

## СИНТЕЗ ПОЛИДИСПЕРСНОГО КАРБИДА БОРА И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

© Ю. Л. Крутский<sup>1</sup>, Ю. К. Непочатов<sup>2</sup>, А. Н. Пель<sup>1</sup>, И. Н. Сковородин<sup>3</sup>,  
К. Д. Дюкова<sup>4</sup>, Т. М. Крутская<sup>5</sup>, И. Д. Кучумова<sup>1</sup>, О. Э. Матц<sup>1</sup>,  
А. Г. Тюрин<sup>1</sup>, Ю. Ю. Эмурлаева<sup>1</sup>, С. И. Подрябинкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup> ООО «НАНОКЕРАМИКС», Новосибирск

<sup>3</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск

<sup>4</sup> ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике», Новосибирск

<sup>5</sup> Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: krutskii@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 ноября 2018 г.

После доработки 18 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

*Представлены результаты исследования процесса синтеза полидисперсного порошка карбида бора (средний размер частиц 2.10 мкм), характеризующегося широким распределением частиц по размерам. Исследован также процесс получения горячим прессованием керамики на основе синтезированного карбида бора. В ряде случаев была использована спекающая добавка — высокодисперсный порошок карбида хрома (средний размер частиц 7.13 мкм). Процесс горячего прессования производился в среде аргона при умеренных параметрах: давлении 35 МПа и температуре 1950°C. Значения пористости и водопоглощения полученных образцов очень низки и не превышают 0.02%. Средние значения прочности на изгиб 406 МПа, прочности на сжатие 1553 МПа. При спекании карбида бора достигнута микротвердость на уровне 42 ГПа, а при спекании карбида бора с добавками карбида хрома микротвердость составила 45–46 ГПа.*

Ключевые слова: карбид бора; карбид хрома; нановолокнистый углерод; горячее прессование; спекающая добавка; микротвердость

DOI: 10.1134/S0044461819060045

Карбид бора  $B_{12}C_3$  ( $B_4C$ ) характеризуется высокой температурой плавления, значительной твердостью, низкой плотностью, химической инертностью и по этим причинам широко используется в современной технике [1, 2]. Так, он применяется в качестве абразива при свободном шлифовании и полировании. Карбид бора используется также для изготовления износостойких изделий, легковесной керамической брони и в атомной энергетике для приготовления замедляющих стержней.\*

\* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. С. 887.

Карбид бора может быть получен: карботермическим восстановлением оксида бора [3–7], магнетермическим восстановлением оксида бора в присутствии углерода [8–10], осаждением из парогазовой фазы [11], синтезом из элементов [12–15].

При карботермическом синтезе из-за высокой температуры процесса происходит заметное испарение оксида бора [16], вследствие чего возникают трудности при расчете шихты, а в полученном продукте содержится примесь свободного углерода. Разновидностью этого метода является способ золь-гель. Однако процессы золь-гель длительны и многостадийны, а используемые реагенты часто являются токсичными. При магнетермическом синтезе для подавления высокой летучести магния (температура

кипения  $1108^{\circ}\text{C}^*$ ) процесс вынужденно проводят в среде аргона при высоком его давлении. Кроме того, возникает необходимость очистки кислотной обработкой целевого продукта от соединений магния. При плазмохимическом синтезе карбида бора (являющемся разновидностью осаждения из парогазовой фазы) источником бора является его хлорид. По этой причине в отходящих газах содержатся токсичные соединения хлора. В таких процессах имеет место значительный расход плазмообразующего газа — водорода (горючего и вследствие этого взрывоопасного газа). При синтезе тугоплавких соединений (и карбида бора в том числе) из элементов в оптимальных условиях реагенты в продуктах реакции практически отсутствуют. Поскольку загрязнений в процессе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов и поэтому может быть очень высокой. Такой карбид бора является перспективным материалом для получения качественной керамики.

Применение карбида бора в виде изделий сдерживается сложностью получения высокоплотной керамики, что объясняется жесткой направленностью межатомных связей в этом соединении, высоким сопротивлением карбида бора пластической деформации и низкой самодиффузией [1]. Для получения керамики на основе карбида бора используются традиционные методы горячего прессования и реакционного спекания [17], а также сравнительно новый метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [18]. Следует отметить, что в аппаратурном оформлении он сложнее традиционных.

Изготовление плотной керамики на основе карбида бора облегчается при использовании спекающих добавок. Спекающими добавками могут служить тугоплавкие оксиды редкоземельных металлов:  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [19] — и тугоплавкие бескислородные соединения: диборид хрома  $\text{CrB}_2$  [20], диборид титана  $\text{TiB}_2$  [17], карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [21]. В [21] керамика изготовлялась реакционным спеканием. При температуре  $2070^{\circ}\text{C}$  и содержании карбида хрома в шихте 20 мас% плотность образца достигала 95% от теоретической. Также в качестве спекающих добавок можно применять металлические сплавы: силикокальций [22] и сплавы кремния с алюминием [23]. Такие добавки увеличивают плотность керамики за счет образования промежуточных соединений, находящихся в жидкой фазе при температуре спекания. Однако использование этих сплавов вызывает значительный рост зерен, что ухудшает трещиностойкость

изделий. Следует отметить, что сплавы кремния с алюминием и кальцием легкоплавки. Для силикокальция при 20 мас% кальция жидкая фаза образуется при  $760^{\circ}\text{C}$ , для сплавов системы Si–Al практически при любом составе она появляется при  $577^{\circ}\text{C}$ .\*\* Поэтому эксплуатация изделий, полученных с использованием таких спекающих добавок, при высоких температурах невозможна.

Учитывая вышесказанное, следует отметить, что сведения о влиянии вида углеродного материала на параметры синтеза карбида бора из элементов и в особенности на его характеристики в литературе ограничены. В частности, практически полностью отсутствует информация об использовании в качестве такого реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе легких углеводородов [24]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза, например, высокодисперсного порошка карбида циркония, характеризующегося широким распределением частиц по размерам [25]. Кроме того, полностью отсутствует информация об использовании такого порошка карбида бора для изготовления керамики.

Целью данной работы являлось исследование процесса синтеза из элементов карбида бора с использованием в качестве углеродного материала НВУ с последующим спеканием путем горячего прессования синтезированного карбида бора и изучение некоторых характеристик полученной керамики.

### Экспериментальная часть

Нановолокнистый углерод состоит из гранул размером 4–8 мкм, образованных плотно переплетенными волокнами диаметром 30–100 нм. НВУ достаточно чист: содержащиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 мас% Ni/10 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); их содержание не превышает 1 мас%. Для использования в синтезе НВУ растирали в порошок в агатовой ступке и просеивали через сито 100 мкм. Удельная поверхность НВУ приблизительно равна  $150 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что существенно выше, чем у ламповой сажи ( $\sim 75 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) [24, 26]. Другим реагентом был аморфный бор марки Б-99В (ТУ 1-92-154–90) с содержанием бора более 99 мас%. Поэтому при их использовании следовало ожидать получения карбида бора высокой чистоты. Оба реагента перед

\* Свойства элементов: Справ. / Под ред. М. Е. Дриц. М.: Металлургия, 1985. С. 98.

\*\* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 124, 820.

использованием выдерживались в печи при 100°C для удаления влаги.

Аморфный бор и НВУ смешивали в массовом соотношении 79:21 (молярном соотношении 41:10), т. е. для получения карбида бора состава  $B_{4.1}C$  (далее смесь просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм). Смешивание компонентов осуществлялось в шаровой планетарной мельнице АГО-2С при ускорении 20g, времени смешения 5 мин и соотношении массы загрузки и массы шаров 8:150.

В данной работе было необходимо получить карбид бора в порошкообразном состоянии, поэтому температура процесса должна была быть заведомо ниже температуры его плавления (2450°C) [1]. Температуры плавления исходных реагентов (бора и углерода) равны 2075 и 4000°C соответственно.\* Поэтому при температуре процесса ниже 2075°C реакция карбидообразования будет твердофазной. Известно [1], что эта реакция начинается при ~1600°C, однако сведения о ее завершенности при этой температуре отсутствуют. Предварительными опытами было установлено, что при нагреве шихты до температур 1600 и 1700°C продукты реакции были рентгеноаморфными при любом времени выдержки ее в реакционном пространстве. Поэтому эксперименты по получению карбида бора были проведены при более высокой температуре — 1800°C. Необходимо учитывать то обстоятельство, что эта реакция экзотермическая, поэтому температура в зоне реакции повышается. Расчет такой температуры, являющейся адиабатической, выполнялся приравниванием теплоты образования карбида бора к его энтальпии по методике, приведенной в [27]. Величина ее при нагреве шихты до температуры 1800°C составила 2494 К = 2221°C. Реальная температура процесса ниже адиабатической и выше заданной в печи по приборам. С учетом тепловых потерь (преимущественно излучением) ее можно оценить в ~1900°C. Эксперименты по синтезу карбида бора проводились в индукционной печи косвенного нагрева. Шихту массой примерно 10 г загружали в тигель цилиндрической формы из стеклоуглерода, помещаемый в кварцевый реактор. Реактор устанавливался в вертикальном положении в многovitковом индукторе печи. Процесс проводили в инертной атмосфере — в токе аргона. Это предотвращало нежелательное азотирование бора и карбида бора. Калибровка по температуре была проведена по температурам плавления сульфида марганца (1615°C) и платины

(1770°C). Наличие карбида бора в продуктах реакции определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 0.15406$  нм). Размер кристаллитов в фазе карбида бора определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [28]. Определение содержания примесей в полученном карбиде бора выполняли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Определение общего бора в образцах карбида бора проводили сплавлением с содой, содержания бора в виде суммы свободного бора и оксида бора — при растворении их в смеси пероксида водорода и азотной кислоты по ГОСТ 5744–85. Морфологию поверхности и размеры частиц образцов изучали на растровом электронном микроскопе S-3400N производства фирмы Hitachi, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы Oxford Instruments. Измерение значений удельной поверхности образцов проводили на приборе Quantachrome NOVA 2200e методом низкотемпературной адсорбции азота. Расчет проводили многоточечным методом БЭТ с помощью программного обеспечения Quantochrome™ Nova Win. Из полученных данных по величине удельной поверхности  $S$  ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) в предположении сферической формы частиц оценивали их средний диаметр  $d$  (мкм):

$$d = \frac{6000}{S\gamma}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — плотность ( $г \cdot см^{-3}$ ).

Известно [1], что параметры решетки карбида бора зависят от его состава. Поэтому для определения состава карбида бора был выполнен его рентгеноструктурный анализ по методике, изложенной в [29]. Рентгенограммы образца (первая в диапазоне углов  $2\theta = 28-93^\circ$ , вторая —  $2\theta = 40-130^\circ$ ) были получены в геометрии Брэгга–Брентано на дифрактометре ARLX'TRA. Определение распределения размеров частиц выполняли на лазерном анализаторе MicroSizer 201 (ВА Инструментс). Очень важным показателем тугоплавких соединений является их стойкость к воздействию агрессивных сред. Термоокислительную стойкость образцов определяли синхронным термическим анализом на приборе Netzsch STA 449 C Jupiter.

Эксперименты по получению керамики из полученного карбида бора проводили на установках горячего прессования. В ряде случаев в качестве спекающей добавки применялся высокодисперсный (средний размер частиц 7.13 мкм) порошок высшего

\* Свойства элементов: Справ. / Под ред. М. Е. Дриц, М.: Металлургия, 1985. С. 151, 197.

карбида хрома [30]. Для определения значений прочности на изгиб и на сжатие из порошка карбида бора первоначально был подготовлен пресс-порошок по методике, описанной в [31]. Размеры полученных гранул составили 200–300 мкм. Для изготовления керамических образцов из гранулированных порошков сначала осуществляли предварительное формование сырых заготовок, которое проводили методом холодного осевого прессования на механическом прессе двухстороннего прессования ЕРМ-120. Полученные компакты засыпали порошком глинозема и выдерживали при температуре 250°C в течение 6 ч для удаления связки. Последующее горячее прессование проводили в установке FCT System HPW 400 при температуре 2100°C и давлении 35 МПа. Выдержка при этом составляла 45 мин. Были определены пористость и водопоглощение полученных образцов. Из образцов готовили заготовки для определения механических характеристик (прочности на изгиб и на сжатие). Все эти показатели определяли в соответствии с ГОСТ 24409–80. Испытания образцов на изгиб и на сжатие проводили на универсальных испытательных комплексах Instron 3366 и Instron 300DX соответственно.

В другой серии экспериментов были определены значения плотности и микротвердости горячепрессованной керамики. Была изучена также ее микроструктура. Для сопоставления спеканию подвергался не только карбид бора, но и смеси его с добавлением 6 и 20 мас% карбида хрома. Порошки карбидов бора и хрома были диспергированы и перемешаны в ацетоне и затем высушены при комнатной температуре в течение 24 ч. Эксперименты по получению керамики проводили на установке горячего прессования конструкции Института автоматики и электрометрии (ИАиЭ) СО РАН. Процесс осуществлялся в среде инертного газа — аргона при давлении прессования примерно 35 МПа и температуре около 1950°C. Температура была выбрана с учетом того факта, что спекание карбида бора при такой температуре будет твердофазным, а карбид хрома при таком ее значении плавится\* и тем самым обеспечивает жидкофазное спекание. Расчетную плотность образцов, содержащих карбид хрома, вычисляли с учетом плотности и содержания этого соединения в исходной шихте. Действительную плотность керамики определяли по отношению массы образца к его объему. Относительную плотность определяли по отношению действительной к при-

веденной в литературе\*\* для монолитных изделий. Микроструктурные исследования проводили для сколов образцов на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 и шлифов образцов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для элементного анализа INCA Energy 350 Oxford Instruments. Так как керамика является непроводящим материалом, с помощью магнетронного напыления на отполированные образцы наносили слой сплава золото–палладий толщиной 2–3 нм. Дополнительно на шлифах проводили определение микротвердости. Измерения микротвердости осуществляли в соответствии с ГОСТ 2999–75 на полуавтоматическом микротвердомере 402 MVD (Wolpert Group) при нагрузке 500 г. Для определения среднего значения на один образец наносили не менее пяти отпечатков. Традиционно этот прибор применяется для определения микротвердости не только керамических материалов, но и ряда сплавов на металлической основе [32].

### Обсуждение результатов

Образцы карбида бора были получены при нагреве шихты до температуры 1800°C в течение 15 мин с последующей выдержкой 15 и 40 мин (образцы 1-1 и 1-2 соответственно). После окончания заданного времени выдержки тигель с продуктами реакции охлаждался в токе аргона до комнатной температуры.

*Рентгенофазовый анализ.* Дифрактограммы образцов 1-1 и 1-2 приведены на рис. 1. Они практически идентичны. На них имеются дифракционные максимумы только одной фазы —  $V_4C_5$ .

Для расчета средних размеров кристаллитов значения их по отдельным рефлексам суммировали, а затем делили на количество пиков, по которым производился расчет. Расчетные размеры кристаллитов в образцах 1-1 и 1-2, вычисленные по рефлексам {012}, {104} и {021} с использованием уравнения Шеррера, составили 17 и 20 нм соответственно.

*Определение элементного состава образцов.* По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа было установлено, что содержание примесей (Cr, Ni, Fe, Ti, Al, Ca, Si, S, Mn, Cu) в обоих образцах находится на следовом уровне. В образце 1-1 суммарное содержание легких элементов (до фтора включительно) составляет 98.44 мас%, в образце 1-2 — 99.06 мас%. Если учесть, что синтез осуществ-

\* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. С. 173.

\*\* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. С. 55.



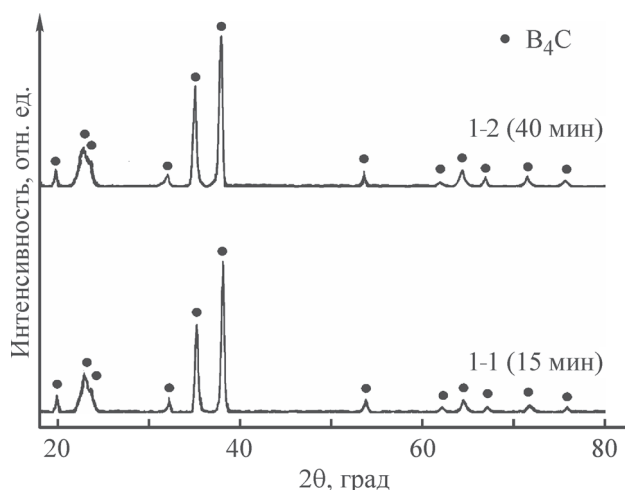


Рис. 1. Дифрактограммы образцов карбида бора.

влялся в инертной газовой среде, то существенное содержание кислорода и азота в образцах является практически невероятным. Следовательно, эти значения относятся преимущественно к суммарному содержанию бора и углерода. Значения общего содержания бора для образцов 1-1 и 1-2 практически одинаковы и составили  $79.38 \pm 1.5$  и  $78.95 \pm 1.5$  мас%, что близко к теоретическому значению (78.26 мас%). Содержание бора для этих же образцов в виде суммы свободного бора и оксида бора составило  $0.47 \pm 0.1$  и  $0.45 \pm 0.1$  мас%.

**Электронно-микроскопический анализ.** Электронные микрофотографии образцов представлены на рис. 2. По данным растровой электронной микроскопии установлено, что образцы 1-1 и 1-2 представляют собой высокодисперсные однородные порошки. Размеры частиц образцов не превышают 1 мкм. Также можно сделать вывод, что увеличение продолжительности синтеза с 15 до 40 мин суще-

ственно не влияет на размеры получаемых частиц или морфологию.

**Результаты определения удельной поверхности.** Для образцов 1-1 и 1-2 значения величин удельной поверхности составили 5.4 и 4.2  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . С использованием полученных данных в предположении сферической формы частиц по формуле (1) оценивался их средний диаметр. Он составил 441 и 567 нм соответственно.

**Определение параметров решетки карбида бора.** Для образцов 1-1 и 1-2 были получены следующие значения параметров ромбоэдрической решетки:  $a = 0.5601 \pm 0.0008$ ,  $c = 1.21 \pm 0.01$  нм. Они соответствуют карбиду бора состава  $\text{B}_{4.00}\text{C}$  [1].

**Седиментационный анализ.** Гистограмма образца 1-1 карбида бора приведена на рис. 3.

По методике, приведенной в [33], для образца 1-1 «геометрическим» методом были определены средние размеры частиц (2.10 мкм), величина стандартного отклонения (2.47) и показателя асимметричности гистограммы (−0.20). Считается [33], что при величинах стандартного отклонения в интервале 2.00–4.00 частицы «плохо отсортированы». Таким образом, частицы образца 1-1 имеют широкое распределение по размерам (они полидисперсны). По нашему мнению, это должно положительно сказываться на получении плотной керамики. Сравнительно небольшое значение степени асимметричности — доказательство симметричности кривой распределения. Размеры «первичных» частиц, оцененные по величинам удельной поверхности по уравнению (1), существенно ниже (441 нм для образца 1-1 и 567 нм для образца 1-2).

**Термогравиметрический анализ.** Окисление карбида бора при нагреве проходит по наиболее термодинамически вероятной реакции [1]

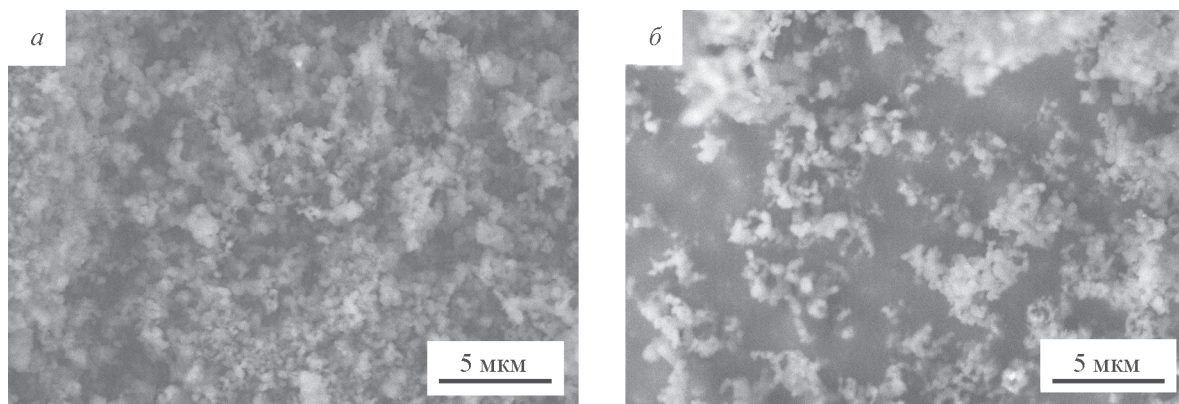
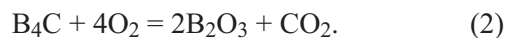


Рис. 2. Снимки РЭМ образцов карбида бора 1-1 (а), 1-2 (б).

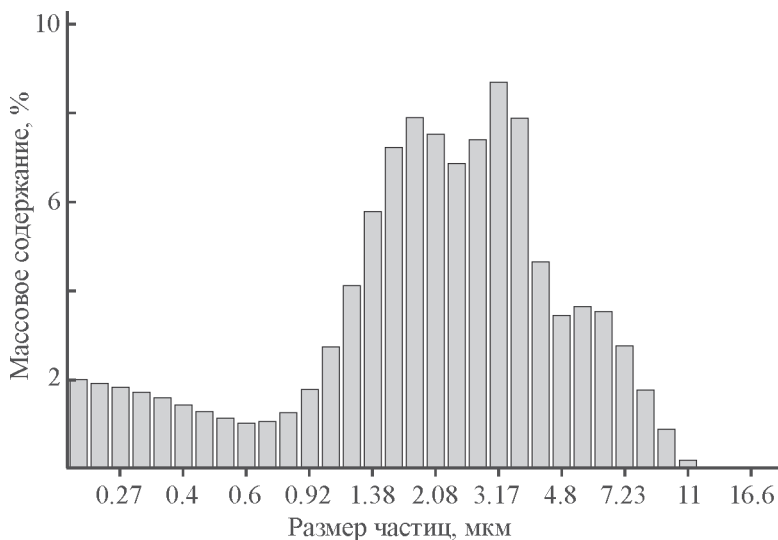


Рис. 3. Гистограмма образца 1-1 карбида бора.

Полному окислению карбида бора по этой реакции соответствует увеличение массы образца до  $(140/56) \cdot 100 = 250$  мас%, т. е. на 150 мас%.

Дериватограммы образцов практически идентичны. Данные результатов термического анализа образца 1-1 приведены на рис. 4.

Температура начала окисления образца  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Прирост массы для образца составил:  $218 - 100 \approx 118$  мас% (доля окислившегося карбида:  $118/250 \approx 0.47$ ). Таким образом, в исследуемом интервале температур карбид бора окисляется частично. Наиболее вероятная причина — защитное действие жидкой пленки образующегося оксида бора (температура

плавления  $\sim 450^\circ\text{C}$  [1]). Отсутствие ДСК-пика, соответствующего экзотермическому процессу, сопровождающемуся убылью массы, в интервале  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  косвенно подтверждает отсутствие непрореагировавшего углеродного материала в образце. Отсутствие эндотермического пика при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$  свидетельствует об отсутствии или крайне незначительном содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  в образце.

*Результаты определения пористости, водопоглощения, прочности на изгиб и на сжатие.* Значения пористости (0.01–0.02%) и водопоглощения (0.01%) спеченных образцов очень низки. Величины прочности на изгиб для пяти испытуемых образцов составили 318, 464, 380, 432 и 437 МПа (среднеарифметическое значение 406 МПа). Величины прочности на сжатие для восьми образцов составили 2098.9, 1717.1, 2017.6, 1484.2, 1022.5, 1568.9, 1467.0, 1043.9 МПа (среднее значение  $1553 \pm 256$  МПа). Значения прочности на изгиб и на сжатие характеризуются большим разбросом. Возможная причина — отсутствие опыта работы при изготовлении пресс-порошка из такого материала. Тем не менее полученные средние значения довольно велики. Так, по литературным данным у горячепрессованного образца с пористостью 1% величина прочности на изгиб составила 340 МПа, а у спеченных в вакууме образцов с различной пористостью прочность на сжатие находилась в интервале 1100–1660 МПа.\*

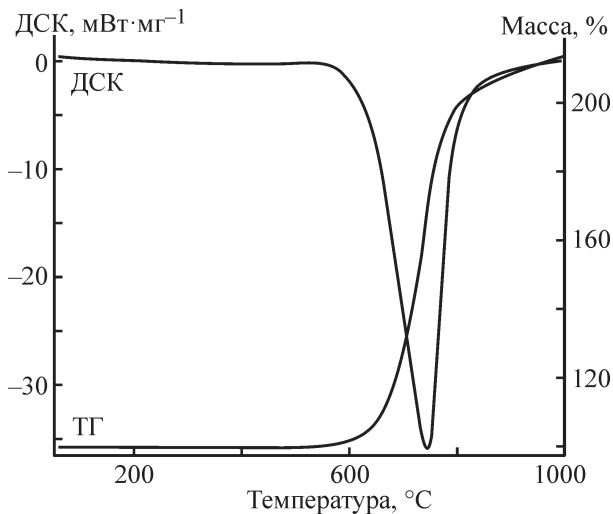


Рис. 4. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образца карбида бора 1-1.

\* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. С. 523, 531.

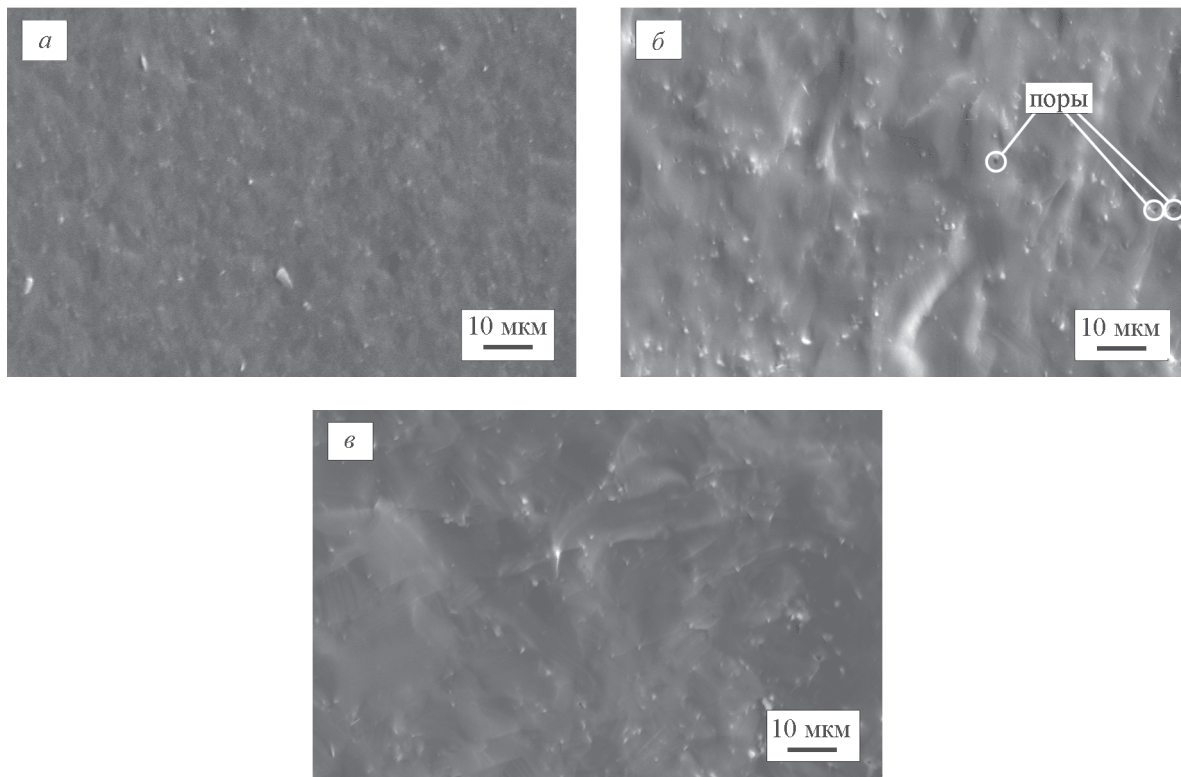


Рис. 5. Микрофотографии сколов: образец I из чистого карбида бора (а), образец II (б), образец III (в).

При изготовлении образцов на установке горячего прессования конструкции Института автоматики и электрометрии (ИАиЭ) СО РАН было установлено, что усадка образца из одного только карбида бора (I) началась при температуре  $\sim 1700^\circ\text{C}$ , а образцов со спекающей добавкой б (II) и 20 мас% карбида хрома (III) — при  $\sim 1500^\circ\text{C}$ . Важно отметить, что по имеющимся в литературе сведениям [21] уплотнение одного только карбида бора начиналось при температуре  $1800\text{--}1830^\circ\text{C}$ , а при добавлении к нему 10 мас% карбида хрома — при  $1750^\circ\text{C}$ . Так как процесс осуществлялся ниже температуры плавления карбида бора, наиболее вероятной причиной сравнительно низкой температуры начала усадки в данном случае является полидисперсность (широкое распределение частиц по размерам) порошка карбида бора, а также высокая дисперсность порошков карбидов бора и хрома. Значения относительной плотности горячепрессованных образцов составили (%): I — 95.0, II — 96.0, III — 96.5. Таким образом, использование спекающей добавки практически не влияет на этот показатель. Анализ поверхности разрушения сколов образцов (рис. 5) показал формирование плотной структуры, отсутствие крупных пор и несплошностей. Незначительное количество закрытых пор наблюдается в образцах, содержащих карбид хрома.

Поры имеют сферическую форму, и их объемная доля мала, что не оказывает отрицательного воздействия на свойства материала. При более высоком содержании карбида хрома пористость значительно уменьшается, замечено наличие литой структуры, что объясняется плавлением легирующей добавки в процессе спекания. Межзеренные границы во всех случаях почти неразличимы.

Качественный элементный анализ образцов показал равномерное распределение хрома в керамическом образце, что свидетельствует о его однородной

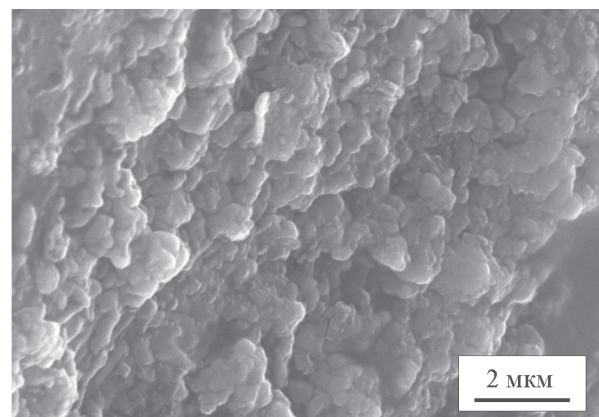


Рис. 6. Структура образца III.



структуре. Также посредством изучения структуры поверхности образцов было определено, что размер зерен образца III, содержащего 20 мас% карбида хрома, составляет порядка 0.5 мкм (рис. 6). Для остальных образцов размеры зерен примерно такие же.

Величина микротвердости составила: образца I —  $41 \pm 3.2$ , образца II —  $46 \pm 2.8$  и образца III —  $45 \pm 2.4$  ГПа. Из полученных результатов видно, что использование спекающей добавки (в данном случае высокодисперсного карбида хрома) приводит к увеличению микротвердости образцов. Эти значения сравнительно велики. В справочной литературе\* сообщается, что для горячепрессованных образцов из одного только карбида бора они находятся в интервале 29.7–47.9 ГПа.

### Выводы

Проведено исследование процесса синтеза полидисперсного порошка карбида бора из элементов — аморфного бора и нановолокнистого углерода с последующим изучением процесса получения керамики на его основе. Синтез проводился в среде инертного газа — аргона. По совокупности рентгенофазового и рентгеноспектрального флуоресцентного методов анализа установлено, что продукты реакции содержат только одну фазу — карбид бора с незначительным содержанием примесей (не более 1.5 мас%). Оптимальные параметры процесса — молярное соотношение бор:углерод = 4.1:1, выдержка при температуре 1900°C в течение 15 мин. Карбид бора характеризуется высокой дисперсностью (средний размер частиц 2.10 мкм) и широким распределением частиц по размерам. Дополнительно проведено исследование процесса спекания горячим прессованием полидисперсного карбида бора (в том числе и с использованием спекающей добавки — высокодисперсного карбида хрома) и изучение некоторых характеристик полученной керамики. При сравнительно невысоких параметрах (давление прессования ~35 МПа и температура ~1900°C) получены образцы с качественными характеристиками: пористость и водопоглощение не более 0.02%, среднее значение прочности на изгиб 406 МПа, среднее значение прочности на сжатие 1553 МПа, относительная плотность 95.0–96.5%, микротвердость на уровне 42 ГПа. При использовании спекающей добавки (карбида хрома) значение микротвердости увеличилось до 45–46 ГПа.

\* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. С. 565.

### Финансирование работы

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 11.7662.2017/БЧ).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Крутский Юрий Леонидович*, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6752-287X>

*Непочатов Юрий Кондратьевич*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6749-2909>

*Пель Александр Николаевич*, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8263-1161>

*Сковородин Иван Николаевич*, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8163-4037>

*Дюкова Ксения Дмитриевна*, к.т.н., м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6052-4215>

*Крутская Татьяна Михайловна*, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1014-9346>

*Кучумова Иванна Денисовна*, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0459-9180>

*Матц Ольга Эвальдовна*, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6442-0774>

*Тюрин Андрей Геннадьевич*, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4757-424X>

*Эмурлаева Юлия Юрьевна*, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4835-4134>

*Подрябинкин Святослав Игоревич*, студент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4366-6190>

### Список литературы

- [1] *Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарчук Н. И., Грабчук Б. Л.* Карбид бора. Киев: Наук. думка, 1988. 216 с.
- [2] *Кременчугский М. В., Савкин Г. Г., Малинов В. И., Рачковский А. И., Сморгчов Г. Ю.* // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 3–4. С. 141–146 [*Kremenchugsky M. V., Savkin G. G., Malinov V. I., Rachkovsky A. I., Smorchkov G. Yu.* // Nanotech. Russ. 2008. V. 3. N 3–4. P. 150–155].
- [3] *Порада А. Н., Гасик М. И.* Электротермия неорганических материалов. М.: Металлургия, 1990. 243 с.
- [4] *Gao Y., Etzold A., Munhollon T., Rafaniello W., Haber R.* // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 61. P. 14–20.
- [5] *Singh R., Singh B., Kumar M., Kumar A.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 15331–15334.



- [6] *Tahara N., Kakiage M., Yanase I., Kobayashi H.* // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 573. P. 58–64.
- [7] *Najafi A., Golestani-Fard F., Rezaie H. R., Ehsani N.* // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 3583–3589.
- [8] *Singh R., Singh B., Kumar M., Kumar A.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 15331–15334.
- [9] *Asgarian P., Nourbakhsh A., Amin P., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Mackenzie K. J. D.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 16399–16408.
- [10] *Farzaneh F., Golestanifard F., Sheikholeslami M. Sh., Nourbakhsh A. A.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 13658–13662.
- [11] *Краснокутский Ю. В., Верецк В. Г.* Получение тугоплавких соединений в плазме. Киев: Вища шк., 1987. 200 с.
- [12] *Лифишиц Е. В., Остапенко И. Т., Постогвард Г. И., Снежко А. И., Шевякова Э. П.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1986. Т. 22. № 11. С. 1835–1838.
- [13] *Sonber J. K., Murthy T. S. R. Ch., Subramanian C., Fotedar R. K., Hubli R. C., Suri A. K.* // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2013. V. 72. N 2. P. 100–107.
- [14] *Heian E. M., Khalsa S. K., Lee J. W., Munir Z. A., Yamamoto T., Ohyanagi M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. N 5. P. 779–783.
- [15] *Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A., Kodera Y., Imai T., Ohyanagi M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. N 6. P. 1382–1387.
- [16] *Казенас Е. К., Цветков Ю. В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
- [17] *Heydari M. S., Baharvandi H. R.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. V. 51. P. 224–232.
- [18] *Moshtaghioun B. M., Ortiz A. L., Gomez-Garcia D., Dominguez-Rodriguez A.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. P. 1991–1998.
- [19] *Wei R., Zhang Y., Gong H., Jiang Y., Zhang Y.* // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 6449–6452.
- [20] *Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 561–565.
- [21] *Li H., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. P. 1073–1081.
- [22] *Ткаченко Ю. Г., Бритун В. Ф., Юрченко Д. З., Очкас Л. Ф., Бовкун Г. А.* // *Порошковая металлургия.* 2004. № 1/2. С. 113–118.
- [23] *Xu C.-M., Zeng H., Zhang G.-J.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 2–6.
- [24] *Кувшинов Г. Г., Попов М. В., Тонкодубов С. Е., Кувшинов Д. Г.* // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 11. С. 1777–1785 [Kuvshinov G. G., Popov M. V., Tonkodubov S. E., Kuvshinov D.G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 11. P. 1407–1416].
- [25] *Крутский Ю. Л., Максимовский Е. А., Попов М. В., Нецкина О. В., Черкасова Н. Ю., Квашина Т. С., Чушенков В. И., Смирнов А. И., Фелюфьянова А. В., Апарнев А. И.* // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 3. С. 389–396 [Krutskii Yu. L., Maksimovskii E. A., Popov M. V., Netskina O. V., Cherkasova N. Yu., Kvashina T. S., Chushenkov V. I., Smirnov A. I., Felofyanova A. V., Aparnev A. I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 428–435].
- [26] *Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J.* // *Powd. Techn.* 2012. V. 217. P. 462–466.
- [27] *Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.* Термодинамический анализ реакций СВС. Черно-головак: ИХФ АН СССР, 1976. 21 с.
- [28] *West A.* Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч. Ч. 1 / Пер. с англ. под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Мир, 1988. 558 с. [West A. R. *Solid State Chemistry and its Applications.* Wiley, Chichester, 1984. 734 p.].
- [29] *Pecharsky V. K., Zavalij P. J.* Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer, 2005. P. 469–479.
- [30] *Крутский Ю. Л., Дюкова К. Д., Баннов А. Г., Ухина А. В., Соколов В. В., Пичугин А. Ю., Крутская Т. М., Нецкина О. В., Самойленко В. В.* // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2014. № 3. С. 3–8.
- [31] *Непочатов Ю. К., Денисова А. А., Красный И. Б., Хахалкин В. В., Бандин А. А.* // *Современная электроника.* 2016. № 3. С. 2–4.
- [32] *Корниенко Е. Е., Никулина А. А., Баннов А. Г., Кузьмин В. И., Мильдербрах М., Безрукова В. А., Жойдик А. А.* // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты.* 2016. № 4. С. 52–56.
- [33] *Blott S. J., Pye K.* // *Earth Surf. Process. Landf.* 2001. V. 26. P. 1237–1248.