

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович¹, Н.В. Шипило¹, L. Jaworska², S. Cygan², M. Rosmus²,
V. Matovic³, С.В. Григорьев⁴, В.С. Нисс⁴

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКА КАРБИДА БОРА И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

³Vinca Institute of Nuclear Sciences, Serbia

⁴Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2018 года

Исследованы микроструктура, плотность и твердость керамических образцов, спеченных из порошков карбида бора различной дисперсности без использования активирующих добавок при давлении 4 GPa и температурах 1200–2000 °С. Установлено, что наиболее высокая (2.50 g/cm^3) плотность достигается у керамики из порошка с бимодальным распределением частиц по размерам. Он содержит более мелкую субмикронную фракцию размером 270–300 нм и более грубую со средним размером до 4.5 мкм. Обнаружено, что с увеличением дисперсности порошка максимум на кривых зависимости твердости образцов от температуры спекания сдвигается в сторону более низких температур. Образцы с наиболее высокой твердостью 40 GPa получены из микронного порошка с размером частиц от 3.0 до 12.0 мкм. Установлено, что при более высоких (7.7 GPa) давлениях спекания такого порошка плотность и твердость образцов карбида бора повышаются без существенного роста зерна за счет большей степени уплотнения исходного порошка, уменьшения пор в структуре материала и малого времени спекания. Изготовлен высокоплотный сверхтвердый керамический материал из карбида бора с мелкозернистой структурой ($D \sim 0.5\text{--}1.3 \text{ мкм}$), относительной плотностью 99.6%, твердостью по Виккерсу HV1 47 GPa, модулем Юнга $E = 417\text{--}469 \text{ GPa}$ и величиной коэффициента Пуассона $\mu = 0.17\text{--}0.18$.

Ключевые слова: карбид бора, дисперсность, высокие давления и температуры, микроструктура, плотность, твердость

Введение

Карбид бора B_4C обладает широким спектром физических, физико-механических и химических свойств и является перспективным материалом для различных отраслей промышленности, но наиболее значимые его харак-

теристики – прочностные свойства и низкий удельный вес [1]. Для достижения высоких эксплуатационных характеристик изделий из B_4C необходимо наличие плотной мелкозернистой структуры [2]. Главная проблема при изготовлении из него прочных материалов состоит в трудности достижения беспористого состояния образцов. Это связано с низкой диффузионной подвижностью при спекании карбида бора, что обусловлено наличием в этом соединении сильных ковалентных связей. Введение в его порошок определенных добавок активирует процесс уплотнения за счет жидкофазного спекания. Однако при спекании без давления, даже при использовании добавок, уплотнение B_4C все еще затруднено [3].

Основными методами получения поликристаллического карбида бора без использования активирующих добавок являются: горячее прессование, метод искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) и спекание под высоким давлением. Применение метода горячего прессования не позволяет достичь высокой плотности B_4C , наблюдается рост зерна в структуре материала, что обусловлено длительностью процесса спекания. SPS-метод ограничивает рост зерна, способствует лучшему уплотнению и повышению физико-механических характеристик, однако также требует большого времени спекания. Наиболее высокие показатели твердости керамики из карбида бора достигнуты с использованием спекания при высоких давлениях. Этот метод позволяет сократить время спекания, сформировать плотную мелкозернистую структуру материала и повысить его физико-механические свойства.

Анализ характеристик спеченных образцов, полученных с использованием техники высоких давлений и температур [4–7], показывает, что наилучшие результаты по плотности (99.65%) и наименьшему размеру зерна ($D \sim 2.1 \mu m$) достигнуты в работе [4] при спекании порошка карбида бора с размером частиц $d = 2.05 \mu m$ при давлении 4.5 GPa, температуре 1300°C и времени спекания 5 min. Твердость полученных образцов составляет 38.04 GPa. Низкая температура их спекания обеспечивает размер зерна, сопоставимый с размером частиц исходного порошка.

Более высокие значения твердости (40–41 GPa) образцов карбида бора получены авторами [5,6] при более высоких давлениях – соответственно 5.5 и 7.7 GPa и температурах спекания 1927–2000°C. Время спекания достигало 4 min. При этом использовались достаточно грубые порошки с размером частиц $d = 2–80 \mu m$ [5] и 27–108 μm [6]. Поэтому достигнутые значения относительной плотности составляли 93–98.4%.

Известно, что на свойства карбида бора существенное влияние оказывает и его стехиометрический состав. Например, физико-механические свойства композиционных покрытий на основе карбида бора при величине отношения B/C , близкой к 4, имеют максимальные значения, а отклонение от этой величины приводит к их снижению [8]. Кроме того, дисперсность исходного порошка также воздействует на характеристики спеченного материала. Однако в случае спекания под высоким давлением этот вопрос изучен недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование влияния дисперсности порошка карбида бора и режимов спекания под высоким давлением без использования активирующих добавок на микроструктуру и свойства полученной керамики.

1. Методика эксперимента

В качестве исходных использовали порошки карбида бора различной дисперсности: В₄С (А) (Electrozshmelzwerk, Kempten, Germany); В₄С (В) (ФГУП «УНИХИМ С ОЗ», Екатеринбург, Россия); В₄С (С) («Н.С. Stark», Germany) в состоянии поставки.

Спекание проводили при двух величинах давления – 4 и 7.7 ГПа. При $P = 4$ ГПа и температурах $T = 1200–2000^{\circ}\text{C}$ использовали устройство высокого давления типа «наковальни с углублениями» [9] и пресс ДО-137А усилием 5 МН. Цилиндрические порошковые заготовки диаметром 11 мм и высотой 4 мм прессовали в стальной пресс-форме при $P = 1.0$ ГПа. Спекание заготовок, помещенных внутри составного графитового нагревателя, осуществляли в контейнерах из прессованного литографского камня. Торцы заготовок изолировали от нагревателя прокладками из прессованного гексагонального нитрида бора. Спекание при $P = 7.7$ ГПа и $T = 1600–2000^{\circ}\text{C}$ производили в АВД типа «тороид» на прессовой установке ДО 044 усилием 25 Н. Методика приготовления образцов диаметром 13 мм описана в работе [10]. Контроль режимов спекания осуществляли при помощи контроллера спекания КС-5 [11]. Скорость нагрева спекаемых образцов достигала $2000–3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$, а время спекания составляло 60 с.

Плотность спеченных образцов устанавливали методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Относительная погрешность определения плотности составляла не более 0.2%. Твердость по Виккерсу HV1 измеряли на микротвердомере МНТ-240 LECO (США) при нагрузке 9.8 Н. Элементный состав карбида бора определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследования микроструктуры образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 фирмы «Hitachi» в НПЦ «Белмикросистемы» НПО «Интеграл». Для определения фазового состава полученных образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 (Cu K_{α} -излучение) с монохроматором из пиролитического графита при напряжении на аноде $U = 30$ кВ и токе $I = 20$ мА.

2. Результаты и обсуждение

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходных порошков карбида бора (табл. 1) свидетельствуют о наличии небольшого количества (до ~ 0.4 at.%) примесей, основной из которых является кислород.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения частиц различных порошков карбида бора. Видно, что порошки отличаются зернистостью и морфологией частиц. Порошок В₄С (А) субмикронный ($d =$

= 100–750 nm), содержащий незначительное количество более крупных частиц размером до 3.7 μm . Порошок В₄С (В) с бимодальным распределением частиц по размерам включает более мелкую субмикронную фракцию с $d = 270\text{--}300$ nm и более грубую со средним размером $d = 4.5$ μm . Порошок В₄С (С) содержит частицы осколочной формы с $d = 3\text{--}5$ μm . Имеется небольшое количество значительно более мелких осколков с $d \sim 0.2$ μm и более крупных с размером до 12 μm .

Таблица 1

Химический состав порошков карбида бора

Обозначение порошка	Химический состав, at.%				В/С
	В	С	О	Другие элементы	
В ₄ С (А)	80.84	18.81	0.35	–	4.3
В ₄ С (В)*	79.17	20.60	0.23	–	3.8
В ₄ С (С)	80.28	19.34	0.27	0.11	4.2

*Данные химического состава порошка уточнены по сравнению с приведенными нами ранее в сборнике «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения» (ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев (2018), вып. 21, с. 332–344).

Микроструктура образцов, спеченных из различных порошков карбида бора при $P = 4$ и 7.7 GPa в интервале температур 1400–2000°C, представлена на рис. 2.

Установлено, что в процессе спекания при $P = 4$ GPa с увеличением температуры от 1400 до 1800°C размер зерна в структуре материала уменьшается: для образцов В₄С (А) – с 0.04–1.62 до 0.01–1.33 μm , для В₄С (В) – с 0.27–0.63 до 0.07–0.39 μm , для В₄С (С) – с 0.6–2.4 до 0.5–1.33 μm .

Для микроструктуры образцов В₄С (А) характерно наличие игл (рис. 2,а,б). Зеренная структура образцов В₄С (С), полученных при $P = 4$ GPa, является неоднородной в интервале температур спекания 1600–2000°C (рис. 2,з–е). В образцах, спеченных при 1600°C, наблюдается первичная рекристаллизация: на межзеренных границах деформированных зерен со средним размером $D \sim 1.5$ μm видны зародыши новых зерен с $D \sim 0.1\text{--}0.2$ μm и поры (рис. 2,з). С повышением температуры спекания до 1800°C в процессе собирательной рекристаллизации происходит увеличение размеров мелких зерен. Формируется практически беспористая структура с $D = 0.5\text{--}2.1$ μm (рис. 2,д). При повышении температуры спекания до 2000°C наблюдается дальнейший рост зерен до размеров 1.0–3.1 μm , а на стыках происходит порообразование (рис. 2,е).

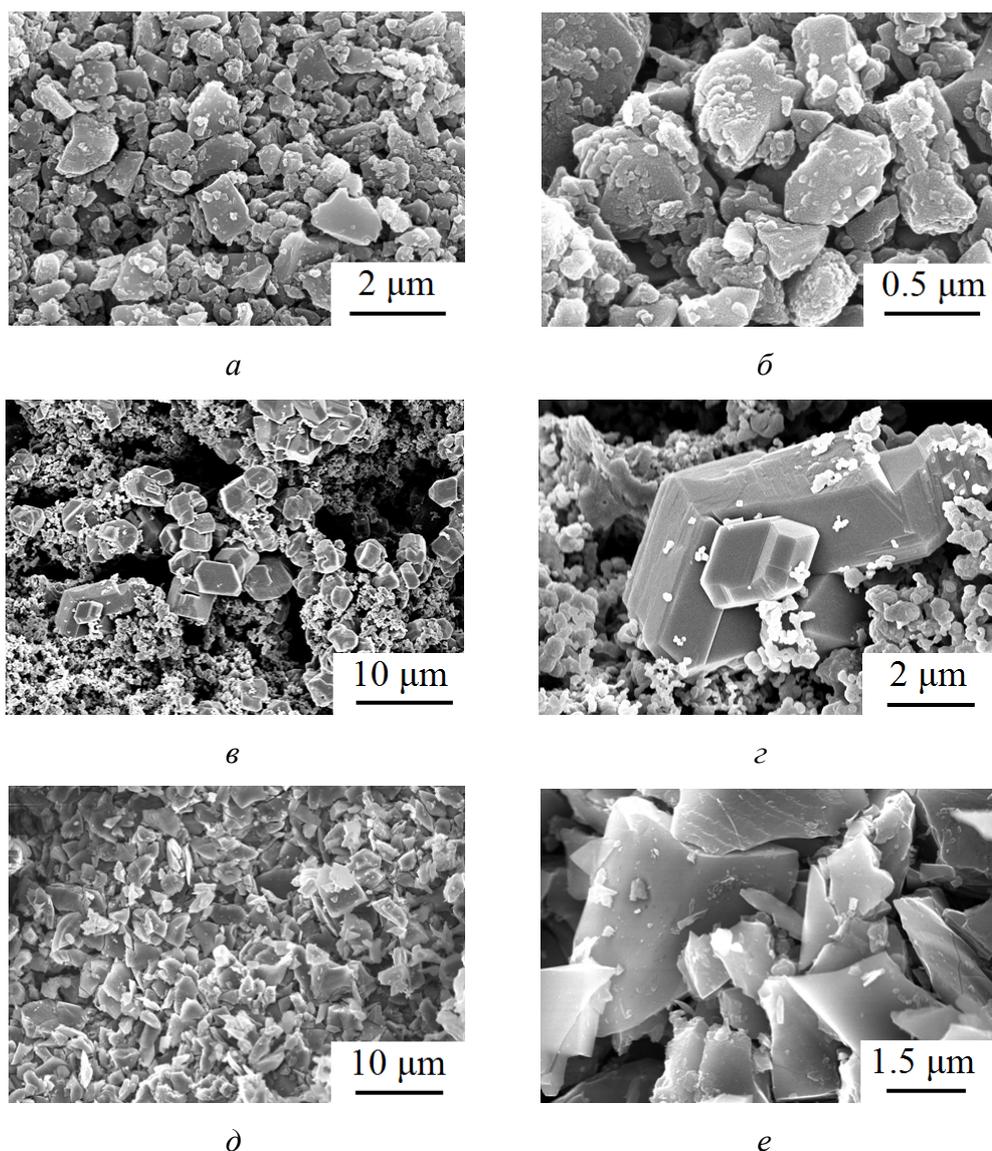


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков карбида бора B_4C (А) (*a*, *б*), B_4C (В) (*в*, *г*), B_4C (С) (*д*, *е*) при различном увеличении: *a* – 12000, *б* – 50000, *в* – 3000, *г* – 12000, *д* – 2000, *е* – 15000

На рис. 3 показаны изменения плотности (*a*) и твердости (*б*) образцов карбида бора, полученных в различных режимах спекания. Установлено, что при $P = 4$ GPa наибольшая плотность достигается у керамики, изготовленной из порошка B_4C (В) с бимодальным распределением частиц по размерам (270–300 nm и 4.5 μ m) (рис. 3,*a*), в отличие от образцов, спекенных из микронного B_4C (С) и субмикронного B_4C (А) порошков. Однако максимальное значение твердости (40 GPa) получено у образцов из наиболее крупного порошка B_4C (С) (рис. 3,*б*), что может быть связано со стехиометрией исходного материала, т.е. с более высоким атомным отношением В/С = 4.2 по сравнению B_4C (В) (табл. 1). При спекании наиболее дисперсного порошка

B_4C (A) с близким значением $B/C = 4.3$ характер изменения твердости в зависимости от температуры спекания заметно отличается от такового для других порошков карбида бора, и максимальное значение твердости достигается при более низкой температуре $1400^\circ C$ (рис. 3,б).

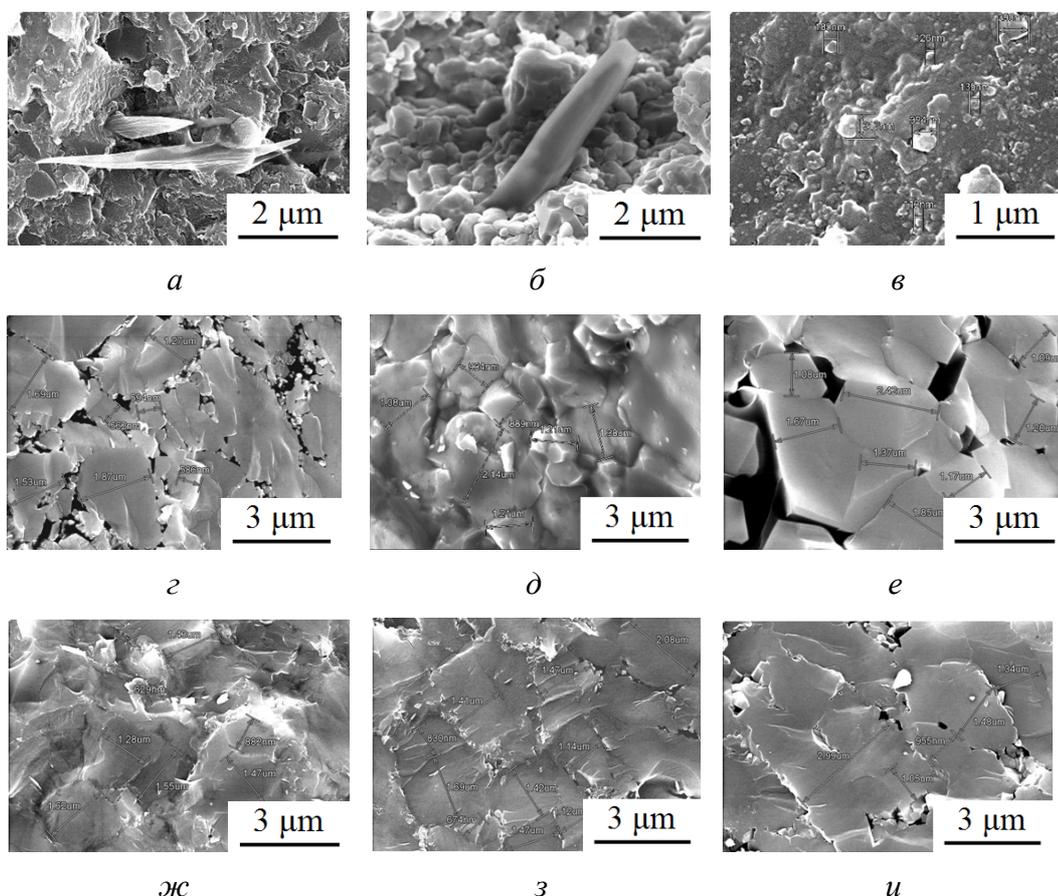


Рис. 2. Микроструктура образцов карбида бора B_4C (A) (а, б), B_4C (B) (в) и B_4C (C) (z–и), спеченных при давлениях 4 GPa (а–е), 7.7 GPa (ж–и) и температурах, °C: 1400 (а), 1600 (z, ж), 1800 (б, в, д, з), 2000 (е, и)

Таким образом, применяя более крупный порошок B_4C (C) в условиях высоких давлений (4 GPa) и температур ($1800^\circ C$), можно получить керамический материал с твердостью до 40 GPa. Поэтому данный порошок был использован нами в дальнейшем для спекания при более высоком давлении 7.7 GPa.

Микроструктура образцов, спеченных при $P = 7.7$ GPa, достаточно однородная (рис. 2, ж–и) и более плотная, чем при $P = 4$ GPa, с незначительным количеством нанопор. С повышением температуры спекания наблюдается рост отдельных зерен: $0.6\text{--}1.5 \mu m$ (при $1600^\circ C$), $0.8\text{--}1.5$ (при $1800^\circ C$), $0.9\text{--}3.0 \mu m$ (при $2000^\circ C$). Следует отметить, что характер разрушения у образцов, спеченных при $T = 1800^\circ C$ и $P = 7.7$ GPa, транскристаллитный в отличие от образцов, спеченных при этой же температуре, но при более низком давлении 4 GPa, где наблюдается интеркристаллитное разрушение.

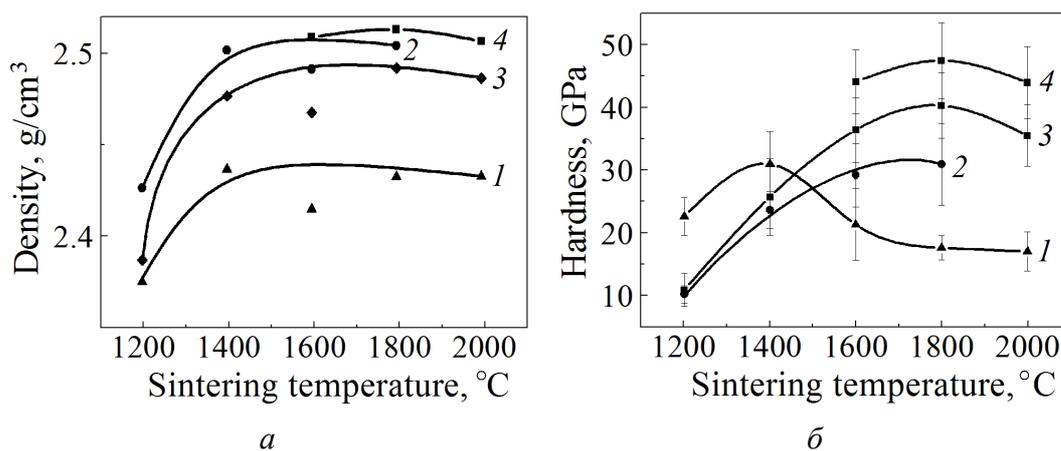


Рис. 3. Зависимости плотности (а) и твердости (б) образцов карбида бора от температуры спекания: 1 – В₄С (А), 2 – В₄С (В), 3, 4 – В₄С (С) при давлениях 4 GPa (1, 2, 3) и 7.7 GPa (4)

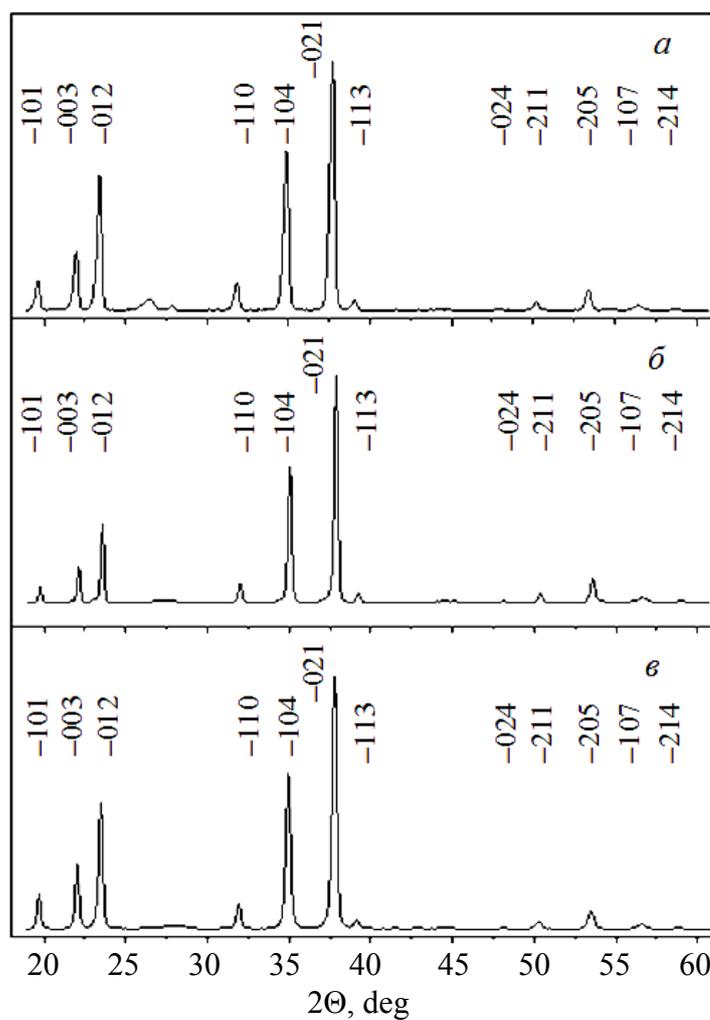


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифрактометрии исходного порошка (а) и образцов карбида бора, полученных при давлениях 4 (б) и 7.7 GPa (в)

Используя при спекании более высокое давление 7.7 GPa, можно увеличить плотность за счет большего дробления исходного порошка [6], его уплотнения и уменьшения пор в структуре материала. С увеличением температуры спекания до 1800°C при $P = 4$ GPa твердость и плотность полученной керамики возрастают (рис. 3). Повышение давления спекания до 7.7 GPa приводит к увеличению этих параметров. При 1800°C формируется плотная структура (см. рис. 2, д, з) и достигаются максимальные значения плотности 2.49 и 2.51 g/cm³, а также твердости ~ 40 и ~ 47 GPa соответственно для давлений 4 и 7.7 GPa. При более высоком давлении величина относительной плотности составляет 99.6% от теоретического значения. Дальнейшее повышение температуры спекания до 2000°C приводит к незначительному снижению плотности и твердости образцов, что связано с процессами рекристаллизации и образования пористости.

Значения модуля Юнга E образцов, спеченных под давлением 7.7 GPa в интервале температур 1800–2000°C, составляют 417–469 GPa, а коэффициент Пуассона $\mu = 0.17–0.18$.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного порошка В₄С (С) и образцов, спеченных при давлениях 4 и 7.7 GPa при температуре 1800°C. На дифрактограммах можно видеть, что выявленные пики соответствуют фазе В₄С. При этом для порошка на углах дифрактограмм ~ 26.5 и 27.9° наблюдаются рефлексы соответственно свободного углерода и оксида бора В₂О₃, интенсивность которых значительно уменьшается в спеченных образцах.

Таблица 2

Режимы спекания и характеристики образцов карбида бора, спеченных различными методами

$d, \mu\text{m}$	Режимы спекания	$\rho_{\text{rel}}, \%$	$D, \mu\text{m}$	HV1, GPa	Источник
Горячее прессование					
0.68–3.58	100 МПа, 1900°C, 30 min	99.73	1.96	37.85	[12]
SPS					
0.5	75 МПа, 1700°C, 3 min	100	0.688	36.4	[13]
~ 0.22	75 МПа, 1700°C, 3 min	98.7	0.37	37.8	[14]
2.36	80 МПа, 1700°C, 5 min	99.7	2.36	37.8	[15]
Высокие давления					
2–80	5.5 GPa, 1927°C, 1 min	93	–	40	[7]
2–80	5.5 GPa, 1927°C, 4 min	98.4	0.1–7	41	[5]
27–108	7.7 GPa, 2000°C, 4 min	90–93	0.1–7	41	[6]
2.05	4.5 GPa, 1300°C, 5 min	99.65	~ 2.1	38.04	[4]
3–5	4 GPa, 1800°C, 60 s	98.8	1.1	40	Наши данные
	7.7 GPa, 1800°C, 60 s	99.6	1.3	47	

Для сравнения с нашими результатами в табл. 2 приведены данные по наибольшим значениям твердости по Виккерсу HV1 других авторов с указанием значений относительной плотности ρ_{rel} и среднего размера зерна D в зависимости от режимов и методов спекания порошка B_4C различной дисперсности d .

Как следует из табл. 2, полученное нами значение твердости 40 GPa для давления спекания 4 GPa хорошо согласуется с результатами работ других авторов [4–7, 12–15], а твердость образцов, спеченных при давлении 7.7 GPa, значительно выше (47 GPa). Можно полагать, что более высокая, чем в работе [4], твердость наших образцов карбида бора при одинаковой плотности, близкой к теоретическому значению, обусловлена большим давлением при спекании, обеспечивающим более высокую прочность межзеренных границ.

Заключение

Исследовано влияние дисперсности порошков карбида бора различной зернистости на их спекаемость при $P = 4$ GPa в интервале температур 1200–2000°C. Установлено, что наиболее высокая (2.50 g/cm^3) плотность достигается в керамике из порошка B_4C (B) с бимодальным распределением частиц по размерам (270–300 nm и 4.5 μm). При спекании наиболее дисперсного порошка B_4C (A) с размером частиц 100–750 nm, содержащего незначительное количество более крупных частиц размером до 3.7 μm , максимальное значение твердости ~ 31 GPa достигалось в области более низких температур (1400°C). Образцы с более высокой твердостью (40 GPa) получены из менее дисперсного порошка B_4C (C) с частицами осколочной формы со средним размером 3–5 μm , содержащего незначительное количество мелких осколков размером ~ 200 nm и более крупных размером до 12 μm .

Изучено влияние давления при спекании (4 и 7.7 GPa) на микроструктуру и физико-механические свойства спеченной керамики из менее дисперсного порошка B_4C (C). Установлено, что с увеличением давления от 4 до 7.7 GPa плотность и твердость спеченных образцов карбида бора повышаются до 2.51 g/cm^3 и 47 GPa соответственно без существенного роста зерна в структуре материала. При этом значения модуля Юнга E образцов, спеченных под давлением 7.7 GPa в интервале температур 1800–2000°C, составляют 417–469 GPa, а коэффициент Пуассона $\mu = 0.17$ –0.18. Высокое значение твердости полученного материала обусловлено малым размером зерна (который обеспечивается коротким временем и высоким давлением при спекании), а также повышением прочности межзеренных границ. Полученные результаты будут использованы при разработке новых композиционных материалов на основе карбида бора различного назначения.

1. Р.А. Андриевский, Успехи химии **81**, 549 (2012).
2. М.В. Кременчугский, Г.Г. Савкин, В.И. Малинов, А.И. Рачковский, Г.Ю. Сморгков, Российские нанотехнологии **3**, № 3–4, 141 (2008).
3. А.К. Suri, С. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, Int. Mater. Rev. **55**, 4 (2010).

4. *L. Liu, X. Li, Q. He, L. Xu, X. Cao, X. Peng, C. Meng, W. Wang, W. Zhu, Y. Wang*, J. Am. Ceram. Soc. **101**, 1289 (2018).
5. *A.A. Shulzhenko, D.A. Stratiichuk, G.S. Oleinik, N.N. Belyavina, V.Ya. Markiv*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **44**, 75 (2005).
6. *Д.А. Стратийчук*, в сб.: Укр НДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного», Харьков. (2010), с. 119.
7. *Д.А. Стратийчук, А.А. Шульженко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, Сверхтвердые материалы № 4, 11 (2003).
8. *K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai*, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 13 (1984).
9. *В.С. Урбанович, В.С. Нусс, С.В. Григорьев, P. Klimczyk, L. Jaworska, S. Cygan, Л.В. Судник, Т.Д. Маликина*, ФТВД **27**, № 2, 108 (2017).
10. *P. Klimczyk, P. Figiel, I. Petrusza, A. Olszyna*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **44**, № 2, 198 (2011).
11. *V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics **42**, 19 (2003).
12. *X. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che, X. Zhang*, Ceram Int. **43**, 6345 (2017).
13. *B.M. Moshtaghioun*, J. Eur. Ceram. Soc. **33**, 361 (2013).
14. *B.M. Moshtaghioun, F.L. Cumbreira, A.L. Ortiz, M. Castillo-Rodríguez, D. Gómez-García*, J. Eur. Ceram. Soc. **34**, 841 (2014).
15. *W. Ji, S.S. Rehman, W. Wang, H. Wang, Y. Wang, J. Zhang, F. Zhang, Z. Fu*, Sci Rep. **5**, 1 (2015).

*V.S. Urbanovich, N.V. Shipilo, L. Jaworska, S. Cygan, M. Rosmus,
B. Matovic, S.V. Grigoriev, V.S. Niss*

EFFECT OF THE DEGREE OF DISPERSION OF BORON CARBIDE POWDER AND THE MODES OF SINTERING UNDER HIGH PRESSURE ON THE MICROSTRUCTURE AND THE PROPERTIES OF THE CERAMICS PRODUCED

The paper reports the results of testing of the microstructure, the density and the hardness of the ceramic samples sintered of boron carbide powders characterized by different degree of dispersion without activating agents under the pressure of 4 GPa and the temperature of 1200–2000°C. It is found that the highest density (2.50 g/cm³) is achieved in the ceramics made of the powder with bimodal size distribution of the particles. It is composed by a fine submicron fraction of 270–300 nm in size and a rough one of 4.5 μm. It is stated that an increase in the powder dispersion results in a shift of the maximum of the sintering temperature dependences of the hardness towards lower temperatures. The samples characterized by the maximum hardness of 40 GPa are obtained by processing of a micron powder with the particle size ranging from 3.0 to 12.0 μm. It is found that under a higher pressure of sintering (7.7 GPa), the density and the hardness of the boron carbide samples increase without a substantial increment of the grain size due to enhanced degree of compaction of the original powder, reduction of pores within the structure and short time of sintering. A high-density super-hard boron carbide ceramics is produced that is characterized by a fine-grained structure ($D \sim 0.5\text{--}1.3 \mu\text{m}$), relative density of 99.6%, Vickers hardness HV1 of 47 GPa, Young modulus $E = 417\text{--}469 \text{ GPa}$ and Poisson ratio $\mu = 0.17\text{--}0.18$.

Keywords: boron carbide, dispersion, high pressures and temperatures, microstructure, density, hardness

Fig. 1. Electron microscopic images of boron carbide powders B₄C (A) (*a, б*), B₄C (B) (*в, г*), B₄C (C) (*д, е*) at varied magnification: *a* – 12000, *б* – 50000, *в* – 3000, *г* – 12000, *д* – 2000, *е* – 15000

Fig. 2. Microstructure of the boron carbide samples B₄C (A) (*a, б*), B₄C (B) (*в*) и B₄C (C) (*г–и*), sintered under pressure of 4 GPa (*a–е*), 7.7 GPa (*ж–и*) and the temperatures, °C: 1400 (*a*), 1600 (*г, ж*), 1800 (*б, в, д, з*), 2000 (*е, и*)

Fig. 3. Sintering temperature dependences of density (*a*) and hardness (*б*) of the boron carbide samples: 1 – B₄C (A), 2 – B₄C (B), 3, 4 – B₄C (C) under pressure of 4 GPa (1, 2, 3) and 7.7 GPa (4)

Fig. 4. Spectra of X-ray diffractometry of the original powder (*a*) and boron carbide samples produced under pressure of 4 GPa (*б*) and 7.7 GPa (*в*)