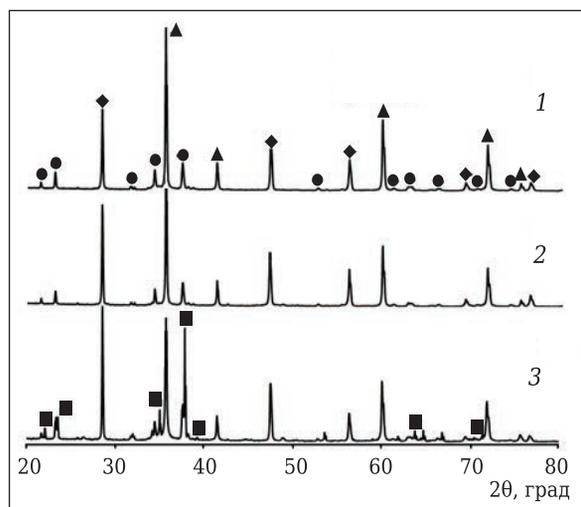


Рис. 2. Рентгенограммы материала составов 1–3 (см. табл. 1): ● — $B_{12}(C, Si, B)_3$; ◆ — Si; ▲ — β -SiC; ■ — B_4C

Таблица 2. Свойства спеченной керамики на основе карбида бора

| Номер состава | Плотность ($\rho \pm 0,02$), г/см ³ | Относительная плотность ($\rho_{отн} \pm 0,1$), % | Пористость ($\Pi \pm 0,1$), об. % | Размер зерен B_4C ($d_{0,5}$), мкм |
|---------------|--|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 2,70 | 99,0 | 0,9 | 39,5 |
| 2 | 2,72 | 98,7 | 1,2 | 31,8 |
| 3 | 2,55 | 93,5 | 6,4 | 22,3 |

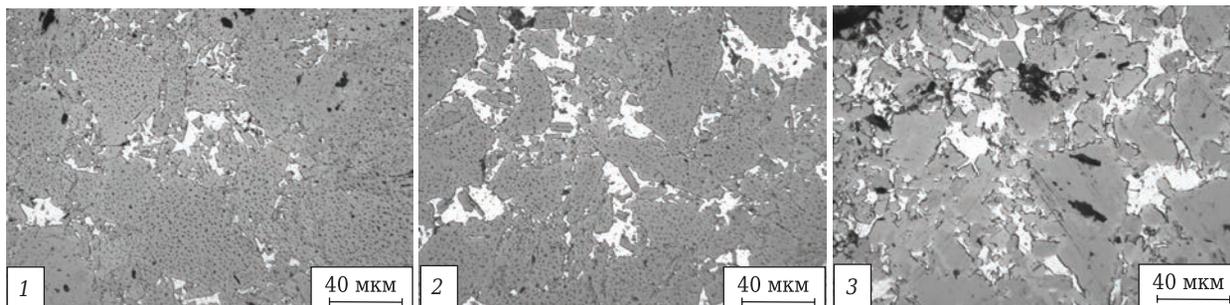


Рис. 3. Микроструктура материала составов 1–3: серое — зерна карбида бора с поверхностным слоем твердого раствора кремния в B_4C ; белое — кремний и вторичный карбид кремния

и, соответственно, достижение высокой плотности (близкой к теоретической). При введении в исходный материал 5 мас. % Si (состав 2) в спеченном образце присутствуют также Si и β -SiC (рис. 2, 2). Интенсивность пиков, соответствующих фазе $B_{12}(C, Si, B)_3$, снижается, а пиков, соответствующих фазе вторичного карбида кремния, — повышается.

Плотность полученных материалов (составы 1 и 2) выше плотности RBBC, спеченного по традиционной технологии реакционного спекания (табл. 2). Образец жертвенного материала (5-гранная призма состава SiC + C) силицируется до $\rho = 99,4 \div 99,6$ %. Из-за плохой пропитки пористых заготовок кремниевым расплавом образцы состава 3 не достигают высокой плотности.

На рис. 3 показана микроструктура RBBC-материалов. Микроструктура материала состава 1 характеризуется наличием крупных зерен карбида бора, $d_{0,5} = 39,5$ мкм (см. табл. 2), что даже при наличии поверхностного слоя (фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$) доказывает малое растворение зерен B_4C в кремниевом расплаве (см. рис. 3, 1). Введение дополнительного Si в состав материала повышает растворимость зерен B_4C ($d_{0,5} = 31,8$ мкм) с образованием фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ (см. рис. 3, 2). Наибольшее растворение зерен характерно для материала состава 3 ($d_{0,5} = 22,3$ мкм). В зонах слабого контакта расплава кремния с зернами B_4C наблюдается пористость (см. рис. 3, 3). На поверхности зерен B_4C без доступа кремния фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ не образуется, а следовательно, РФА материалов с высокой пористостью (состав 3) фиксирует присутствие B_4C (см. рис. 2, 3). Полученная СЭМ-фотография микроструктуры RBBC (рис. 4) демонстрирует присутствие в материале фаз B_4C , $B_{12}(C, Si, B)_3$, SiC^{II} (β -SiC), Si, а также пор, подтверждая выво-

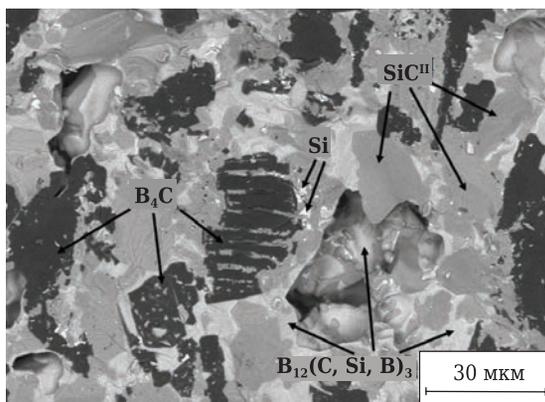


Рис. 4. Микроструктура материала состава 3

ды, сделанные при анализе микроструктуры на оптическом микроскопе (см. рис. 3).

Применяемый в работе метод пропитки пористых заготовок расплавом кремния через поры жертвенных образцов позволяет получить высокоплотные ($\rho_{отн} = 99,0$ %) материалы на основе карбида бора, которые, предположительно, будут обладать повышенным уровнем механических характеристик по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии пропитки избыточным количеством кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. За счет пропитки пористых заготовок ($B_4C + C$) и ($B_4C + Si + C$) расплавом кремния через поры жертвенных образцов состава (SiC + C) получены высокоплотные материалы ($\rho_{отн} = 99,0$ %) с низкой пористостью ($\Pi = 0,9$ %).

2. Структура полученных материалов представлена крупными зернами карбида бора, близкими по размеру к исходным, что характеризует

их меньшую растворимость в кремниевом расплаве по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии пропитки избыточным количеством кремния.

3. Предложенный метод спекания позволяет получать керамику на основе карбида бора с пониженным содержанием свободного кремния и

фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$, что упрочняет материал и, как следствие, повышает уровень его механических свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-00863\17.

Библиографический список

1. **Suri, A. K.** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. C. Murthy // *Int. Mater. Rev.* — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40.
2. **Larsson, P.** Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives / P. Larsson, N. Axen, S. Hogmark // *J. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35, № 14. — P. 3433–3440.
3. **Cho, N.** Density- and hardness-optimized pressureless sintered and post-hot isostatic pressed B_4C / N. Cho, Z. Bao, R. F. Speyer // *J. Mater. Res.* — 2005. — Vol. 20, № 8. — P. 2110–2116.
4. **Du, X.** Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide / X. Du, Z. Zhang, Y. Wang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 98, № 5. — P. 1400–1406.
5. **Chae, J. H.** Mechanical properties of B_4C ceramics fabricated by a hot-press sintering / J. H. Chae, J. S. Park, J. P. Ahn, K. H. Kim // *J. Korean Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 46, № 1. — P. 81–85.
6. **Lee, H.** Pressureless sintering of boron carbide / H. Lee, R. F. Speyer // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 86, № 9. — P. 1468–1473.
7. **Zhang, C. P.** Studies on the RBBC ceramics fabricated by reaction bonded SiC / C. P. Zhang, H. Q. Rue, X. Y. Yue, W. Wang // *Rare Metal Mater. Eng.* — 2011. — Vol. 40. — P. 536–539.
8. **Barick, P.** Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D. C. Jana, N. Thiyagarajan // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39, № 1. — P. 763–770.
9. **Zhang, C.** Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide pre-forms by molten silicon / C. Zhang, H. Ru, H. Zong [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 18681–18691.
10. **Голубева, Н. А.** Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 10. — P. 42–46.
11. **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. — Vol. 55, № 5. — P. 414–418.
12. **Li, X.** Reaction-bonded B_4C with high hardness / X. Li, D. Jiang, J. Zhang [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2016. — Vol. 13, № 3. — P. 584–592.
13. **Wang, Y.** The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / Y. Wang, S. Tan, D. Jiang // *Carbon.* — 2004. — Vol. 42, № 8. — P. 1833–1839.
14. **Margiotta, J. C.** Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / J. C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle, C. E. Feeser // *J. Mater. Res.* — 2008. — Vol. 23, № 5. — P. 1237–1248.
15. **Xu, S.** Reaction forming of silicon carbide ceramic using phenolic resin derived porous carbon preform / S. Xu, G. Qiao, D. Li [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29, № 11. — P. 2395–2402.
16. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // *Glass and Ceramics.* — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.
17. **Hayun, S.** The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2009. — Vol. 6, № 4. — P. 492–500.
18. **Mallick, D.** Development of multi-phase B–Si–C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1667–1669.
19. **Wang, Y.-X.** The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y.-X. Wang, Sh.-H. Tan, D.-L. Jiang // *Ceram. Int.* — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 435–439.
20. **Hayun, S.** Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 1007–1014.
21. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // *Adv. Appl. Ceram.* — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — P. 301–310.
22. **Perevislov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevislov // *Glass and Ceramics.* — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 265–268.
23. **Sirota, V.** Microstructural and physical properties of magnesium oxide-doped silicon nitride ceramics / V. Sirota, O. Lukianova, V. Krasilnikov [et al.] // *Results in Physics.* — 2016. — Vol. 6. — P. 82, 83. ■

Получено 09.07.17

© С. Н. Перевислов, П. В. Щербак,
М. В. Томкович, 2018 г.