

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].017:620.186

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Методом реакционной пропитки жидким кремнием пористых заготовок на основе карбида бора, содержащих разное количество углерода (от 0 до 15 мас. %), получены плотные материалы ($\rho = 99,6$ % от теоретической) из исходных порошков B_4C с $d_{0,5}$ 90 и 12,5 мкм. Изучен фазовый состав и исследована микроструктура материала, определено присутствие фазы твердого раствора карбида бора в кремнии.

Ключевые слова: реакционно-связанный карбид бора (RBBC), реакционное спекание, силицирование, вторичный карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Реакционно-связанный карбид бора (RBBC) получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок, состоящих из карбида бора [1–6]. Процесс реакционного связывания может происходить как при наличии свободного углерода в составе заготовки, так и без него, что приводит к различной морфологии вторичных (синтезируемых в процессе спекания) фаз [3]. Вторичный карбид кремния кристаллизуется из кремниевого расплава в виде полигональной формы (при спекании RBBC-материалов, имеющих частицы углерода в составе исходной заготовки) и пластинчатой формы (при пропитке заготовок без свободного углерода). Источником углерода в последнем случае служит карбид бора. Синтезируемый вторичный карбид кремния кубической сингонии (β -SiC) пластинчатой формы выступает в качестве армирующего материала, повышая уровень его механических характеристик [7]. Структура RBBC-материала представлена моделью ядро – оболочка, в которой зерна карбида бора состоят из ядер и поверхностного слоя, представляющего собой твердый раствор карбида бора в кремнии состава $B_{12}(C, Si, B)_3$ [8–10]. Образование фазы твердого раствора объясняется процессами растворения – осаждения, характерными для спекания материалов в присутствии жидкой фазы.

Формирование структуры ядро – оболочка происходит в результате частичного растворения исходных частиц B_4C в расплаве кремния и кристаллизацией на их поверхности слоя твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$. Движущей силой массопереноса через жидкую фазу может быть как процесс растворения малых частиц в расплаве и укрупнение больших за счет образования на поверхности B_4C фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ (механизм оствальдовского созревания) [11–15], так и изменение состава зерен B_4C после осаждения на их поверхности слоя $B_{12}(C, Si, B)_3$. Механизм «оствальдовского созревания» не всегда сопровождается формированием зерен типа ядро – оболочка. Это происходит только в том случае, если состав твердой фазы претерпевает изменение в процессах растворения и последующего осаждения [16–19]. Аналогичный процесс наблюдается при спекании карбида кремния с оксидными активирующими добавками [20, 21] и нитрида кремния с оксидами на основе Al_2O_3 [22–24]. В статье [25] описано формирование на «ядре» зерна B_4C слоистой структуры. Внешний слой образован в результате стехиометрического растворения частиц B_4C в жидкости и осаждения фазы с измененным составом (фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$). Внутренний слой формируется в результате затвердевания поверхностного слоя с меньшей концентрацией жидкого компонента. Содержание кремния во внешнем слое выше, чем во внутреннем.

Цель настоящей работы — изучение фазового состава и изменений микроструктуры RBBC-материалов, содержащих разное количество (0–15 мас. %) углерода.



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

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида бора с $d_{0,5} = 90$ мкм ($B_4C_{кр}$) и $d_{0,5} = 12,5$ мкм ($B_4C_{мелк}$), технической сажи (углерода) марки К-354 и кремния марки Кр00 ($d = 5 \div 8$ мм). Состав материалов приведен в табл. 1. Исходные порошки в необходимом соотношении (см. табл. 1) смешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч всухую, порошки пластифицировали и гранулировали. Из смесей методом полусухого формования под давлением 100 МПа прессовали образцы размерами $50 \times 50 \times 8$ мм, которые сушили и подвергали процессу силицирования. Образцы спекали путем свободной пропитки кремнием в вакуумной печи при 1600°C в течение 10 мин. Излишек кремния на поверхности образцов удаляли пескоструйной обработкой.

Таблица 1. Исходный состав заготовок RBBC-материалов

Номер состава	Содержание материала, мас. %, в составе заготовки			Теоретическая плотность спеченных материалов $\rho_{теор}$, %
	$B_4C_{кр}$	$B_4C_{мелк}$	углерод	
1	100	–	0	2,59
2	95	–	5	2,61
3	90	–	10	2,63
4	85	–	15	2,65
5	–	95	5	2,61

Плотность ρ и пористость P спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, относительную плотность $\rho_{отн}$ вычисляли, исходя из теоретической плотности $\rho_{теор}$, рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке Rigaku Smartlab 3, микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200 и электронном микроскопе Quanta 200 с приставкой EDAX для рентгеноспектрального анализа. Исследовательское оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от реакционно-связанного карбидкремниевый материал, спекающегося практически до беспористого состояния ($P \leq 0,5$ об. %), пористость RBBC-материала зависит от плотности формованных заготовок, дисперсности исходных частиц B_4C , количества углерода в составе исходных материалов, температуры и длительности

спекания образцов. При выбранных дисперсности частиц порошка B_4C и технологическом режиме процесса силицирования RBBC-материалов образцы с разным содержанием углерода спекаются до высокой плотности (табл. 2).

Полностью уплотнить материалы, не содержащие углерод в исходном составе (состав 1), крайне сложно (см. табл. 2). Материалы при силицировании образуют плотные каркасы из фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности исходных частиц B_4C , препятствующие дальнейшему растворению зерен B_4C и смачиванию частиц кремниевым расплавом. До максимальной плотности (см. табл. 2) спекаются RBBC-материалы, содержащие оптимальное количество (15 мас. %) углерода в составе исходной заготовки. При дальнейшем увеличении количества углерода велика вероятность неполного его растворения в кремниевом расплаве с образованием B_4C в процессе силицирования, что существенно снижает уровень механических характеристик RBBC-материала.

Пористые заготовки, не содержащие углерода, формуется до $\rho_3 = 1,51$ г/см³ (см. табл. 2), что соответствует $P = 40$ об. %. Микроструктура RBBC-материалов (рис. 1) демонстрирует снижение пористости образцов при введении углерода в состав материалов. Высокая пористость исходных заготовок при силицировании приводит к заполнению пространств между частицами B_4C вторичным карбидом кремния (β -SiC), частично растворенным в кремнии (см. рис. 1, а). Повышение ρ_3 до $1,67$ г/см³ (см. табл. 2) приводит к снижению общего количества кремния и β -SiC (см. рис. 1, б).

По данным РФА (рис. 2), все образцы RBBC-материалов включают кремний, вторичный карбид кремния (β -SiC), B_4C и твердый раствор B_4C в Si (фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$). Для состава 1 характерно повышенное содержание Si (см. рис. 1, а) и $B_{12}(C, Si, B)_3$. Поскольку для состава 1 B_4C является единственным источником углерода, следовательно, вероятно его интенсивное растворение в кремниевом расплаве (интенсивность пиков B_4C низкая, см. рис. 2, а). Это объясняет также малую концентрацию β -SiC, содержание которого с увеличением доли введенного углерода (до 15 мас. %) повышается (см. рис. 2, б). При введении 5 мас. % углерода, являющегося источником для синтеза β -SiC, концентрация Si в составе материала снижается так же, как и фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности зерен B_4C (см. рис. 2, б).

Таблица 2. Физические свойства RBBC-материалов с разным содержанием углерода

Номер состава	Плотность заготовок ($\rho_3 \pm 0,01$), г/см ³	Плотность спеченных материалов ($\rho \pm 0,02$), г/см ³	Относительная плотность ($\rho_{отн} \pm 0,1$), %	Пористость спеченных материалов ($P \pm 0,2$), об. %
1	1,51	2,50	96,7	3,2
2	1,57	2,57	98,5	1,4
3	1,62	2,60	99,0	0,8
4	1,67	2,64	99,6	0,3
5	1,66	2,58	98,9	1,0

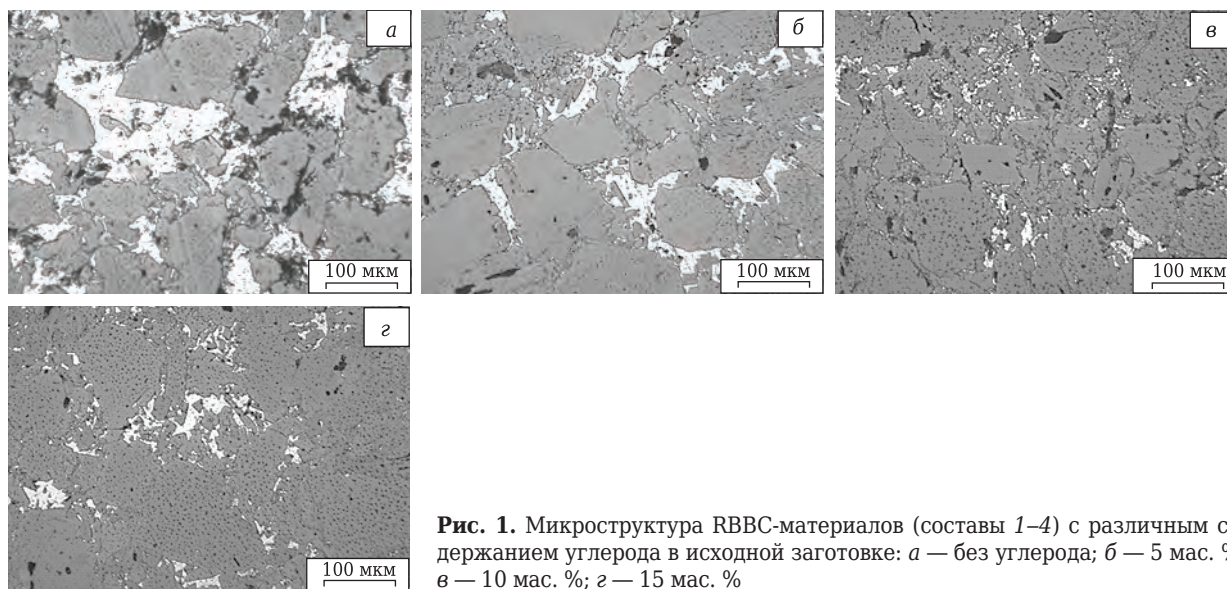


Рис. 1. Микроструктура RBBC-материалов (составы 1–4) с различным содержанием углерода в исходной заготовке: а — без углерода; б — 5 мас. %; в — 10 мас. %; г — 15 мас. %

Фаза твердого раствора образуется практически на всех частицах B_4C . По данным [26], $B_{12}(C, Si, B)_3$ размерами 5–7 мкм формируется на начальном этапе спекания (в первые 10 мин спекания) и дальше не растет. Частицы размерами до 10 мкм в процессе спекания могут полностью растворяться в крем-

ниевом расплаве и за счет процесса растворения-осаждения образовывать на поверхности крупных частиц слой $B_{12}(C, Si, B)_3$. В данной работе для составов 1–4 использованы крупные исходные порошки B_4C ($d_{0.5} = 90$ мкм), что определяет частичное (поверхностное) растворение частиц B_4C в кремниевом расплаве, причем при повышении концентрации углерода растворение снижается.

Для материала состава 5 характерна растворимость большего количества частиц B_4C в кремниевом расплаве с образованием $B_{12}(C, Si, B)_3$ (см. рис. 2, д). На рис. 3–5 черным цветом показаны зерна B_4C , серым — межзеренная фаза. Вторичный карбид кремния синтезируется как полигональной (рис. 4), так и пластинчатой формы (рис. 5) переменного состава (табл. 3).

В процессе спекания RBBC-материалов жидкий кремний полностью или частично растворяет B_4C , образуя твердый раствор B_4C в кремнии с различным (повышенным или пониженным) содержанием углерода (зоны 1 и 2, см. рис. 4 и 5). Небольшое содержание кислорода (см. табл. 3) свидетельствует, вероятнее всего, о присутствии оксидной пленки на поверхности исходных ча-

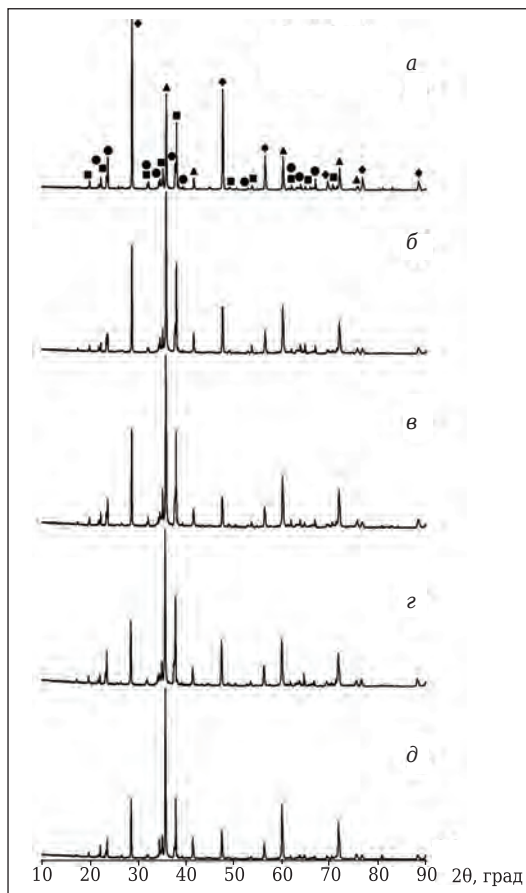


Рис. 2. Рентгенограммы RBBC-материалов составов 1–5 (см. табл. 1): а–д — соответственно составы 1–5; ● — $B_{12}(C, Si, B)_3$; ◆ — Si; ▲ — β -SiC; ■ — B_4C

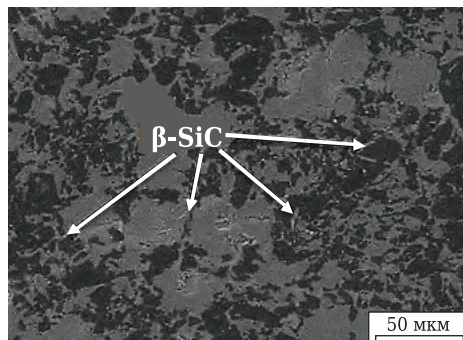


Рис. 3. Микроструктура RBBC-материала с $d_{0.5} = 12,5$ мкм; стрелками показан пластинчатый характер формируемого β -SiC

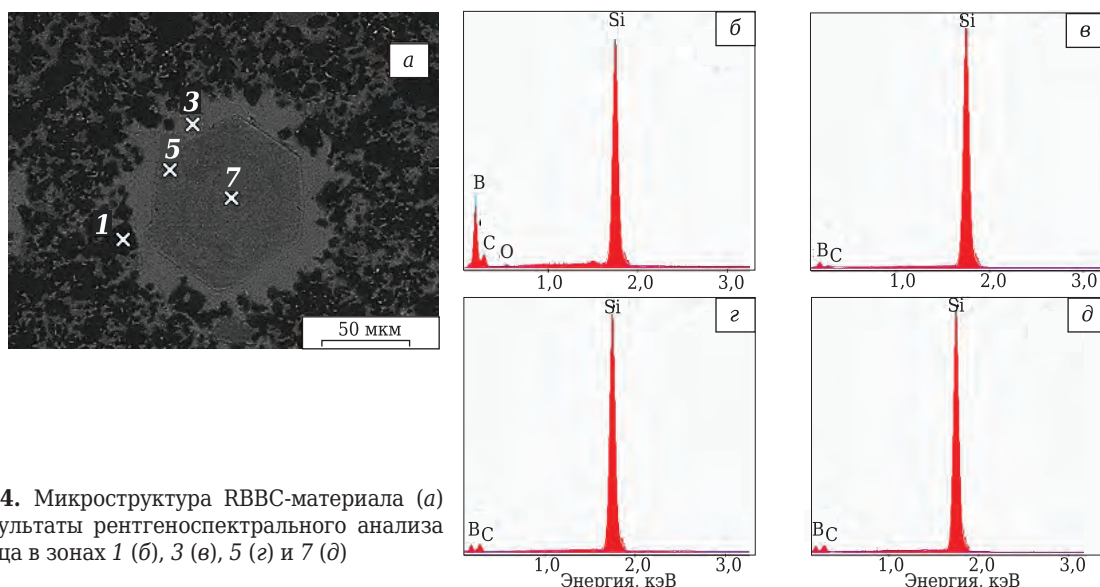
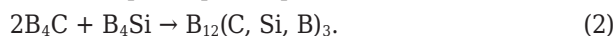


Рис. 4. Микроструктура RBBC-материала (а) и результаты рентгеноспектрального анализа образца в зонах 1 (б), 3 (в), 5 (г) и 7 (д)

стиц B_4C . Синтез фазы твердого раствора проходит в соответствии с реакцией



Результаты рентгеноспектрального анализа зон 3 и 4 с повышенным содержанием кремния и пониженным бора и углерода (см. табл. 3) доказывают вероятность прохождения реакции образования твердого раствора:



Образование силицида бора нестехиометрического состава ($B_{4\pm x}Si$) возможно в результате растворения частиц B_4C с последующим насыщением кремниевого расплава бором и углеродом:



Образовавшийся твердый раствор B_4C в силициде бора имеет состав, соответствующий формуле $B_{12}C_2Si$.

Повышение в кремниевом расплаве концентрации углерода приводит к кристаллизации зерен нестехиометрического β -SiC с растворенной в них фазой на основе B_4C в соответствии с реакцией (зоны 5–7, см. рис. 4, 5):



Кристаллизация зерен из расплава может быть только при непосредственном контакте (растворении) частиц B_4C . На рис. 5 стрелками показаны зерна, образовавшиеся в результате кристаллизации из расплава по реакции (5).

Кристаллизация фаз твердых растворов $B_{12}(C, Si, B)_3$ с разным содержанием углерода в RBBC-материалах определяется исходным составом заготовок. При малом количестве свободного углерода вероятно кристаллизация фаз состава $B_{12}C_3Si$ в виде кольцеобразного слоя на поверхности зерен B_4C и состава $B_{12}C_2Si$ в межзеренном пространстве, а также Si и β -SiC. При высоком содержании углерода помимо перечисленных фаз кристаллизуются

Таблица 3. Элементный состав RBBC-материала (состав 5)

Зона	Содержание элемента, мас. %, в составе материала			
	BK	CK	SiK	OK
1	83,87	11,76	4,06	0,31
2	85,45	9,84	4,53	0,18
3	73,96	8,20	17,84	–
4	72,38	8,13	19,49	–
5	62,82	21,59	15,59	–
6	64,63	21,54	13,84	–
7	65,83	20,32	13,85	–

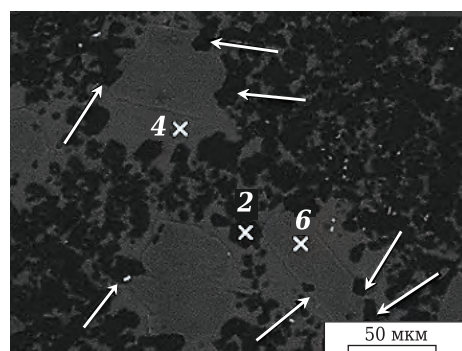


Рис. 5. Микроструктура RBBC-материала (состав 5) с полигональными и пластинчатыми зёрнами

зерна твердого раствора на основе B_4C , имеющие состав, соответствующий формуле $B_{12}C_4Si$.

Согласно [27, 28] в системе B–C–Si вероятно взаимная растворимость Si (~2,5 ат. %) в зернах B_4C при 2050 °C. Образующийся твердый раствор Si в B_4C близок к составу $B_{12,97}Si_{0,03}C_2$. Растворение Si в поверхностном слое B_4C может объяснить описанную [25] слоистую структуру зерен B_4C с разным количественным содержанием Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом реакционной пропитки жидким кремнием пористых заготовок на основе B_4C с

разным содержанием (до 15 мас. %) углерода получены плотные материалы ($\rho = 99,6\%$, $\Pi = 0,3\%$).

2. Изучен фазовый состав и исследована микроструктура RBBC-материалов. Доказано наличие фаз B_4C , твердого раствора B_4C в кремнии состава $B_{12}(C, Si, B)_3$, Si и β -SiC.

3. Показано образование вторичного SiC как полигональной формы (при большом содержании углерода в исходной заготовке), так и пластинчатой формы (при малом содержании углерода или

без него, когда единственным источником углерода являются частицы B_4C).

4. Проведенный рентгеноспектральный анализ разных зон RBBC-материала доказывает образование твердых растворов B_4C в жидкости на основе Si, B_4Si и SiC переменного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 17-03-00863\18.

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.] // *Ceram. Trans.* — 2002. — Vol. 134. — P. 527–539.
2. **Hayun, S.** Dynamic Response of B_4C -SiC Ceramic Composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel [et al.] // *Ceramic Armor and Armor Systems II.* — 2006. — Vol. 178. — P. 147–156.
3. **Hayun, S.** The morphology of ceramic phases in B_4C -SiC-Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel // *J. Solid State Chem.* — 2006. — Vol. 179, № 9. — P. 2875–2879.
4. **Hayun, S.** Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C -Si composites / S. Hayun, D. Rittel, N. Frage, M. P. Dariel // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2008. — Vol. 487, № 1. — P. 405–409.
5. **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.
6. **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 Mat. Eng.* — 2011. — Vol. 40. — P. 536–539.
7. **Hayun, S.** Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 1007–1014.
8. **Hayun, S.** The effect of carbon source on the microstructure and the mechanical properties of reaction bonded boron carbide / S. Hayun, H. Dilman, M. P. Dariel [et al.] // *Adv. Sintering Sci. Technol. Ceram. Trans.* — 2010. — Vol. 87. — P. 29.
9. **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.
10. **Golubeva, N.** Study of reaction-bonded boron carbide properties / N. Golubeva, L. Plyasunkova, I. Kelina, E. Antonova, A. Zhuravlev // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 42–46.
11. **Sigl, L. S.** Core/rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide / L. S. Sigl, H. J. Kleebe // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1993. — Vol. 76. — P. 773–776.
12. **Perevislov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevislov // *Glass Ceram.* — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 265–268.
13. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // *Glass Ceram.* — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.
14. **Zhang, C.** Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide preforms by molten silicon / C. Zhang, H. Ru, H. Zong [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 18681–18691.
15. **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.

16. **Zheng, Y.** Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering / Y. Zheng, S. Wang, M. You [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 92, № 1. — P. 64–70.
17. **Hayun, S.** Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure / S. Hayun, A. Weizmann, H. Dilman [et al.] // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2009. — Vol. 176, № 1. — P. 012009.
18. **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.
19. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380.
20. **Perevislov, S. N.** Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramic with nanosize component / S. N. Perevislov, D. D. Nesmelov // *Glass Ceram.* — 2016. — Vol. 73, № 7/8. — P. 249–252.
21. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC-YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 206–211.
22. **Kargin, Yu. F.** Microstructure and properties of silicon nitride ceramics with calcium aluminate additions / Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva [et al.] // *Inorg. Mater.* — 2010. — Vol. 46, № 7. — P. 799–803.
23. **Kargin, Yu. F.** Hot-pressed Si_3N_4 ceramics containing $CaO-Al_2O_3-AlN$ modifying additives / Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva [et al.] // *Inorg. Mater.* — 2012. — Vol. 48, № 11. — P. 1158–1163.
24. **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.
25. **Chen, L.** Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides (FGCC) / L. Chen, W. Lengauer, P. Ettmayer [et al.] // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2000. — Vol. 18, № 6. — P. 307–322.
26. **Frage, N.** The effect of the sintering atmosphere on the densification of B_4C ceramics / N. Frage, L. Levin, M. P. Dariel // *J. Solid State Chem.* — 2004. — Vol. 177, № 2. — P. 410–414.
27. **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.
28. **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. ■

Получено 31.07.17

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