УДК 666.762.8: 621.762.862 DOI: 10.18372/0370-2197.1(86).14486

М. Я. ВТЕРКОВСЬКИЙ, Є. В. СОЛОДКИЙ, П. І. ЛОБОДА

КПІ імені Ігоря Сікорського, Київ

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ ОТРИМАНОЇ МЕТОДОМ ІНФІЛЬТРАЦІЇ

У статті розглянуто вплив структури пористого тіла на властивості кераміки на основі карбіду бору отриманої методом інфільтрації. З метою зменшення вмісту залишкового кремнію застосовувалися вуглецевмісні пластифікатори. Отримані композити в основному містять фази B_4C, β-SiC та залишковий Si. Виявлено деякий вміст фази α-SiC. Частина зерен SiC має продовгувату форму, що збільшує механічні властивості. Твердість кераміки на основі B_4C зменшується зі зменшенням вихідної пористості за рахунок зменшення вмісту фаз B_4C та SiC.

***Ключові* слова:** *карбід бору, інфільтрація, вуглець, твердість, фазовий склад.*

Вступ. В наш час в зв'язку з швидкими темпами розвитку промисловості все частіше увагу дослідників привертають матеріали на основі карбіду бору. В першу чергу це пов'язано з унікальним комплексом властивостей карбіду бору (B_4C): висока міцність, твердість, висока абразивність, стійкість до агресивних середовищ в поєднанні з низькою питомою вагою. Завдяки цьому матеріали на основі B_4C застосовуються у машинобудуванні, атомній енергетиці, радіоелектроніці та в військовій галузі. Проте, ковалентна природа хімічного зв'язку в B_4C є причиною складної реалізації процесу спікання. Так, для отримання матеріалів на основі B_4C застосовують різні методи спікання: спікання без прикладення зовнішнього тиску (T = 2100-2300 °C) [1-2], метод гарячого пресування (ГП, T = 2300 °C) [3], гарячого ізостатичного пресування (ГІП, T = 1750 °C) [4], спікання з застосуванням надвисокочастотного випромінювання (мікрохвильове спікання, T = 2000 °C) [5]. Основними недоліками цих методів є високі температури спікання, необхідність застосування додаткових тисків, висока енергоємність процесів та вартість обладнання, обмеженість форм та розмірів спечених виробів.

Як альтернативний метод для отримання високощільних виробів з карбіду бору з високими механічними властивостями використовують метод інфільтрації. Даний метод дозволяє не тільки значно зменшити температури отримання високощільної кераміки на основі B_4C (~1500 °C), а й отримати вироби складної форми. Процес інфільтрації полягає у просочуванні пористої заготовки B_4C розплавом кремнію. Відомо, що на процес формування структури, фазового складу та механічних властивостей кераміки B_4C під час інфільтрації впливає ряд факторів: розмір початкових порошків B_4C [6-8], армування частинками (додавання порошку Ті, який в процесі взаємодії з B_4C утворює TiB_2) [9], температурно-часові умови процесу [10], вид додаткового вуглецю та його кількість [11].

Головним недоліком процесу методу інфільтрації є наявність після просочення в виробах залишкового кремнію, який знижує механічні властивості матеріалу. Так, у роботі [8] авторами було показано, що з зменшенням вмісту залишкового кремнію від 20 до 8 об. % спостерігалося збільшення значення твердості та модуля Юнга (за рахунок збільшення вмісту твердих фаз $B_4C+B_{12}(B, C, Si)_3$). Вміст залишкового кремнію залежить від початкової пористості матеріалу і від

наявності або відсутності джерела вільного (додаткового) вуглецю. З метою зменшення та регулювання кількості залишкового кремнію дослідниками було застосовано різні підходи: додавання елементів, що реагують з кремнієм з утворенням стійких силіцидів [12], додавання елементів або фаз (Ti, Fe, TiC) які в процесі взаємодії з карбідом бору вивільняють вуглець, який далі реагує з кремнієм [13-15], інфільтрація частково спечених зразків B_4C [16].

У роботах [17; 18; 19] авторами було використано цукровий розчин та полікарбосілан як додаткові джерела вуглецю. Було встановлено, що наявність/відсутність додаткового джерела вуглецю впливає на форму зерен SiC, на механізм утворення цих зерен та на механічні властивості композитів. Проте, у роботі [18] також було встановлено, що наявність вільного джерела вуглецю майже не впливає на фазовий склад вихідних композитів. Згідно даних роботи [19] міцність на згин та тріщиностійкість композитів з додатковим вмістом вуглецю (275 МПа та 2.57±0.36 МПа×м$^{1/2}$) є нижчою ніж без джерела вуглецю (385 МПа та 3.62 ± 0.16 МПа×м$^{1/2}$). Така поведінка пояснюється різною міцністю зерен SiC пластинчатої та неправильної полігональної форми.

Постановка завдання. В літературі відсутні дані по впливу вихідної пористості та різних форм вуглецю (вуглецемісткі пластифікатори) на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі B_4C отриманої методом інфільтрації. Саме тому, в роботі основним завданням було встановити вплив природи вуглецевмісного пластифікатору на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі B_4C отриманої методом інфільтрації.

Методика досліджень. У якості вихідних матеріалів було використано два типи порошку карбіду бору ((B_4C, 98%, ВАТ «Запоріжабразив», Україна, позначений як B_4C-1 і B_4C, «Хім Реактив Ко. Лтд», Україна, позначений як B_4C-2) і порошок Si (99,0 %, ХімРеактивКо. Лтд, Україна)). Початковий розмір порошку B_4C-1 становить 250 – 50 мкм, а B_4C-2 має розмір частинок в діапазоні 1 - 10 мкм відповідно.

Змішування 2-х фракцій порошків B_4C крупної та дрібної у співвідношенні 60/40 мас. %. Такий підхід дозволяє використати великі за розміром порошки як початковий матеріал і зменшити температури інфільтрації кераміки в цілому (за рахунок наявності дрібних частинок). Більш того, використання дрібних частинок дозволяє покращити пресуємість порошкової суміші.

Додавання пластифікатора: оскільки карбід бору є крихким матеріалом, то в процесі пресування спостерігається погане ущільнення порошків, яке в майбутньому призводить до утворення тріщин розшарування на боковій поверхні пресовок, або до руйнування пресовки після її випресування [20]. Тому, додавання пластифікатора до порошкової суміші покращує процес пресування. Слід зазначити, що пластифікатори містять в своєму складі різну кількість вуглецю. В якості додаткового джерела вуглецю були застосовані вуглецевмісні пластифікатори: 5 % водний розчин полівінілового спирту (ПВС), 5 % ацетоновий розчин епоксидної смоли (Еп. Смола) (Araldite LY 556, Huntsman Advanced Materials, Швейцарія), 5 % бензиновий розчин синтетичного каучука (СК) (SK DN, ПАТ «Нижнекамскнефтехим», Росія). Розчини пластифікаторів додавалися до порошкової суміші в розрахунку 10 мл розчину на 100 грам суміші. Суміш порошків була гомогенізована протягом 30 хв у кульовому млині в пластиковому контейнері з використанням кульок з карбіду бору.

Початкова пористість зразків є одним з факторів, який впливає на процес просочення. З метою встановлення впливу вихідної пористості на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі карбіду бору було отримано пористі заготовки при різних тисках одновісного пресування 100, 200, 300 та 400 МПа.

Сушка: після пресування зразки поміщалися в вакуумний сушильний шкаф і сушилися при температурі 100 °С протягом 5 годин з метою видалення зайвої вологи та полімеризації вуглецевмісного пластифікатора.

Інфільтрація кремнієм: після сушки порошкові брикети були інфільтровані розплавом кремнію у вакуумній печі (5 Па) при швидкості нагріву 10 °С/хв до температури 1530 °С з витримкою 15 хв. Інфільтрація здійснювалося шляхом розміщення кремнієвих брикетів на пресовки з карбіду бору. Вміст кремнію був визначений, як 55 % від маси зразків. Це значення є близьким до максимального значення пористості після пресування, яка в свою чергу, розраховувалася з характеристик розмірів та маси спресованих циліндрів. У розрахунку пористості, теоретична щільність карбіду бору була 2,51 г/см^3.

Щільність інфільтрованих зразків визначалася Архімедовим методом згідно ASTM B 963-08.

Підготовка поверхні для дослідження: обробку поверхні отриманих зразків здійснювали за допомогою алмазних дисків з розміром алмазних включень до 3 мкм.

Мікроструктура: дослідження та аналіз мікроструктури проводилися на дзеркально відполірованих зразках за допомогою метода скануючої електронної мікроскопії (REM-106I (Selmi, Ukraine). Вміст залишкового кремнію був визначений за допомогою аналізу зображень у програмному забезпеченні “ImageLab”.

РФА: рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків здійснювався на установці RigakuUltima IV (Rigaku Corp., Токіо, Японія) використовуючи CuKα випромінювання (λ = 1.54187 Å). Для уточнюючого методу Рітвельда застосовувалося програмне забезпечення PDXL.

Механічні характеристики: мікротвердість зразків вимірювалася на мікротвердомірі ‘FV700 Vickers Hardness Tester’ (FUTURE-TECH CORP., Японія) при навантаженні 9.8 Н з часом витримки 15 с при застосуванні програмного забезпечення «PRECIDUR HARDNESS TESTER» (Японія).

Обговорення результатів. В результаті дослідження було отримано серію зразків з різною вихідною пористістю та різним типом вуглецевмісного пластифікатора (таблиця 1) при застосуванні різного тиску пресування. У зразках SK100 – SK400 (цифрове значення відповідає тиску пресування) вихідна пористість зменшується з 49,1% до 36,3 % з збільшенням тиску пресування. Аналогічна поведінка спостерігається і в зразках з серії Ероху100-400 (зменшення пористості 34,9 % до 32,7 %) та PVA100-400 (зменшення пористості 45,2 % до 38,5 %).

Характер кривих на рис. 1 свідчить про те, що для різного типу вуглецевмісного пластифікатора при однакових тисках пресування досягається різна пористість. Це пояснюється різними механізмами адсорбції молекул вуглецевмісного пластифікатора (зв’язуючої речовини) на поверхні частинок порошку карбіду бору [20].

Відомо, що в процесі інфільтрації пори в пресовках карбіду бору заповнюються розплавом кремнію. Вихідна пористість пресовок карбіду бору має прямий вплив на кількість вуглецю та кремнію, які заповнють вільні пори, що присутні після пресування [21].

Таблиця 1

Фазовий склад кераміки B_4C після інфільтрації кремнієм

Назва зразка	Тип пластифікатора	$P_{пр}$, МПа	В. пор.	Густина, г/см^3	Фазовий склад, мас. %						HV, ГПа
					B_4C	β-SiC	Si	α-SiC	SiB_6	Fe_xSi	
SK100	синт. каучук	100	49,1	2,51	53	23	20	-	2	1	19,1
SK200	синт. каучук	200	43,5	2,52	52	22,5	23,5	-	1	1	21,3
SK300	синт. каучук	300	39,6	2,48	48	21	25	3	1	<1	19,8
SK400	синт. каучук	400	36,3	2,55	46,4	21	32	-	-	<1	20,4
Epoxy 100	Еп. Смола	100	34,9	2,51	49	24	20	5,5	1,5	-	19,0
Epoxy 200	Еп. Смола	200	33,3	2,49	47	22	22	6	1,5	1,5	24,2
Epoxy 300	Еп. смола	300	32,8	2,48	45	24	23	8	-	-	24,8
Epoxy 400	Еп. Смола	400	32,7	2,48	43	23	34	-			25,7
PVA 100	Полів. спирт	100	45,2	2,51	51	22	25	-	2	-	17,9
PVA 200	Полів. спирт	200	44,4	2,52	49	20	31	-	-	-	22,8
PVA 300	Полів.спирт	300	41,3	2,54	47	18	32	2	-	1	19,6
PVA 400	Полів. спирт	400	38,5	2,54	43	19,5	34	-	1,5	2	22,5

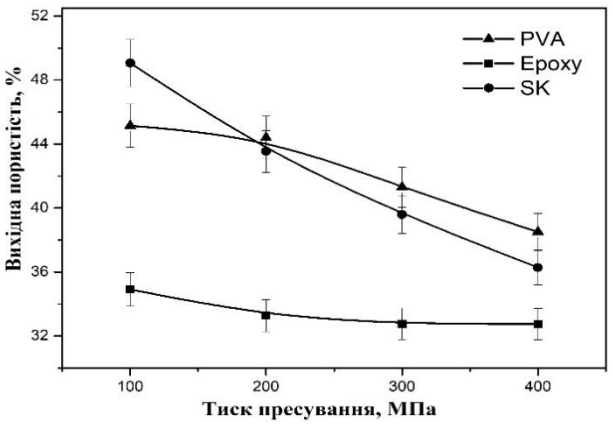


Рис. 1. Залежність початкової пористості кераміки B_4C з різним типом вуглецевмісного пластифікатора від тиску пресування

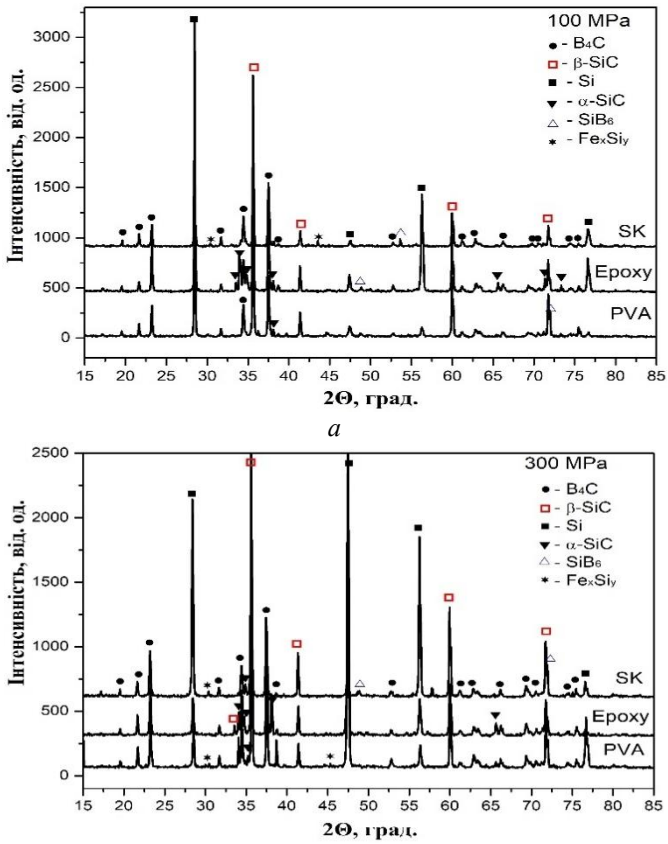
В процесі пресування відбувається ущільнення порошку карбіду бору за рахунок зміщення частинок порошку одна відносно одної. Додавання вуглецевмісного пластифікатора сприяє переміщенню частинок на другій стадії пресування, яка, в свою чергу, характеризується витісненням вологи з глибинних шарів порошку на їхню контактну поверхню. Витіснена волога сприяє ефекту «цементації» крупних порошкових частинок, а збільшення контактної поверхні сприяє, в свою чергу, збільшенню цього ефекту [20]. В той же час, наявність пластифі-

катору є також важливим технологічним фактором, оскільки призводить до збільшення міцності пресовок [22].

Поведінка залежності вихідної пористості від тиску пресування для епоксидної смоли ілюструє можливість отримання близьких значення вихідної пористості як для тиску 200 МПа, так і для 400 МПа.

Фазовий склад отриманої кераміки. Дані рентгенофазового аналізу композитів (рис. 2), отриманих при різному тиску пресування та з використанням різного додаткового джерела вуглецю показав присутність у всіх композитах фаз B_xC, β-SiC та залишкового Si. Наявність цих фаз є характерною, для композитів на основі карбіду бору отриманих інфільтрацією [17; 23]. В той же час в отриманих композитах спостерігаються певні відмінності від типового фазового складу композитів на основі карбіду бору, отриманих методом інфільтрації.

В результаті РФА зразків отриманих після інфільтрації (табл. 1 та рис. 2) було встановлено, що присутність вуглецевмісного пластифікатора та його тип впливають на кількість фази β-SiC та наявність/відсутність фази α-SiC.



а

б

Рис. 2. Результати рентгенофазового аналізу кераміки B_4C з різним типом зв'язки, отриманої при тиску пресування 100 (*а*) та 300 (*б*) МПа

Так, у серії зразків SK100-SK400 та PVA100-400 незначний вміст фази α-SiC (3 та 2 об %) був виявлений лише в зразках отриманих при тиску пресування 300 МПа. Інша ситуація спостерігалася у зразках Epoxy100-400: фаза α-SiC спостері-

галася в зразках отриманих при тисках пресування 100, 200 та 300 МПа. Кількість фази α-SiC варіюється з 5.5 до 8 об. %.

Ми вже спостерігали утворення певної кількості фази α-SiC в попередніх дослідженнях [25]. Фаза α-SiC є стабільною при температурі 1560 °С та при тиску 10 кПа. В нашому ж випадку, фаза α-SiC була виявлена при температурі 1530 °С та при тиску 5 Па. Як було відзначено у [25] одним з можливих варіантів утворення даної фази є екзотермічна природа реакції між вуглецем та кремнієм, яка призводить до збільшення температури всередині зразку.

Утворення SiC з вуглецевмісного пластифікатора досліджувалося шляхом нагрівання 10 г пластифікаторів різного типу та кремнію до 1404±5 °С. Так, було відмічено, що кількість утвореного карбіду кремнію зменшується у ряді: епоксидна смола → синтетичний каучук → полівініловий спирт.

Найбільша кількість 8 мас. % фази α-SiC спостерігається у зразків отриманих при використанні епоксидної смоли. Слід також зазначити, що саме для цього типу зв'язки спостерігалася найменша пористість після пресування (34 – 32 %) і найбільша кількість додаткового вуглецю.

Згідно даних робіт [10; 18; 23; 26; 27] утворення фази β-SiC може відбуватися за наступними механізмами:

(i): фаза β-SiC утворюється у результаті реакції розчинення B_4C у розчині Si. Продуктами взаємодії є $B_{12}(B,C,Si)_3$, BxC, β-SiC, та залишковий Si.

(ii): фаза β-SiC утворюється у результаті реакції розчинення Si вуглецевій фазі. Продуктами взаємодії є B_xC, β-SiC, та залишковий Si.

(iii): реакція вуглецю, який присутній у B_4C, з розплавом кремнію з утворенням B_xC, β-SiC, та залишкового Si.

Проте, у нашому випадку важливим фактором є наявність додаткового джерела вуглецю. Відповідно результатів, отриманих у роботах [17; 21; 23;, 28] можемо зробити висновок, що в випадку присутності додаткового джерела вуглецю, утворення фази SiC відбувається згідно наступних реакцій:

$$Si_{(рідкий)} + C_{(додатковий)} = SiC \quad (1)$$

Після того, як додатковий вуглець прореагував з розчином Si починається реакція:

$$B_4C_{(розчин)} + Si_{(рідкий)} = SiC_{(розчин)} + B_4C_{(вторинний)} + Si_{(залишковий)} \quad (2)$$

В результаті реакції (1), яка супроводжується розчиненням вуглецю у розчині Si, утворюється градієнт концентрації вуглецю між розчиненим вуглецем та початковими зернами B_4C. Так, у результаті реакції (1) утворюється певна кількість «пальцеподібних» частинок SiC. Слід зауважити, що утворення зерен SiC згідно реакції (1) супроводжується 2,33 разовим об'ємним розширенням [6]. Потім, в результаті реакції (2) вуглець з початкових зерен B_4C дифундує на поверхню «пальцеподібних» зерен SiC (які утворилися в результаті реакції 1). В результаті цього відбувається осадження нових зерен SiC. Даний процес супроводжується трансформацією форми зерен SiC з «пальцеподібної» до пластинчатої, і нарешті до багатогранної форми [29].

В той же час, під час РФА зразків отриманих після інфільтрації (табл.1 та рис. 2) було виявлено, що тиск пресування впливає на кількість утворених фаз B_4C, β-SiC та залишкового Si після інфільтрації. З збільшенням тиску пресування для всіх отриманих зразків спостерігається зменшення фаз B_4C та SiC з одночасним збільшенням при цьому залишкового Si. Це пояснюється тим фактом, що

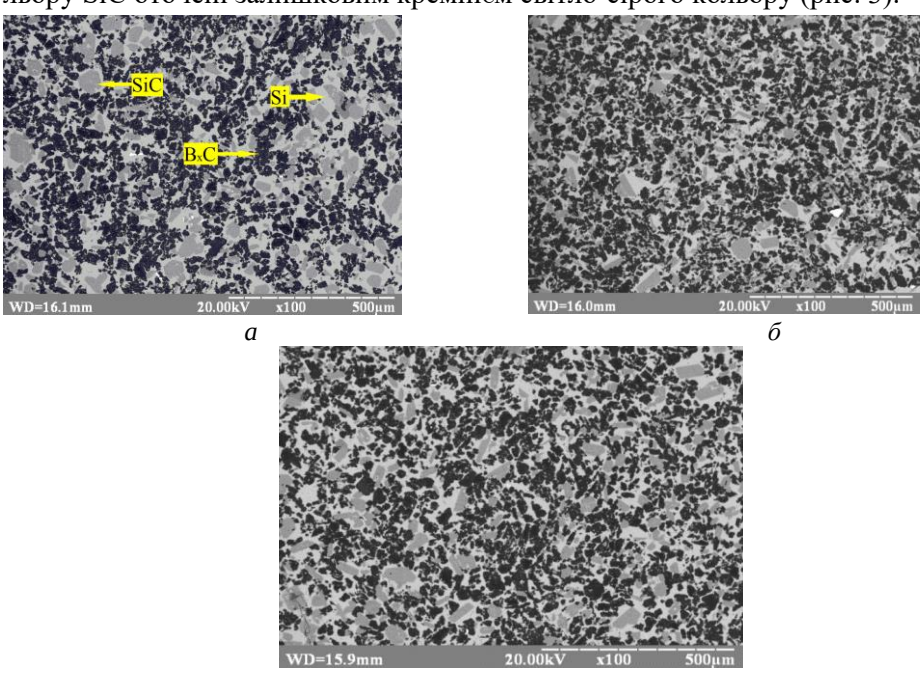
в процесі пресування в зразках залишається певна кількість вуглецевмісного пластифікатора. Вуглець, який присутній в пластифікаторі бере участь у утворенні певної частини початкових зерен SiC (реакція 1). Відповідно, чим більша кількість додаткового вуглецю присутня в зразках, тим більша кількість утвореної фази SiC згідно реакції (1) і більше вуглецю з вихідного B_4C братиме участь у утворенні SiC згідно реакції (2). При тиску пресування 400 МПа спостерігається видалення певної кількості вуглецевмісного пластифікатора через пори, які присутні в зразках після пресування. Відповідно у зразках отриманих при такому тиску пресування вміст додаткового вуглецю є найменший.

Фаза $B_{12}(B,C,Si)_3$, яка спостерігається у композитах на основі карбіду бору з «core-rim» структурою отриманих після інфільтрації [10; 24], не була виявлена під час дослідження наших зразків. Цей факт частково співпадає з даними, отриманими у нашій попередній роботі [25]. Згідно роботи [24] для утворення фази $B_{12}(B,C,Si)_3$ потрібні висока температура та тривалість процесу інфільтрації. У нашому випадку умови експерименту (T = 1530 °С, витримка 15 хв) не є достатніми для утворення $B_{12}(B,C,Si)_3$.

Незначний вміст фази SiB_6 зумовлюється малим часом просочування (15 хв), і відповідно, певна частка фази SiB_6 не встигає прореагувати з додатковим вуглецем з утворенням вторинних зерен B_4C та зерен SiC.

Навність фази Fe_xSi (<1 мас. %) зумовлюється гаявністю домішок заліза в початкових порошках B_4C [25].

Мікроструктура отриманої кераміки. Після просочування отримано типову структуру для композитів на основі карбіду бору отриманих після інфільтрації розплавом кремнію [17; 23; 25]: зерна неправильної форми чорного кольору (B_4C) та зерна «пальцеподібної» і не правильної багатогранної форми сірого кольору SiC оточені залишковим кремнієм світло-сірого кольору (рис. 3).



а *б* *в*

Рис. 3. СЕМ зображення кераміки B_4C отриманої при тиску пресування 200 МПа з різним видом вуглецевмісного пластифікатора: *а* – ПВС, *б* – р-н Еп. Смола, *в* – р-н СК в бензині

Форма зерен B_4C та SiC визначаються кінетикою процесу просочування. Відповідно до даних роботи [10] при температурі 1500 °С та при короткому часу витримки формується неправильна форма зерен B_4C, оскільки зерна не встигають виростати. Слід зазначити, що зерна B_4C характеризуються широким розподілом за розмірами та неправильною формою з переважно хвилястими краями. Форма зерен SiC частково обговорювалася у попередньому підрозділі (див. підпункт «**Фазовий склад отриманої кераміки**»). Так, на мікроструктурі отриманих композитів виявлена частина зерен «пальцеподібної» та неправильної багатогранної форми.

Дослідження мікроструктури отриманих інфільтрованих зразків (рис. 4) у програмному забезпеченні «ImageLab» показало, що вихідна пористість зразків впливає на кількість утворених зерен B_4C та SiC.

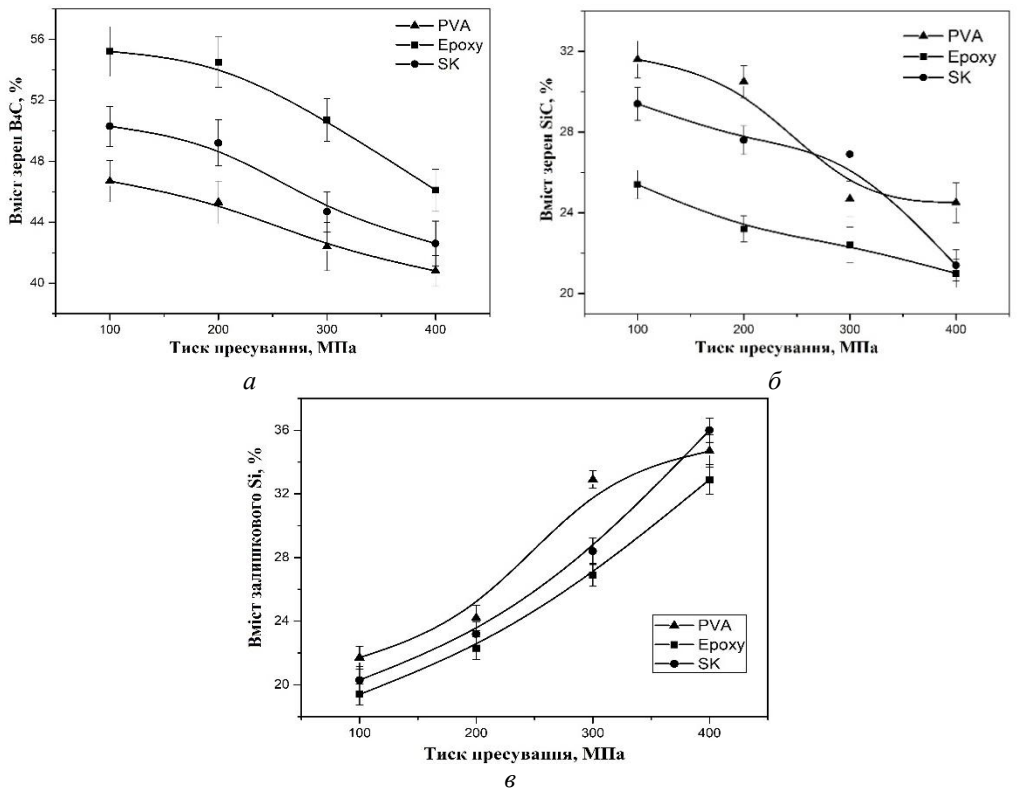


Рис. 4. Залежність вмісту зерен B_4C (*а*), SiC (*б*) та залишкового Si (*в*) від тиску пресування згідно аналізу мікроструктури

Згідно даних роботи [10] під час інфільтрації відбуваються два взаємо конкуруючі між собою процеси: розчинення та взаємодія зерен B_4C з розплавом Si, який споживає частинки B_4C та зменшує їхні розміри. Іншим процесом є осадження фази $B_{12}(C, Si, B)_3$, яке призводить до утворення укрупнених частинок B_4C та збільшення їхнього розміру. Оскільки, згідно даних РФА фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ не була виявлена в наших зразках, то цілком логічним висновком є те, що в нашому випадку відбувається лише процес розчинення зерен B_4C та зменшення їхнього розміру.

Збільшення тиску пресування та одночасне зменшення вихідної пористості зразків спричинює різну поведінку зміни вмісту зерен B_4C,SiC та залишкового Si у діапазоні тисків 100- 400 МПа (рис. 4).

Дані, зображені на рисунку 4 підтверджуються даними РФА. Зміна кількості фаз B_4C, SiC та залишкового Si в залежності тиску пресування обговорювалася нами в попередньому підрозділі див. підпункт «**Фазовий склад отриманої кераміки**»).

Механічні характеристики. Механічні властивості інфільтрованих композитів B_4C залежать від структури та фазового складу кераміки на основі B_4C, отриманої після просочування розплавом кремнію (таблиця 1, рис. 5).

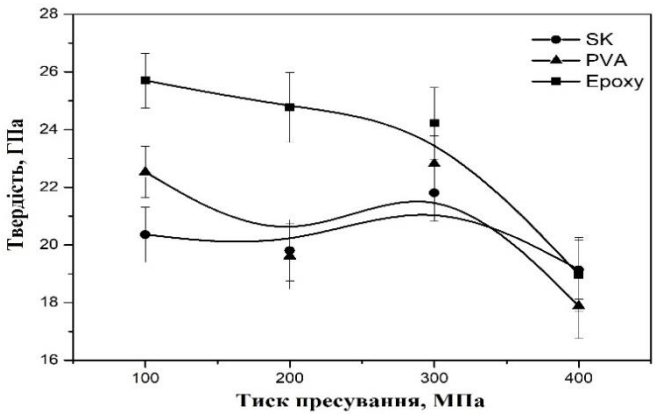


Рис. 5. Залежність зміни мікротвердості кераміки на основі B_4C отриманої інфільтрацією від тиску пресування

Зменшення твердості зі збільшенням тиску пресування пояснюється зменшенням кількості карбіду бору та карбіду кремнію з одночасним збільшенням вільного кремнію.

Помітне збільшення твердості у зразках Epoxy100-400 пояснюється утворенням більшої кількості зерен пальцепобідної та неправильної багатогранної форми фази α-SiC (рис 3, *б*) в порівнянні з зразками PVA100-400 та SK100-400 для яких твердість майже не змінюється.

Висновки. Встановлено вплив вихідної структури поруватих заготовок та типу пластифікатора на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі карбіду бору отриманої в результаті інфільтрації розплавом кремнію.

Показано, що вміст фази B_4C (з 53 об. % по 46 об. %) та SiC (з 23 об.% по 18 об. %) зменшується із зменшенням вихідної пористості з 49 % і по 33 % за рахунок реакції додаткового вуглецю з розплавом кремнію з утворенням зерен SiC, а кількість залишкового Si (з 20 об.% по 34 об.%) збільшується із збільшенням тиску пресування.

При використанні розчину епоксидної смоли в якості вуглецевмісного пластифікатору спостерігається утворення фази α-SiC (5,5 – 8 об. %) за рахунок наявності найбільшої кількості вуглецю в пластифікаторі.

Збільшенням тиску пресування з 100 до 400 МПа призводить до зменшення значень твердості кераміки за рахунок зменшення вмісту кількості фаз з високою твердістю (зменшення кількості зерен вторинного B_4C та новоутворених зерен SiC після інфільтрації).

Список літератури

1. Thevenot F. Formation of carbon-boron bonds / F. Thevenot // Inorganic Reactions and Methods. – Vol. 10. – 1989. - P. 2-11.

2. Thevenot F., Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties / / F. Thevenot // Journal of Nuclear Materials. – Vol. 152. – 1988. – P.154-162.

3. Angers R. Hot pressing of boron carbide / R. Angers and M. Beauvy // Ceram. Int. – Vol. 10. – 1984. – P. 49-55.

4. Schwetz K. Mechanical properties of HIP-treated sintered boron carbide / K. Schwetz, W. Grellner, A. Lipp // Inst. Phys. Con. – Vol. 75. – 1986. - P. 413-26.

5. Katz, J. D. Microwave sintering of boron carbide / J. D. Katz, R. D. Blake, J. J. Petrovic, H. Sheinberg // Met. Powd. Rep. – Vol. 43. – 1988. P. 219 - 226.

6. 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. 39 (2013). – P. 763-770.,

7. Zhang C.P. Effect of particle size distribution on microstructure and mechanical properties of SiC/B 4 C composites / C.P. Zhang, H.Q. Ru, X.L. Dai, Y.F. Xu, W. Wang, X.Y. Yue // Rare Metal Mate. Eng. 42. – 2013. – P. 497-500.

8. 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. Darie, N. Frage // Int. J. Appl. Ceram. Tec. – №6. – 2009. – P. 492-500.

9. Patel M. Processing and characterization of B 4 C-SiC-Si-TiB 2 composites / M. Patel, J. Subrahmanyam, V.V. Bhanu Prasad, R. Goyal // Mat. Sci. Eng. A-Struct. – № 527. – 2010. – P. 4109-4112..

10. Zhang C. The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration / C. Zhang, H. Ru, W. Wang, X. Yue, J. Zhao // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 97, Is. 10. – P. 3286-3293

11. Zhang C.P. Studies on the SiC/B 4 C composite fabricated by reaction bonded SiC / C.P. Zhang, H.Q. Ru, X.Y. Yue, W. Wang // Rare Metal Mate. Eng. – 40. – 2011. – P. 536-539.

12. Messner R. P. Processing of Reaction-Bonded Silicon Carbide without Residual Silicon Phase / R. P. Messner and Y. M. Chiang // Ceram. Eng. Sci. Proc. – № 9. – 1988. – P. 1052–1060..

13. Пат. 5543370 США, МПК C04B35/645. Composite Materials Based on Boron Carbide, Titanium Diboride and Elemental Carbon and Processes for the Preparation of Same / L. Sigl, H. Thaler, and K. A. Schwetz. заявл. 24.05.1994. опубл. 6.08.1996.

14. Sigl L. S. Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide Sintered with TiC / L. S. Sigl // J. Eur. Ceram. Soc. – Vol. 8. – 1998. – P. 1521–1529.

15. Hayun S. Synthesis of Dense B 4 C–SiC–TiB 2 Composites / S. Hayun, N. Frage, H. Dilman, V. Tourbabin, and M. P. Dariel // Ceramic Transactions. – Vol. 178. – ed., E. Medvedovski. Ceramic Armor and Armor Systems II, American Ceramic Society. – 2006. – P. 37–44.

16. H. Prigozin. Synthesis of Superhard B 4 C–SiC Composites / M.Sc. Thesis, Department of Material Engineering, Ben-Gurion University, Israel, 2005.

17. Hayun S. The morphology of ceramic phases in BxC–SiC–Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage and M. P. Dariel // J. Solid State Chem. – Vol.179. – 2006. – P. 2875–2879.

18. Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of reaction bonded B4C-SiC composites: the effect of polycarbosilane addition / Y. Zhou, D. Ni, Y. Kan, P. He et al. // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43, Is. 8. – P. 5887-5895.

19. 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, N. Frage // Advances in Sintering Science and Technology. – Vol. 209. – 2009. – P. 29 – 39.

20. Попильский Р.Я Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. - 176 с.].

21. Dariel M.P. Reaction bonded boron carbide: recent developments / M.P. Dariel, N. Frage // Adv. Appl. Ceram. – Vol. – 111. – 2012. – P. 301–310.

22. Кипарисов С.С. Порошковая металургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – Изд. Второе перераб. И доп. - М.: Металлургия, 1980. – 496 с.

23. 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. – Vol. 30. – 2010. – P. 1007–1014.

24. Hayun S. Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure / S. Hayun, A.Weizmann, H. Dilman, M. P. Dariel, N. Frage // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 176. – 2009. – P.1-7.

25. Solodkyi I. Addition of carbon fibers into B_4C infiltrated with molten silicon / I. Solodkyi, O. Bezdorozhev, M. Vterkovskiy, I. Bogomol, V. Bolbut, M. Krüger, P. Badica , P. Loboda // Ceramics International. – Vol. 45. – 2019. – P. 168 – 174.

26. Mallick D. Development of Multi-Phase B-Si-C Ceramic Composite by Reaction Sintering, / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh, O. P. Chakrabart, S. Biswas, and H. S. Maiti // Ceramics International. – Vol. 35. – 2009. – P. 1667–1669.

27 Patel M. Compressive Property of Liquid Silicon (Infiltrated) Boron Carbide / M. Patel, V. V. B. Prasad, and J. Subrahmanyam // Transactions of the Indian Institute of Metals. – Vol. 63. – 2010. – P. 863– 866.

28. Chen Z.F. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide-boron carbide composites / Z.F. Chen, Y.C. Su, Y.B. Cheng // Key Engineering Materials. – 2007. – Vol. 352. – P. 207-212.

29 Ness J. N. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide / J. N. Ness, T. F. Page // Journal of Materials Science. Vol. 21. – 1986. – P. 1377–1397.

Стаття надійшла до редакції 27.02.2020.

Втерковський Михайло Ярославович – аспірант кафедри Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Інженерно – фізичного факультету, КПІ імені Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна, тел. (098) 858-60-93, E-mail: m.vterkovskiy@gmail.com

Солодкий Євген Васильович – канд. техн. наук., с. н. с. кафедри Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Інженерно – фізичного факультету, КПІ імені Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна, E-mail: evgen.solodky@gmail.com.

Лобода Петро Іванович – док. техн. наук., проф. кафедри Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Інженерно – фізичного факультету, КПІ імені Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна, E-mail: decan@iff.kpi.ua.

M. Ya. VTERKOVSKYI, Ie. V. SOLODKYI, P. I. LOBODA

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PHASE COMPOSITION, STRUCTURE FORMATION AND MECHANICAL PROPERTIES ON BORON CARBIDE BASED CERAMIC OBTAINED BY AN INFILTRATION METHOD

The influence of porous body structure on the properties of ceramics based on boron carbide obtained by infiltration was considered in the article. To reduce the content of residual silicon, carbon-containing binders (polyvinyl alcohol, epoxy resin and synthetic rubber) were used. The obtained composites mainly contain the B_4C, β-SiC and residual Si phases. The content of the B_4C, β-SiC phases decreases with decrease the initial porosity due to the reaction of additional carbon with the silicon melt to form SiC grains, and the amount of residual Si increases with increasing compression pressure. Some content of the α-SiC phase was detected. Phase $B_{12}(B,C,Si)_3$ was not detected due to the short infiltration time. The shape and size of B_4C and SiC grains are determined by the kinetics of the infiltration process. B_4C grain growth was not observed due to the low temperatures and the short duration of the infiltration process. The shape of the SiC grains is partially changed from the elongated to the irregular shape. Part of the SiC grains have an elongated shape that increases the mechanical properties. The hardness of B_4C-based ceramics decreases with decreasing initial porosity by reducing the B_4C and SiC phases.

Keywords: boron carbide, infiltration, carbon, hardness, phase composition.

References

1. Thevenot F. Formation of carbon-boron bonds / F. Thevenot // Inorganic Reactions and Methods. – Vol. 10. – 1989. - P. 2-11.
2. Thevenot F., Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties / / F. Thevenot // Journal of Nuclear Materials. – Vol. 152. – 1988. – P.154-162.
3. Angers R. Hot pressing of boron carbide / R. Angers and M. Beauvy // Ceram. Int. – Vol. 10. – 1984. – P. 49-55.
4. Schwetz K. Mechanical properties of HIP-treated sintered boron carbide / K. Schwetz, W. Grellner, A. Lipp // Inst. Phys. Con. – Vol. 75. – 1986. - P. 413-26.
5. Katz, J. D. Microwave sintering of boron carbide / J. D. Katz, R. D. Blake, J. J. Petrovic, H. Sheinberg // Met. Powd. Rep. – Vol. 43. – 1988. P. 219 - 226.
6. 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. 39 (2013). – P. 763-770.,
7. Zhang C.P. Effect of particle size distribution on microstructure and mechanical properties of SiC/B 4 C composites / C.P. Zhang, H.Q. Ru, X.L. Dai, Y.F. Xu, W. Wang, X.Y. Yue // Rare Metal Mate. Eng. 42. – 2013. – P. 497-500.
8. 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. Darie, N. Frage // Int. J. Appl. Ceram. Tec. – №6. – 2009. – P. 492-500.
9. Patel M. Processing and characterization of B 4 C-SiC-Si-TiB 2 composites / M. Patel, J. Subrahmanyam, V.V. Bhanu Prasad, R. Goyal // Mat. Sci. Eng. A-Struct. – № 527. – 2010. – P. 4109-4112..
10. Zhang C. The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration / C. Zhang, H. Ru, W. Wang, X. Yue, J. Zhao // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 97, Is. 10. – P. 3286-3293
11. Zhang C.P. Studies on the SiC/B 4 C composite fabricated by reaction bonded SiC / C.P. Zhang, H.Q. Ru, X.Y. Yue, W. Wang // Rare Metal Mate. Eng. – 40. – 2011. – P. 536-539.
12. Messner R. P. Processing of Reaction-Bonded Silicon Carbide without Residual Silicon Phase / R. P. Messner and Y. M. Chiang // Ceram. Eng. Sci. Proc. – № 9. – 1988. – P. 1052–1060..

13. Пат. 5543370 США, МПК C04B35/645. Composite Materials Based on Boron Carbide, Titanium Diboride and Elemental Carbon and Processes for the Preparation of Same / L. Sigl, H. Thaler, and K. A. Schwetz. заявл. 24.05.1994. опубл. 6.08.1996.

14. Sigl L. S. Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide Sintered with TiC / L. S. Sigl // J. Eur. Ceram. Soc. – Vol. 8. – 1998. – P. 1521–1529.

15. Hayun S. Synthesis of Dense B 4 C–SiC–TiB 2 Composites / S. Hayun, N. Frage, H. Dilman, V. Tourbabin, and M. P. Dariel // Ceramic Transactions. – Vol. 178. – ed., E. Medvedovski. Ceramic Armor and Armor Systems II, American Ceramic Society. – 2006. – P. 37–44.

16. H. Prigozin. Synthesis of Superhard B 4 C–SiC Composites / M.Sc. Thesis, Department of Material Engineering, Ben-Gurion University, Israel, 2005.

17. Hayun S. The morphology of ceramic phases in BxC–SiC–Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage and M. P. Dariel // J. Solid State Chem. – Vol.179. – 2006. – P. 2875–2879.

18. Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of reaction bonded B4C-SiC composites: the effect of polycarbosilane addition / Y. Zhou, D. Ni, Y. Kan, P. He et al. // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43, Is. 8. – P. 5887-5895.

19. 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, N. Frage // Advances in Sintering Science and Technology. – Vol. 209. – 2009. – P. 29 – 39.

20. Popil'skij R.Ja Pressovanie poroshkovyh keramicheskih mass / R.Ja. Popil'skij, Ju.E. Pivinskij. – M.: Metallurgija, 1983. - 176 s.].

21. Dariel M.P. Reaction bonded boron carbide: recent developments / M.P. Dariel, N. Frage // Adv. Appl. Ceram. – Vol. – 111. – 2012. – P. 301–310.

22. Kiparisov S.S. Poroshkovaja metalurgija / S. S. Kiparisov, G. A. Libenson. – Izd. Vtoroe pererab. I dop. - M.: Metallurgija, 1980. – 496 s.

23. 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. – Vol. 30. – 2010. – P. 1007–1014.

24. Hayun S. Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure / S. Hayun, A.Weizmann, H. Dilman, M. P. Dariel, N. Frage // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 176. – 2009. – P.1-7.

25. Solodkyi I. Addition of carbon fibers into B_4C infiltrated with molten silicon / I. Solodkyi, O. Bezdorozhev, M. Vterkovskiy, I. Bogomol, V. Bolbut, M. Krüger, P. Badica , P. Loboda // Ceramics International. – Vol. 45. – 2019. – P. 168 – 174.

26. Mallick D. Development of Multi-Phase B-Si-C Ceramic Composite by Reaction Sintering, / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh, O. P. Chakrabart, S. Biswas, and H. S. Maiti // Ceramics International. – Vol. 35. – 2009. – P. 1667–1669.

27 Patel M. Compressive Property of Liquid Silicon (Infiltrated) Boron Carbide / M. Patel, V. V. B. Prasad, and J. Subrahmanyam // Transactions of the Indian Institute of Metals. – Vol. 63. – 2010. – P. 863– 866.

28. Chen Z.F. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide-boron carbide composites / Z.F. Chen, Y.C. Su, Y.B. Cheng // Key Engineering Materials. – 2007. – Vol. 352. – P. 207-212.

29 Ness J. N. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide / J. N. Ness, T. F. Page // Journal of Materials Science. Vol. 21. – 1986. – P. 1377–1397.