Процессы получения и свойства порошков
Production Processes and Properties of Powders

УДК 621.762
https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-5-14

Научная статья
Research article

Получение керамики из карбида бора с добавками на основе хрома (Cr_3C_2, CrB_2)

Ю. З. Васильева, П. В. Поваляев, А. А. Кузнецова, А. Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30

yzv1@tpu.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса искрового плазменного спекания порошков системы «бор–углерод–хром», а именно карбидов бора и хрома, а также диборида хрома. Синтез порошков (B_4C, CrB_2 и Cr_3C_2) для спекания осуществлялся с использованием оригинального безвакуумного электродугового реактора постоянного тока при длительности обработки исходной смеси порошков воздействием дугового разряда 60 с и силе тока, установленной на источнике постоянного тока, 200 А. Спекание объемных образцов на основе карбида бора (B_4C) и диборида хрома (CrB_2) проводилось при одинаковых параметрах – температуре $t = 1800$ °С и давлении $P = 60$ МПа, а спекание керамического образца на основе карбида хрома (Cr_3C_2) – при $t = 1300$ °С и $P = 30$ МПа. Также в процессе спекания объемных образцов на основе карбида бора в ряде случаев применялись спекающие добавки – 25 мас. % Cr_3C_2 и 20 мас. % CrB_2. Посредством рентгеновской дифрактометрии был изучен фазовый состав спеченных образцов. Микроструктуру и элементный состав полученных образцов определяли с помощью растровой электронной микроскопии. Твердость спеченной керамики оценивали с использованием твердомера с наконечником Виккерса при малой нагрузке в 1 кг – установлено, что твердость образца B_4C составляет 22,7 ± 1,8 ГПа, CrB_2 – 12,6 ± 0,3 ГПа, Cr_3C_2 – 11,4 ± 0,1 ГПа. Введение спекающей добавки в виде 25 мас. % Cr_3C_2 при получении керамики на основе B_4C привело к снижению твердости до 17,7 ± 5,6 ГПа, однако наблюдалось повышение трещиностойкости полученного образца с 2,5 ± 0,2 до 3,3 ± 0,3 МПа·м$^{1/2}$. Добавка 20 мас. % CrB_2 при спекании B_4C позволила увеличить твердость объемного образца с 22,7 ± 1,8 до 26,8 ± 1,3 ГПа.

Ключевые слова: композиционная керамика, B_4C, CrB_2, Cr_3C_2, безвакуумный электродуговой метод, искровое плазменное спекание, твердость

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0011).

Для цитирования: Васильева Ю.З., Поваляев П.В., Кузнецова А.А., Пак А.Я. Получение керамики из карбида бора с добавками на основе хрома (Cr_3C_2, CrB_2). *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(3):5–14. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-5-14

Obtaining ceramics from boron carbide with chromium-based additives (Cr_3C_2, CrB_2)

Yu. Z. Vassilyeva, P. V. Povalyaev, A. A. Kuznetsova, A. Ya. Pak

National Research Tomsk Polytechnic University
30 Lenin Prosp., Tomsk 634050, Russia

yzv1@tpu.ru

Abstract. This study presents the results of spark plasma sintering of powders within the boron–carbon–chromium system, focusing on boron carbide (B_4C), chromium carbide (Cr_3C_2), and chromium diboride (CrB_2). The powders were synthesized using the original vacuum-free direct current arc reactor, where the starting powder mixture was exposed to an arc discharge for 60 s under a direct current of 200 A. Bulk samples based on B_4C and CrB_2 were sintered under identical conditions, with a temperature of 1800 °C and a pressure of 60 MPa, while the sintering of Cr_3C_2-based ceramics was conducted at 1300 °C and 30 MPa. In

© 2025 г. Ю. З. Васильева, П. В. Поваляев, А. А. Кузнецова, А. Я. Пак

some cases, sintering additives – 25 wt. % Cr_3C_2 and 20 wt. % CrB_2 – were introduced during the sintering of B_4C-based bulk samples. The phase composition of the sintered samples was analyzed using *X*-ray diffraction (XRD), while the microstructure and elemental composition were examined via scanning electron microscopy (SEM). The hardness of the sintered ceramics was measured using a Vickers indenter under a load of 1 kg, revealing hardness values of 22.7 ± 1.8 GPa for B_4C, 12.6 ± 0.3 GPa for CrB_2, and 11.4 ± 0.1 GPa for Cr_3C_2. The introduction of 25 wt. % Cr_3C_2 as a sintering additive in B_4C-based ceramics reduced the hardness to 17.7 ± 5.6 GPa; however, it significantly improved the fracture toughness, increasing it from 2.5 ± 0.2 to 3.3 ± 0.3 MPa·m$^{1/2}$. Conversely, the addition of 20 wt. % CrB_2 during B_4C sintering led to an increase in the bulk sample's hardness from 22.7 ± 1.8 GPa to 26.8 ± 1.3 GPa.

Keywords: composite ceramics, B_4C, CrB_2, Cr_3C_2, vacuum-free arc discharge method, spark plasma synthesis, hardness

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FSWW-2023-0011).

For citation: Vassilyeva Yu.Z., Povalyaev P.V., Kuznetsova A.A., Pak A.Ya. Obtaining ceramics from boron carbide with chromium-based additives (Cr_3C_2, CrB_2). *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):5–14.
https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-5-14

Введение

Карбид бора (B_4C) – это один из наиболее перспективных сверхтвердых материалов в своем классе, ставший широко известным благодаря своим уникальным свойствам, – например, высокая температура плавления (в соответствии с диаграммой состояния карбида бора ~2450 °C), термостабильность [1]. Керамика, спеченная на основе карбида бора, обладает высокой твердостью (~29 ГПа) при относительно низкой плотности (2,52 г/см^3) [2]. Свойства данного материала обусловливают его применение при изготовлении огнеупорных изделий, производстве абразивных материалов и абсорбентов нейтронного излучения [1], покрытий на режущих инструментах [3] и средств защиты от баллистических снарядов [4].

Повышение характеристик керамических изделий из B_4C возможно путем введения спекающих добавок. Существует множество исследований по влиянию добавок на механические свойства готовой керамики на основе карбида бора. В работах [5–8] говорится о возможности улучшения свойств керамики на основе карбида бора путем добавления карбидов, боридов кремния и хрома. Например, в работе [6] показано, что при добавлении спекающей добавки Cr_3C_2 в B_4C заметно увеличивается скорость усадки при достаточно высокой относительной плотности (до 95 %) и прочности на изгиб (до 440 МПа). Из ранее опубликованных исследовательских работ [5; 9] установлено, что введение спекающей добавки в виде диборида хрома может улучшать механические свойства керамики на основе карбида бора. В исследовании [5] добавление спекающей добавки CrB_2 в количестве 20 мол. % повышает вязкость разрушения спеченной керамики до 3,5 МПа·м$^{1/2}$ при прочности на изгиб 630 МПа. В свою очередь, в работе [9] был получен композит B_4C–10 мол.%CrB_2 с вязкостью разрушения 5,25 МПа·м$^{1/2}$ (без добавок – 4,33 МПа·м$^{1/2}$) и значением микротвердости 37,1 ГПа (без добавок – 35,5 ГПа).

К основным методам получения карбида бора относятся карботермическое восстановление из оксида бора [2; 10], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [11; 12], механическая активация с последующей термической обработкой [13] и др. Перспективным методом получения карбидов является электродуговой метод синтеза материалов, позволяющий достичь высоких температур в широком диапазоне при высоких скоростях нагрева [14]. В предыдущих исследованиях авторов была показана возможность получения карбида бора безвакуумным электродуговым методом с использованием горизонтальной схемы разрядного контура. Для реализации процесса синтеза материалов данным методом не требуется проведение дополнительных мероприятий по созданию инертной среды в зоне реакции, а также обеспечение герметичности реакционной камеры ввиду возможности работы безвакуумного электродугового реактора в атмосфере воздуха, что значительно упрощает конструкцию дугового реактора и позволяет сократить продолжительность рабочего цикла [15].

Цель настоящей работы – исследование процесса получения порошковых материалов карбида бора, а также диборида и карбида хрома методом безвакуумного электродугового синтеза с последующим спеканием полученных порошков. Важным аспектом данной работы является изучение механических свойств получаемых керамических образцов и исследование влияния спекающих добавок в виде соединений CrB_2 и Cr_3C_2 на механические свойства керамических композиционных материалов на основе карбида бора B_4C.

Материалы и методы исследований

Синтез порошков (B_4C, Cr_3C_2, CrB_2) для спекания проводился безвакуумным электродуговым методом

на оригинальном реакторе с модернизированной конфигурацией разрядного контура; принципиальная схема реактора и процесс получения материалов с их характеристиками приведены в работах [16–18]. Данный реактор оснащен источником постоянного тока (ИПТ) с диапазоном регулирования тока от 20 до 220 А. Отрицательный вывод ИПТ подключался к алюминиевой пластине с отверстиями под установку графитовых тиглей, а положительный вывод ИПТ – к стальной гильзе, расположенной вертикально над алюминиевой пластиной. Исходные порошки размещались в полости тигля и закрывались графитовой крышкой. Посредством контакта электрода и крышки графитового тигля происходило инициирование дугового разряда. Горение дугового разряда поддерживалось в течение заданного времени, по истечении которого процесс прерывался. В табл. 1 представлены параметры работы дугового реактора при синтезе указанных материалов.

Спекание керамических образцов осуществлялось методом искрового плазменного спекания (ИПС, англ. – SPS) на установке GT Advances Technologies SPS 10-4. При изготовлении объемного керамического образца в вакууме производилось одновременное прессование и спекание порошкового материала. Проведено спекание 5 объемных образцов цилиндрической формы с диаметром 12,7 мм и высотой 3 мм при параметрах спекания, выбранных согласно литературным данным и указанных в табл. 2. Были спечены таблетки из порошков карбида бора, а также карбида бора с добавлением карбида хрома и диборида хрома. Перед спеканием объемного образца каждого состава выполнялось измельчение исходного порошка/смеси порошков в шаровой мельнице в течение 5 мин в размольном стакане из карбида вольфрама.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза и спекания осуществлялся методом рентгеновской дифрактометрии с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000 с Cu$K_{\alpha 1}$-излучением (λ = 1,54060 Å). Морфологию микроразмерных объектов в составе продуктов синтеза и спекания оценивали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с приставкой Oxford X-Max 50 для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с Si/Li-кристаллическим детектором. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100F, оснащенного приставкой EX-24063JGT для ЭДС.

Для полученных керамических образцов была измерена плотность гидростатическим методом на специальной приставке к аналитическим весам HR-250AZ (A&D Company) в дистиллированной воде. Твердость спеченной керамики оценивали с помощью твердомера Pruftechnik KB-30S с наконечником Виккерса при малой нагрузке в 1 кг. Трещиностойкость объемных образцов определяли методом индентирования при измерении по снимкам электронной микроскопии длины трещин, исходящих из основания пирамиды Виккерса и сформированных в результате воздействия нагрузки 1 кг на твердомере Pruftechnik KB-30S.

Результаты исследования и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) синтезированного порошка подтверждает образование карбида бора B_4C (JCPDS № 35-798, пространственная группа *R*-3*m*, ромбоэдрическая сингония) в результате воздействия теплового поля дугового разряда, инициированного в воздухе при нормальном атмосферном давлении, силе тока 200 А и длительности воздействия на смесь бора и углерода в течение 60 с. Стоит отметить присутствие следов исходного бора на картине рентгеновской дифракции, о чем свидетельствует широкая линия (гало) с угловой шириной 2θ = 10÷20°. Также в образце идентифицируется дифракционный максимум на 2$\theta \approx$ 26,1°, принадлежащий фазе графита.

Дополнительно на рис. 1 приведены картины рентгеновской дифракции для порошков карбида и диборида хрома. Согласно рентгеновским дифрактограммам, полученный порошок карбида хрома представлен кристаллической фазой Cr_3C_2 (JCPDS 35-0804, орторомбическая структура), порошок диборида хрома – фазой CrB_2 (JCPDS 34-369, гексагональная структура).

Исследование морфологического состава синтезированного порошка карбида бора было выпол-

Таблица 1. **Параметры синтеза порошковых материалов**

Table 1. **Parameters of synthesis of powder materials**

Материал	Атомарное соотношение	Сила тока, А	Длительность поддержания дугового разряда, с	Количество энергии, кВт·ч
B_4C [16]	4,00:1,00	200	60	0,061
Cr_3C_2 [17]	3,00:2,45			0,067
CrB_2 [18]	1,00:2,55			0,064

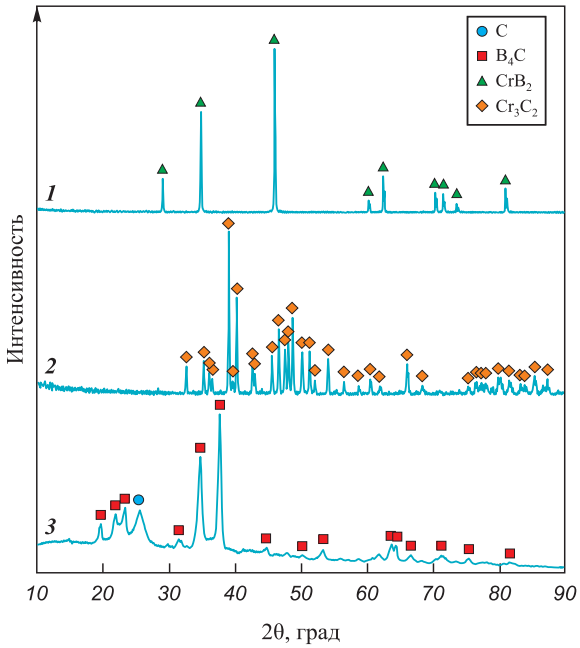

Рис. 1. Типичные картины рентгеновской дифракции синтезированных порошков CrB_2, Cr_3C_2 и B_4C

1 – диборид хрома, ***2*** – карбид хрома, ***3*** – карбид бора

Fig. 1. Typical *X*-ray diffraction patterns of the synthesized CrB_2, Cr_3C_2 and B_4C powders

1 – chromium diboride, ***2*** – chromium carbide, ***3*** – boron carbide

нено методом растровой электронной микроскопии. На рис. 2 приведен типичный РЭМ-снимок.

Новообразованные частицы карбида бора представлены агломератами с широким распределением по размерам от ~100 до ~500 мкм с максимумом распределения 100–150 мкм (рис. 2, *а*, вставка). Согласно элементному анализу, типичные частицы содержат в составе атомы бора (78,93 ат. %) и углерода (21,07 ат. %), соотношение которых соответствует стехиометрии карбида бора B_4C, которая ранее была определена по результатам РФА. В образцах

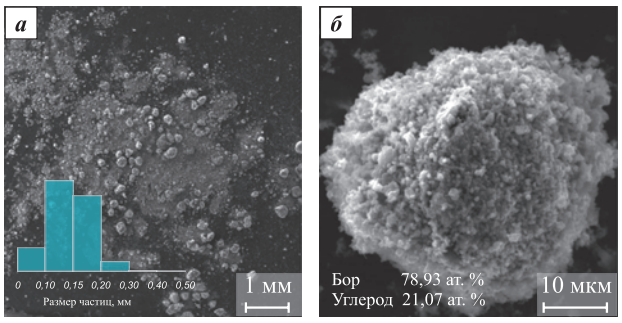

Рис. 2. Типичный снимок растровой электронной микроскопии образца карбида бора в режимах вторичных (***а***) и обратно-рассеянных (***б***) электронов

Fig. 2. Typical scanning electron microscopy images of the boron carbide sample in secondary electron mode (***a***) and backscattered electron mode (***б***)

также идентифицируется небольшое количество примесей (не более 2,0 ат. %).

На рис. 3 показаны результаты просвечивающей электронной микроскопии наноразмерной фракции синтезированного порошка карбида бора B_4C. Как видно, новообразованные частицы характеризуются признаками огранки и распределением размеров от 200 до 700 нм, преимущественно 400–500 нм. На картине электронной дифракции (рис. 3, *в*) идентифицируются межплоскостные расстояния: 3,80, 1,89, 1,71, 1,62 1,40, 1,32, 1,31, 1,26, 1,21 Å, которые в пределах допустимых погрешностей соответствуют эталонным межплоскостным расстояниям фазы карбида бора B_4C (JCPDS 35-798, PDF-4+), и межплоскостные расстояния 2,34 и 2,09 Å, которые в пределах допустимых погрешностей соответствуют эталонным для фазы карбида бора $B_{13}C_2$ (JCPDS 71-108, PDF-4+). Идентифицированная фаза карбида бора $B_{13}C_2$ представляет собой разновидность фазы карбида бора B_4C и является сверхстехиометричной фазой (по отношению к B_4C), формирование которой возможно при образовании локальных областей с неоднородным распределением исходных порошков в реакционной зоне [19].

Далее методом искрового плазменного спекания были получены керамические образцы из карбида бора (B_4C), карбида хрома (Cr_3C_2) и диборида хрома

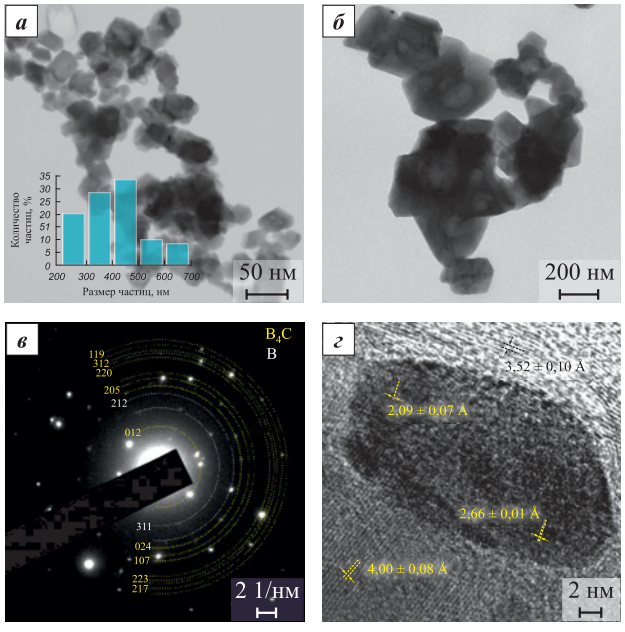

Рис. 3. Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии

а – темнопольный снимок, ***б*** – светлопольный снимок, ***в*** – электронная дифракция, ***г*** – снимок в режиме прямого разрешения

Fig. 3. Typical transmission electron microscopy results

a – dark-field image, ***б*** – bright-field image, ***в*** – electron diffraction pattern, ***г*** – HRTEM image

(CrB_2). На основании исследовательских работ [5–8] определено, что введение спекающих добавок в виде карбида и диборида хрома в процесс спекания керамики на основе карбида бора способствует улучшению механических свойств итоговой керамики. Из результатов работы [5] известно, что при спекании керамических образцов на основе B_4C добавка в виде 20 мас. % CrB_2 обеспечивает формирование композитов с наибольшими значениями трещиностойкости и твердости, в свою очередь добавление 25 мас. % Cr_3C_2 обусловливает спекание образца с наивысшей плотностью [6], что также способствует повышению механических характеристик объемного образца. Таким образом, для повышения механических свойств керамики были подготовлены образцы из порошков с добавками: B_4C + 20 мас. % CrB_2 и B_4C + 25 мас. % Cr_3C_2. Для оценки влияния спекающих добавок на свойства объемной керамики характеристики образцов из чистых порошков сравнивались с характеристиками спеченных образцов с добавками. В качестве добавок использовались порошки карбида и диборида хрома, полученные безвакуумным электродуговым методом синтеза.

На рис. 4 представлены снимки растровой электронной микроскопии полученных образцов спеченной керамики на основе B_4C, CrB_2, Cr_3C_2. В соот-

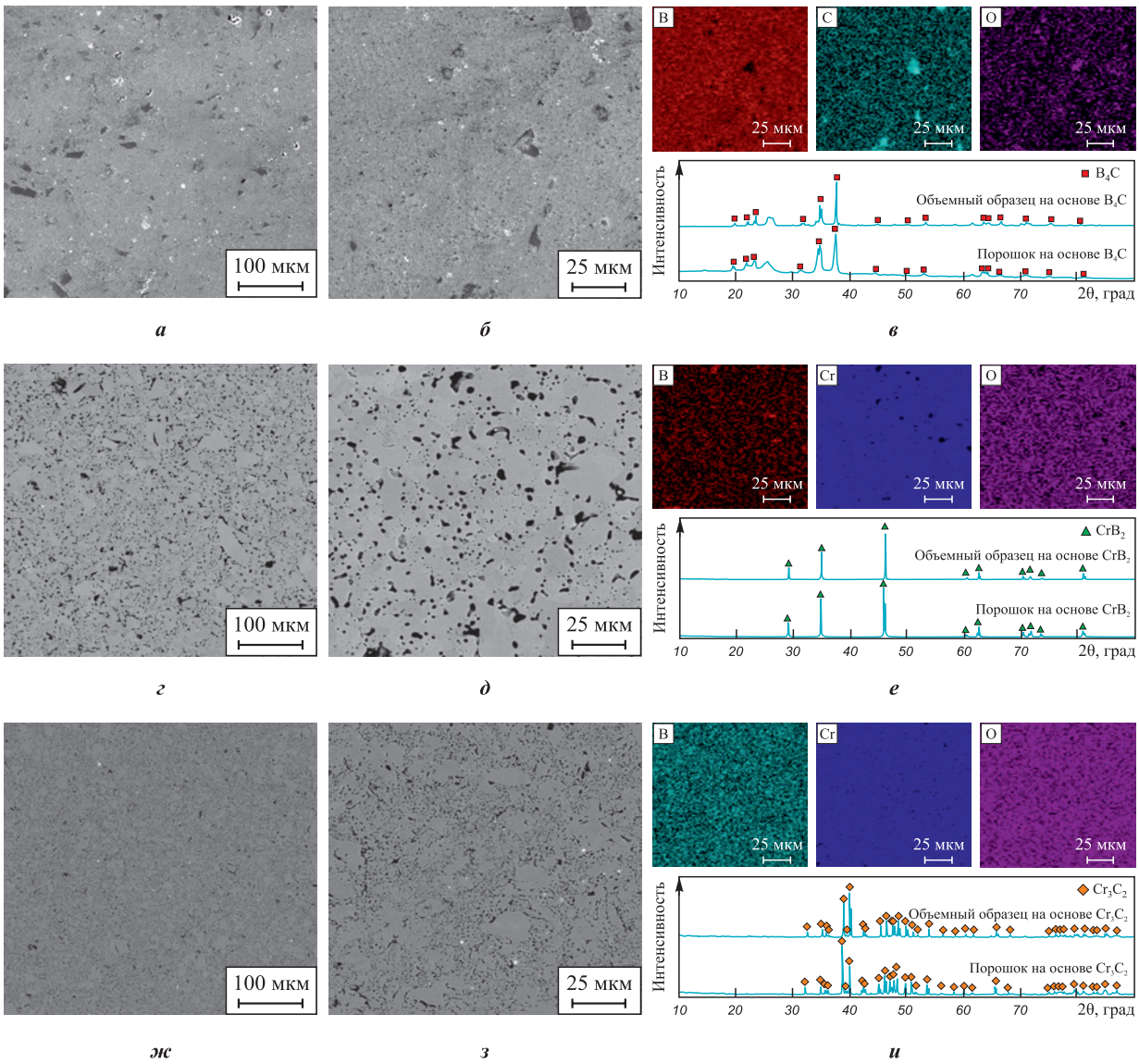

Рис. 4. Типичные РЭМ-снимки в режиме обратно-рассеянных электронов с картами распределения химических элементов и РФА керамического образца

а–в – B_4C; ***г–е*** – CrB_2; ***ж–и*** – Cr_3C_2

Fig. 4. Typical SEM images in backscattered electron mode with elemental distribution maps and XRD patterns of the ceramic samples

а–в – B_4C; ***г–е*** – CrB_2; ***ж–и*** – Cr_3C_2

ветствии с картинами рентгеновской дифракции, после спекания керамики фазовых переходов не обнаружено, состав практически идентичен фазовому составу порошков, синтезированных безвакуумным методом.

Поверхность объемного образца карбида бора (рис. 4, *а–в*) имеет структурные особенности, в частности области с множественными скоплениями частиц углерода (агломератами) размером до ~17 мкм. Также следует отметить изменение фазового состава объемного образца по сравнению с исходным порошком – по данным рентгенофазового анализа (рис. 4, *в*), на картине дифракции гало с угловой шириной $2\theta = 10 \div 20°$, соответствующее частицам аморфного бора, сглаживается после спекания образца. Изменение фазового состава продукта можно объяснить реакцией частиц аморфного бора и углерода во время спекания, в результате чего происходят формирование карбида бора B_4C и агломерация свободного углерода (рис. 4, *в* – карта распределения углерода).

Согласно элементному анализу (рис. 4, *в*), образец карбида бора содержит в составе атомы бора (64,90 ат. %) и углерода (29,03 ат. %), соотношение которых соответствует стехиометрии карбида бора B_4C, ранее определенной по результатам рентгеновской дифрактометрии; кроме того, в образце идентифицируются примеси в виде оксидов (не более 2,0 ат. %). Также, согласно картам распределения химических элементов, поверхность образца содержит оксидные соединения (рис. 4, *в*). Вероятно, их присутствие в составе объемного образца может быть вызвано содержанием оксидных соединений в составе исходных порошков – например, в составе исходного бора могут наблюдаться частицы оксида бора B_2O_3. Однако идентификация этих соединений методом РФА затрудняется ввиду малого содержания данного материала относительно всего объема продукта.

Согласно РЭМ-снимкам керамики из диборида хрома (рис. 4, *г–е*), при малых увеличениях на поверхности образца выделяются светлые и темные участки глобулярного строения, обусловленные распределением основных компонентов. Также на поверхности образца CrB_2 идентифицированы скопления частиц бора размером до ~10 мкм. Согласно элементному анализу (рис. 4, *е*), образец содержит в составе атомы бора (69,80 ат. %) и хрома (28,46 ат. %), соотношение которых соответствует стехиометрии диборида хрома CrB_2, также на поверхности образца идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 2,0 ат. %).

На поверхности образца керамики из чистого карбида хрома (рис. 4, *ж–и*) тоже можно выделить темные участки на РЭМ-снимках. Данные участки также соответствуют агломерациям частиц углерода, размеры агломератов достигают 5 мкм. Элементный анализ свидетельствует о равномерном распределении химических элементов хрома и углерода, среднее содержание которых составляет 48,54 ат. % C и 48,52 ат. % Cr, также идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 3,0 ат. %).

На рис. 5 представлены РЭМ-снимки и результаты РФА образцов спеченной керамики на основе карбида бора с добавками (20 мас. % CrB_2 и 25 мас. % Cr_3C_2).

Согласно РФА (рис. 5, *а*), образец, спеченный из порошка карбида бора с добавкой 25 % карбида хрома, содержит фазы CrB_2 (JCPDS 89-3533), B_4C (JCPDS 35-798) и C (JCPDS 75-3078). Образование диборида хрома при спекании композиционного материала B_4C + 25 мас. % Cr_3C_2 обусловлено диффузией атомов бора из карбида бора в фазу карбида хрома под воздействием температуры, что приводит к формированию соединения CrB_2 и высвобождению свободного углерода из соединений B_4C и Cr_3C_2. Далее углерод может вступать в реакцию с атомами бора, образуя фазы карбида бора, либо формировать отдельные участки с повышенным содержанием углерода, о чем свидетельствуют карты распределения химических элементов (см. рис. 5, *в* – карту распределения углерода). Образование диборида хрома CrB_2 в данном случае происходит согласно следующему уравнению химической реакции [20]:

$$3B_4C + 2Cr_3C_2 \rightarrow 6CrB_2 + 7C.$$

На поверхности образца (рис. 5, *б*, *в*) встречаются светлые и темные участки: светлые – свидетельствуют о наличии фазы диборида хрома, более темные – содержат карбид бора. Также в данном образце обнаружены поры размерами до 10 мкм.

Согласно элементному анализу (рис. 5, *г*), участки светлого цвета представляют собой фазу карбида бора с примесью углерода: образец содержит в составе атомы углерода (20,57 ат. %), бора (68,47 ат. %) и хрома (10,96 ат. %), что свидетельствует о наличии диборида хрома CrB_2 на данных участках образца. В образце также идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 1,10 ат. %). По результатам элементного анализа участки темного цвета отображают фазу карбида бора: образец содержит в составе атомы бора (72,11 ат. %), углерода (24,5 ат. %) и хрома (2,96 ат. %), – такое соотношение химических элементов соответствует фазе карбида бора B_4C. В образце также идентифицируется небольшое количество примесей (не более 1,0 ат. %).

На рис. 5, *д–з* представлены результаты РФА и РЭМ-снимок образца спеченной керамики из порошка карбида бора с добавкой 20 % диборида хрома в режиме вторичных электронов. Дифракционные

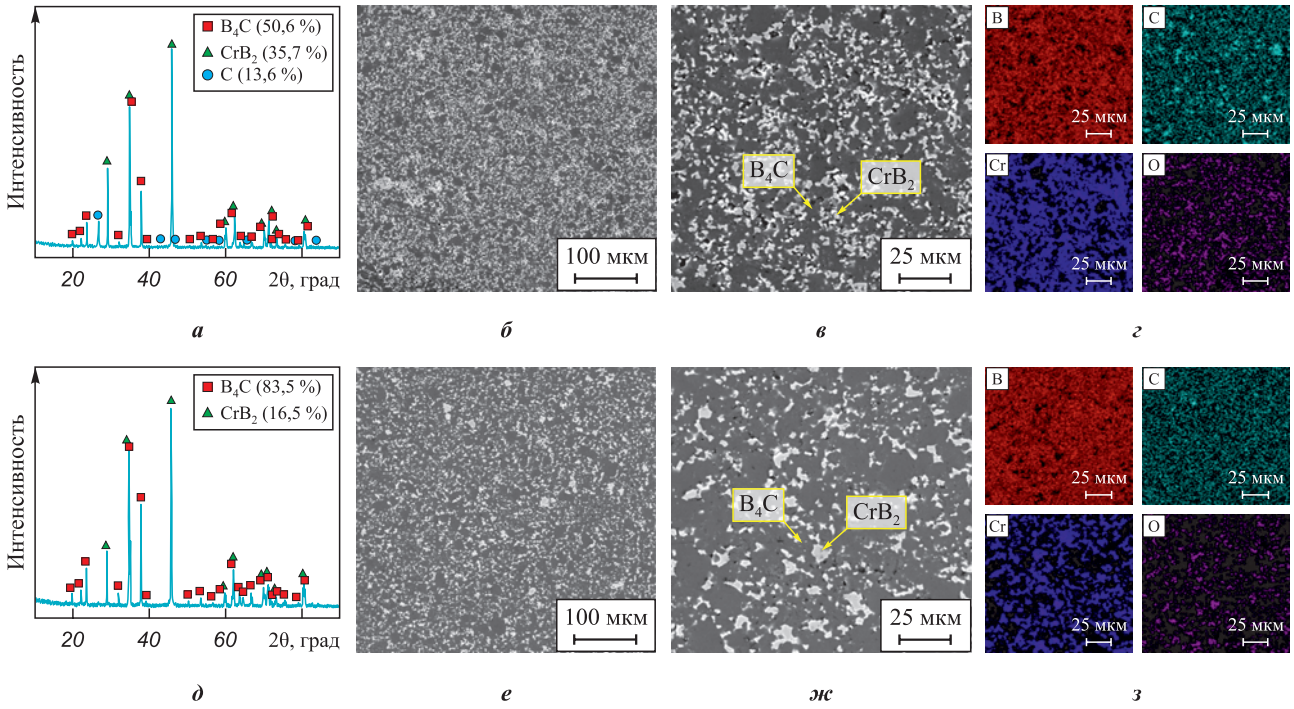

Рис. 5. Типичные картины рентгеновской дифракции и РЭМ-снимки в режиме обратно-рассеянных электронов с картами распределения химических элементов композиционных материалов

а–г – B_4C + 25 мас. % Cr_3C_2; ***д–з*** – B_4C + 20 мас. % CrB_2

Fig. 5. Typical *X*-ray diffraction patterns and backscattered electron SEM images with elemental distribution maps of composite materials

а–г – B_4C + 25 wt. % Cr_3C_2; ***д–з*** – B_4C + 20 wt. % CrB_2

максимумы, идентифицированные на картине рентгеновской дифракции (рис. 5, *д*), соотносятся с максимумами, характерными для кристаллических фаз CrB_2 (JCPDS 89-3533) и B_4C (JCPDS 35-798).

На поверхности образца B_4C + 20 мас. % CrB_2 (рис. 5, *е*, *ж*) встречаются светлые и темные участки, а также в данном образце присутствуют поры размером до 5 мкм. Образец имеет структурные особенности, в частности скопления частиц углерода размером до 4 мкм.

Согласно элементному анализу (рис. 5, *з*), светлые области образца имеют следующий элементный состав, ат. %: бор – 68,3, хром – 17,21, углерод – 12,99, что свидетельствует о наличии зерен диборида хрома (рис. 5, *д*). В светлых областях также идентифицируется кислород (не более 1,5 ат. %). Элементный анализ темных областей образца выглядит следующим образом, ат. %: бор – 75,66, углерода – 22,30, хрома – 1,66, следовательно, эти участки представляют собой зерна карбида бора (рис. 5, *ж*). На данных участках также идентифицированы оксидные соединения (не более 1,0 ат. %).

Полученные образцы керамики были подвергнуты испытанию на твердость по Виккерсу при нагрузке 1 кг – результаты испытаний, а также характеристики образцов представлены в табл. 2.

Расчет теоретического значения плотности композиционных материалов осуществлялся на основе фазового состава объемного керамического образца. Посредством программного обеспечения PowderCell 2.4. реализован количественный анализ кристаллических фаз (рис. 5, *а*, *д*), после чего, на основании значений плотности каждого из идентифицированных соединений (B_4C, CrB_2 и C), было рассчитано теоретическое значение плотности композиционных материалов.

Из данных табл. 2 прослеживается следующая зависимость твердости: B_4C + 20 мас. % CrB_2 > B_4C > B_4C + 25 мас. % Cr_3C_2 > CrB_2 > Cr_3C_2, а именно 26,8 > 22,7 > 17,7 > 12,6 > 11,4 ГПа. Введение спекающей добавки в виде диборида хрома привело к увеличению плотности объемного керамического образца с 95,2 до 96,2 %, что согласуется с экспериментальными данными работы [25]. В свою очередь, повышение плотности также приводит и к повышению механических характеристик керамики – в данном случае возрастает значение твердости с 22,7 до 26,8 ГПа.

Добавление карбида хрома в процесс спекания керамики привело к снижению значения плотности полученной керамики и, соответственно, механических характеристик, а именно уменьшению

Таблица 2. **Параметры спекания и характеристики керамических образцов**

Table 2. **Sintering parameters and characteristics of ceramic samples**

Метод спекания	Фазовый состав	Теоретическая/ измеренная плотность, г/см^3	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Параметры спекания				Источник
					t, °C	P, МПа	$\Delta t/\Delta\tau$, °C/мин	$\Delta\tau$	
Литературные данные									
ИПС	B_4C	–	78,6	12,2	1850	60	100	5	[21]
ИПС	B_4C	–	97,8	35,3 ± 2,6	2100	50	50	10	[22]
ИПС	CrB_2	–	97,0	16,0	1800	50	100	15	[23]
ИПС	Cr_3C_2	–	98,9	18,9	1300	30	100	10	[24]
Горячее прессование	B_4C + 20 мас. % CrB_2	–	99,0	–	1900	50	40	60	[5]
Горячее прессование	B_4C + 25 мас. % Cr_3C_2	–	90,0	–	2030	–	10	60	[6; 8]
Экспериментальные данные настоящей работы									
ИПС	B_4C	2,52/2,40	95,2	22,7 ± 1,8	1800	60	100	10	–
ИПС	CrB_2	5,20/4,81	92,5	12,6 ± 0,3	1800	60	100	10	–
ИПС	Cr_3C_2	6,68/6,08	91,0	11,4 ± 0,1	1300	30	100	10	–
ИПС	B_4C + 20 мас. % CrB_2	2,92/2,81	96,2	26,8 ± 1,3	1800	60	100	10	–
ИПС	B_4C + 25 мас. % Cr_3C_2	3,43/3,03	88,3	17,7 ± 5,6	1800	60	100	10	–

твердости до 17,7 ГПа. Снижение относительной плотности керамического образца в данном случае объясняется формированием областей с образованием пор, содержащих большое количество свободного углерода. В свою очередь, для образца на основе B_4C с добавкой Cr_3C_2 также исследовался показатель вязкости разрушения. В результате измерений выявлено, что вязкость разрушения карбида бора составила 2,5 ± 0,2 МПа·м$^{1/2}$, а введение спекающей добавки 25 мас. % Cr_3C_2 увеличило этот показатель до 3,3 ± 0,3 МПа·м$^{1/2}$, что соизмеримо с результатами, полученными в работах [5; 9].

Заключение

Таким образом, был продемонстрирован процесс получения объемной керамики на основе соединений системы «бор–углерод–хром». Для спекания объемных образцов были использованы порошки карбидов бора (B_4C) и хрома (Cr_3C_2), а также порошок диборида хрома (CrB_2). Следует отметить, что порошки для спекания получены при использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока, разработанного авторами данного исследования. Твердость керамики на основе карбида бора составила 22,7 ГПа, а введение в процесс спекания B_4C добавки в виде 20 мас. % CrB_2 обеспечило повышение твердости до 26,8 ГПа; введение добавки в виде 25 мас. % Cr_3C_2 повысило вязкость разрушения образца с 2,5 до 3,3 МПа·м$^{1/2}$. Значения твердости для керамики на основе карбида хрома и диборида хрома составили 11,4 и 12,6 ГПа соответственно.

Список литературы / References

1. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; 94(11):3605–3628. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x
2. Roy T.K., Subramanian C., Suri A.K. Pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*. 2006; 32(3):227–233. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.008
3. Datye A., Koneti S., Gomes G., Wu K., Lin H. Synthesis and characterization of aluminum oxide–boron carbide coatings by air plasma spraying. *Ceramics International*. 2010;36(5):1517–1522. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.024
4. La Salvia J.C., Leavy R.B., Houskamp J.R., Miller H.T., MacKenzie D.E., Campbell J. Ballistic impact damage observations in a hot-pressed boron carbide. In: *Advances in ceramic armor V*. 2009;45–55. https://doi.org/10.1002/9780470584330.ch5
5. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B_4C–CrB_2 composites with improved mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(3):561–565. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00094-8
6. Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sinter-

ing additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(5):1073–1081. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.036

7. Chalgin A.V., Vikhman S.V., Ordan'yan S.S., Danilovich D.P., Nechaeva M.V. Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on the ternary system SiC–B_4C–CrB_2. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2015;1765:11–16. https://doi.org/10.1557/opl.2015.800
8. Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сковородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучумова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(6):719–727. https://doi.org/10.1134/S1070427219060041

   Krutskii Yu.L., Nepochatov Yu.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Mats O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Yu.Yu., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(6):750–758. https://doi.org/10.1134/S1070427219060041
9. Gudyma T.S., Shestakov V.A., Dik D.V., Krutskii Yu.L., Anisimov A.G., Cherkasova N.Yu., Ukhina A.V. Synthesis of B_4C/CrB_2 powders by boron-carbide reduction using nanofiber carbon for the fabrication of ceramics. *Nanobiotechnology Reports*. 2023;18:S55–S62. https://doi.org/10.1134/S2635167623600517
10. Gao Y., Etzold A., Munhollon T., Rafaniello W., Haber R. Processing factors influencing the free carbon contents in boron carbide powder by rapid carbothermal reduction. *Diamond and Related Materials*. 2016;61:14–20. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.005
11. Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. SHS-produced boron carbide: Some special features of crystal structure. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2012;21(2):134–138. https://doi.org/10.3103/S1061386212020033
12. Alkan M., Sonmez M.S., Derin B., Yücel O. Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching. *Solid State Sciences*. 2012;14(11-12):1688–1691. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.004
13. Ramos A.S., Taguchi S.P., Ramos E.C.T., Arantes V.L., Ribeiro S. High-energy ball milling of powder B–C mixtures. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;422(1-2): 184–188. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.096
14. Podgornyi V.I., Belashev B.Z., Osaulenko R.N., Ternovoi A.N. Synthesis of carbides in the arc plasma. *Technical Physics*. 2013;(58):1007–1010. https://doi.org/10.1134/S1063784213070165
15. Мартынов Р.С., Пак А.Я., Волокитин О.Г., Никитин Д.С., Ларионов К.Б., Поваляев П.В., Гумовская А.А., Болатова Ж., Васильева Ю.З. Синтез порошка карбида бора безвакуумным электродуговым методом и получение объемной керамики методом искрового плазменного спекания. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение*. 2023;25(3):65–76. https://doi.org/10.15593/2224-9877/2023.3.07

   Martynov R.S., Pak A.Ya., Volokitin O.G., Nikitin D.S., Larionov K.B., Povalyaev P.V., Gumovskaya A.A., Bolatova Zh., Vassilyeva Yu.Z. Advanced vacuumless arc plasma synthesis of boron carbide powders and bulk ceramics spark plasma sintering. *Bulletin of PNRPU. Mechanical Engineering, Materials Science*. 2023;25(3):65–76. (In Russ.). https://doi.org/10.15593/2224-9877/2023.3.07
16. Васильева Ю.З., Поваляев П.В., Некля Ю.А., Пак А.Я. Модернизация безвакуумного электродугового реактора для синтеза порошка на основе карбида бора. *Materials. Technologies. Design*. 2023;5(5):7–15. https://doi.org/10.54708/26587572_2023_55157

   Vassilyeva Yu.Z., Povalyaev P.V., Neklya Yu.A., Pak A.Ya. Modernization of non-vacuum electric arc reactor for boron carbide powder synthesis. *Materials. Technologies. Design*. 2023;5(5):7–15. (In Russ.). https://doi.org/10.54708/26587572_2023_55157
17. Povalyaev P.V., Pak A.Y., Frantsina E.V., Petrova Y.Y., Egorova V.V. Synthesis of chromium carbide powder by vacuum-free electric arc plasma method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;123:106795. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106795
18. Поваляев П.В., Пак А.Я., Николаева К.В., Данилова-Третьяк С.М. Синтез диборида хрома в атмосферной плазме дугового разряда. *Инженерно-физический журнал*. 2024;97(5):1240. https://doi.org/10.1007/s10891-024-02996-x

   Povalyaev P.V., Pak A.Y., Nikolaeva K.V., Danilova-Tret'yak S.M. Synthesis of chromium diboride in an arc-discharge atmospheric plasma. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2024;97:1234–1245. https://doi.org/10.1007/s10891-024-02996-x
19. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства. *Успехи химии*. 2012;81(6):549–559. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287

   Andrievski R.A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2012;81(6):549–559. (In Russ.). https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287
20. Rutkowski P., Stobierski L., Bućko M.M. The influence of chromium compounds on boron carbide sintering. *Composites Theory and Practice*. 2013;13(14):245–249.
21. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Соколов В.М., Качаев А.А., Валова Я.В. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда. *Известия Томского политехнического университета*. 2012;320(2):58–62.

   Khasanov O.L., Dvilis E.S., Khasanov A.O., Bikbaeva Z.G., Polisadova V.V., Sokolov V.M., Kachaev A.A., Valova Ya.V. Determination of optimal modes of manufacturing high-density ceramics from boron carbide powder by sintering in spark discharge plasma. *Izvestiya*

Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta. 2012;320(2): 58–62. (In Russ.).

22. Badica P., Grasso S., Borodianska H., Xie S.S., Li P., Tatarko P., Reece M.J., Sakka Y., Vasylkiv O. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2014;122(1424): 271–275. https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.271

23. Mahesh B., Sairam K., Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Nageswara Rao G.V.S., Srinivasa Rao T., Chakravartty J.K. Sinterability studies of monolithic chromium diboride (CrB_2) by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;52:66–69. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.035

24. Hirota K., Mitani K., Yoshinaka M., Yamaguchi O. Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr_3C_2, Cr_7C_3 and $Cr_{23}C_6$) by pulsed electric-current pressure sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;399(1–2):154–160. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.062

25. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B_4C–CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*. 2003;29(3):299–304. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7

Сведения об авторах

Юлия Захаровна Васильева – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли (ЛПМЭО) Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИТПУ)
ORCID: 0000-0002-6196-639X
E-mail: yzv1@tpu.ru

Павел Вадимович Поваляев – мл. науч. сотрудник ЛПМЭО, НИТПУ
ORCID: 0000-0001-6982-7258
E-mail: pvp13@tpu.ru

Анастасия Андреевна Кузнецова – студентка, Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга, НИТПУ
ORCID: 0009-0002-6891-6130
E-mail: aak264@tpu.ru

Александр Яковлевич Пак – д.т.н., заведующий ЛПМЭО, НИТПУ
ORCID: 0000-0001-8447-1309
E-mail: ayapak@tpu.ru

Information about the Authors

Yuliya Z. Vassilyeva – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist, Laboratory of Advanced Materials for Energy Industry (LAMEI), National Research Tomsk Polytechnic University (NRTPU)
ORCID: 0000-0002-6196-639X
E-mail: yzv1@tpu.ru

Pavel V. Povalyaev – Junior Research Scientist, LAMEI, NRTPU
ORCID: 0000-0001-6982-7258
E-mail: pvp13@tpu.ru

Anastasiya A. Kuznetsova – Student, Weinberg Research Center, NRTPU
ORCID: 0009-0002-6891-6130
E-mail: aak264@tpu.ru

Aleksandr Ya. Pak – Dr. Sci. (Eng.), Head of the LAMEI, NRTPU
ORCID: 0000-0001-8447-1309
E-mail: ayapak@tpu.ru

Вклад авторов

Ю. З. Васильева – методология работы, подготовка исходных смесей, анализ полученных образцов, участие в обсуждении результатов, написание статьи, доработка статьи согласно рецензиям.
П. В. Поваляев – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи, работа с рецензиями.
А. А. Кузнецова – расшифровка результатов анализов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.
А. Я. Пак – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, обеспечение финансирования.

Contribution of the Authors

Yu. Z. Vassilyeva – developed the methodology, prepared the starting mixtures, analyzed the obtained samples, participated in the discussion of results, wrote the article, and revised the manuscript based on reviewers' comments.
P. V. Povalyaev – conducted the experiments, participated in the discussion of results, wrote the article, and handled reviewers' comments.
A. A. Kuznetsova – interpreted the analysis results, participated in the discussion of results, and wrote the article.
A. Ya. Pak – defined the research objectives, participated in the discussion of results, and secured funding.

Статья поступила 13.11.2024 г.
Доработана 24.01.2025 г.
Принята к публикации 27.01.2025 г.

Received 13.11.2024
Revised 24.01.2025
Accepted 27.01.2025