

С.Н. ПЕРЕВИСЛОВ, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн.,
ОАО «ЦНИИМ», Санкт-Петербург, Россия

ЖИДКОФАЗНО-СПЕЧЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Методом жидкофазного спекания получены материалы на основе B_4C с оксидными добавками при температуре 1300 °С. Оксиды в порошок B_4C вводили растворным перемешиванием, методом соосаждения из раствора солей. Определены физико-механические свойства полученных материалов.

Ключевые слова: Карбид бора, жидкофазное спекание, механические свойства, микроструктура.

Карбид бора является одним из самых твердых и легких материалов ($H_u = 49$ ГПа, $\rho = 2,51$ г/см³), поэтому он успешно используется в качестве элементов брони для защиты личного состава. Наиболее распространенным методом получения материалов на основе карбида бора является метод горячего прессования, однако, из-за высокой энергоемкости и низкой производительности процесса, получение изделий таким методом не нашло широкого применения. В последние 5 лет активно ведутся работы по получению технологически более дешевых реакционно-спеченных материалов на основе B_4C (RBBC), по аналогии с реакционно-спеченным карбидом кремния (SiSiC). Пропитку пористой заготовки из B_4C и сажи осуществляют жидким кремнием при температуре выше 1500 °С. В отличие от карбида кремния B_4C частично растворяется в расплаве кремния с образованием твердого раствора состава $B_{12}(B, Si, C)_3$. Вязкий расплав плохо смачивает поверхность исходных зерен карбида бора. Полученный материал характеризуется высокой пористостью, пониженной твердостью и большой хрупкостью разрушения (табл. 1).

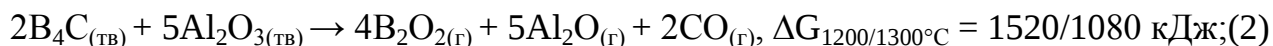
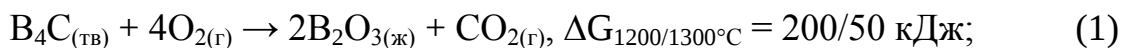
Таблица. 1 – Физико-механические свойства различных видов карбидной керамики

Вид керамики	ρ , г/см ³	П, %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
RBBC–материалы [1]	2,60	5,0	320	350	3,5	30
SiSiC–материалы [1]	3,05	0,2	250	280	3,0	21
LPSSiC–материалы [2]	3,25	2,0	350	500	5,0	20

ρ – плотность; П – пористость; $E_{упр}$ – модуль упругости; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; K_{IC} – коэффициент трещиностойкости; HV – твердость по Виккерсу.

© С.Н. Перевислов, 2014

Альтернативой может служить получение материала на основе B_4C с оксидными активирующими добавками по методу жидкофазного спекания. Карбид бора в отличие от карбида кремния (LPSSiC) (табл. 1) менее устойчив к окислению и при спекании выше 1300 – 1400 °С начинает окисляться с образованием вязкого оксидного (оксикарбидного) расплава, в соответствии с реакциями:



замедляющего процессы массопереноса и уплотнения (реакц. 1). При более высокой температуре (выше 1500 °С) взаимодействие B_4C с оксидами приводит к образованию газообразного оксида бора (реакц. 2).

Решением данной задачи является: 1) использование многокомпонентных оксидных эвтектических составов с низкой температурой плавления, 2) снижение концентрации оксидной добавки, 3) спекание материалов при температуре не выше 1300 °С. Подобные условия можно удовлетворять вводя оксиды в порошок B_4C растворным перемешиванием по методу соосаждения из растворов солей.

В качестве эвтектического состава «Э» использовали точку на линии бинарного разреза гранат-шпинель трехкомпонентной системы $Al_2O_3 - Y_2O_3 - MgO$ [3], с температурой плавления 1775 °С.

Наноразмерные оксидные слои на поверхности порошка карбида бора вступают в реакцию, с образованием сложных оксидов, значительно быстрее «грубодисперсных» микронных порошков.

В качестве исходных материалов использовали нитраты алюминия $Al(NO_3)_3$, иттрия $Y(NO_3)_3$ и магния $Mg(NO_3)_3$, которые растворяли в дистиллированной воде и равномерно перемешивали механической мешалкой. Водные растворы нитратов алюминия и иттрия смешивали с осадителем NH_4OH , нитрата магния с осадителем $NaOH$. Количество осадителя до выпадения осадка контролировали pH раствора. При многократном промывании дистиллированной водой и фильтрации раствора остается осадок гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$, иттрия $Y(OH)_3$, магния $Mg(OH)_2$. Полученная смесь подвергается термообработке при температуре 700 °С до образования агломерированного шихтового порошка оксидов алюминия Al_2O_3 , иттрия Y_2O_3 и магния MgO состава «Э».

Полученный агломированный порошок измельчается в планетарной мельнице до размера частиц $d_{0,5} = 1$ мкм. Из него формовали образцы и спекали при температуре 1000 – 1400 °С с шагом 100 °С. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов доказал образование двойных оксидов алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели уже при 1000 °С, однако интенсивность их пиков слабая, а в материале присутствуют не прореагировавшие исходные оксиды. С увеличением температуры концентрация пиков бинарных оксидов увеличивается, уменьшая концентрацию не прореагированных оксидов. При температуре спекания 1400 °С в материале зафиксированы небольшие пики B_2O_3 , что доказывает правильность результатов проведенного термодинамического анализа.

Аналогично описанному выше методу на порошок карбида бора (размером $d_{0,5} = 1$ мкм) наносят слои оксидов в концентрации до 10 % масс., соответствующей составу «Э». Полученные агломераты измельчали, порошки гранулировали и из них формовались образцы в виде балочек. Образцы сушили и спекали при температуре 1300 °С в атмосфере Ar.

На полученных образцах определяли физико-механические свойства, представленные в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства жидкофазно-спеченного карбида бора

№ состава	Количество оксидов	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,5$, %	$E_{упр} \pm 15$, ГПа	$\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	$K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	$HV \pm 0,5$, ГПа
1	3	2,55	8,0	230	340	–	–
2	5	2,60	5,0	270	400	4,0	38,0

Плотность и пористость спеченных образцов определяли аналитически, в соответствии с ГОСТ 20018-74; рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН–3М с $CuK\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,54158$ Å) и Ni-фильтром; исследование микроструктуры проводили на электронном микроскопе «Quanta 200»; модуль нормальной упругости определяли на приборе «Звук–230»; определение прочности на изгиб проводили на установке для трехточечного изгиба, в соответствии с ГОСТ 20019-74; твердость по Виккерсу на твердомере ТП-7р-1 при нагрузке до 10 кг, в соответствии с ГОСТ 2999-75; коэффициент трещиностойкости определяли по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечатка Виккерса.

Значения плотности и пористости спеченных материалов определяют их упругие и механические свойства (табл. 2). Модуль упругости и прочность материала зависят от дефектов структуры (пор, микротрещин и др.), а также

от количества спекающих оксидов (имеющих более низкие значения модуля упругости). При небольшом количестве оксидной добавки (до 5 % масс.), пористость материала снижается, что приводит к увеличению значений модуля упругости и прочности при изгибе (табл. 2).

Трещины в материале, полученном жидкофазным спеканием, распространяются по интеркристаллитному механизму, огибая зерна карбида бора.

Твердость материала зависит от твердостей входящих в него фаз, поскольку количество введенных оксидов не большое, твердость полученного материала высокая ($HV=38 \pm 0,5$ ГПа).

Увеличивая содержание оксидов, в исходном составе материала до 10 % масс., при спекании на 1300 °С, возрастает вероятность их взаимодействия с карбидом бора с образованием вязкого B_2O_3 , замедляющего процессы массопереноса и уплотнения. Полученный материал содержит рыхлые, не спеченные участки, значительно снижающие общие механические свойства.

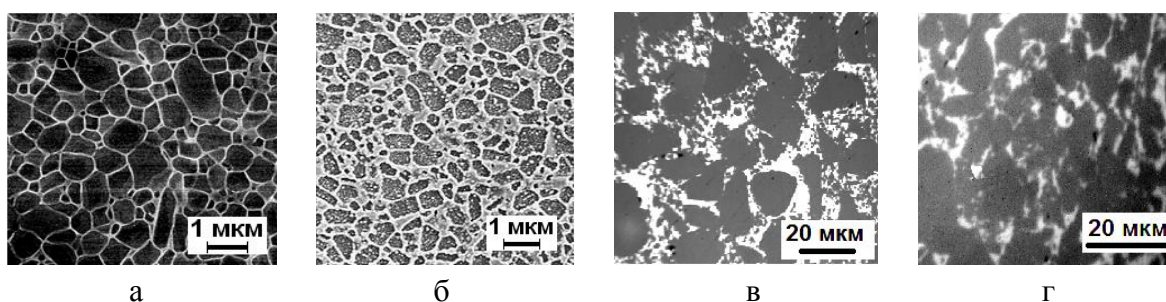


Рис. 1 – Микроструктуры жидкофазно-спеченных карбидов: а – бора, б – кремния, и реакционно-спеченных карбидов: в – бора, г – кремния.

Низкая плотность является важным показателем броневой керамики, высокие механические свойства – износостойкой керамики. Свойства реакционно-спеченных материалов ниже свойств жидкофазно-спеченного карбида бора. При равном количестве оксидов свойства жидкофазно-спеченного карбида бора выше, чем у LPSSiC–материала. Микроструктуры материалов на основе карбида бора и карбида кремния представлены на рис. 1.

Выводы.

Благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой твердости и прочности, а также низкой плотности керамические материалы на основе карбида бора, полученного жидкофазным спеканием с оксидными активирующими добавками, могут применяться в качестве элементов брони для защиты вертолетов, бронетранспортеров, кораблей и личного состава, а также в качестве

узлов трения, работающих в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред.

Список литературы: 1. *Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs.* – Worcester: Enceram, Menith Wood, 2011. – 331 p. 2. *Перевислов С.Н.* Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики / *С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, М.В. Томкович* // Вопросы материаловедения. – 2011. – № 1 – С. 123 – 129. 3. *Перевислов С.Н.* Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC–Al₂O₃ – Y₂O₃ – MgO / [*С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов, С.С. Орданьян и др.*] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 4/5. – С. 26 – 32.

Referens: 1. *Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs.* – Worcester: Enceram, Menith Wood, 2011. – 331 p. 2. *Perevislov S.N.* Vlijanie aktivirujushhikh dobavok aljumoittrievogo granata i magnezial'noj shpineli na uplotnjaemost' i mehanicheskie svojstva SiC keramiki / *S.N. Perevislov, V.D. Chupov, M.V. Tomkovich* // Voprosy materialovedenija. – 2011. – № 1 – S. 123 – 129. 3. *Perevislov S.N.* Poluchenie vysokoplotnykh materialov karbida kremnija metodom zhidkofaznogo spekanija v sisteme komponentov SiC–Al₂O₃ – Y₂O₃ – MgO / [*S.N. Perevislov, V.D. Chupov, S.S. Ordan'jan i dr*] // Ogneupory i tehničeskaja keramika. – 2011. – № 4/5. – S. 26 – 32.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14

УДК 666.31

Жидкофазно-спеченные керамические материалы на основе B₄C / С.Н. ПЕРЕВИСЛОВ
// Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 84 – 88. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821

Методом рідкофазового спікання отримано матеріали на основі B₄C з оксидними добавками при температурі 1300 °С. Оксиди в порошок B₄C вводилися розчинним перемішуванням методом осадження солей. Визначено фізико-механічні властивості отриманих матеріалів.

Ключові слова: Карбід бору, рідкофазове спікання, механічні властивості, мікроструктура.

UDC 666.31

Liquid-phase sintered ceramic materials on the basis of B₄C / S.N. PEREVISLOV
// Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 84 – 88. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The method of liquid-phase sintering materials obtained on the basis of B₄C with oxide additives at 1300°C. Oxides mixed with B₄C powder by precipitation of solutions of salts. Were obtained physico-mechanical properties of the materials.

Keywords: Boron carbide, liquid phase sintering, mechanical properties, microstructure.