



УДК 546.271

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>

Научная статья

Research article



Синтез композиционных порошковых смесей B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления с использованием нановолокнистого углерода для изготовления керамики

Т. С. Гудыма¹, Ю. Л. Крутский¹, Е. А. Максимовский²,
Н. Ю. Черкасова¹, Н. И. Лапекин¹, Т. В. Ларина³

¹ Новосибирский государственный технический университет
630073, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса, 20

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

✉ gudymatan@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса получения порошковых смесей B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления диоксида титана в присутствии восстановителя – нановолокнистого углерода, а также изучения некоторых свойств керамики, изготовленной с использованием синтезированного порошка. Синтез порошковых смесей проводили в индукционной тигельной печи в течение 20 мин в диапазоне температур 1200–1900 °С в среде инертного газа – аргона. Установлено, что оптимальная температура процесса синтеза независимо от состава шихты составляет 1650 °С. Изучены характеристики порошков, содержащих 10–30 мол. % фазы TiB_2 . Методом рентгеновской электронной микроскопии установлено, что частицы порошка преимущественно агрегированы. На гистограммах распределения частиц по размерам присутствуют два пика: первый (с меньшим размером частиц) в основном характеризует фазу B_4C , а второй (с крупными частицами) – фазу TiB_2 . Средний размер частиц фазы B_4C составляет 5,3–5,5 мкм, а фазы TiB_2 – 33,6–41,9 мкм. Средний размер 50 % частиц порошка для исследуемых составов не больше 13,4 мкм. Величина удельной поверхности образцов не превышает 5 м²/г. Окисление полученных смесей кислородом воздуха начинается при температуре около 500 °С. При этом при достижении температуры 1000 °С окисляется не более 45 мас. % исследуемых порошков. Керамика, изготовленная с использованием синтезированной порошковой смеси B_4C + 30 мол. % TiB_2 методом горячего прессования, продемонстрировала достаточно высокие значения относительной плотности ($99,0 \pm 1,1$ %) и трещиностойкости ($5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}).

Ключевые слова: карбид бора, диборид титана, карбидоборное восстановление, нановолокнистый углерод (НВУ), высокотемпературный синтез

Благодарности: Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

Для цитирования: Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Черкасова Н.Ю., Лапекин Н.И., Ларина Т.В. Синтез композиционных порошковых смесей B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления с использованием нановолокнистого углерода для изготовления керамики. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):35–45. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>

Synthesis of B_4C – TiB_2 composition powder mixtures by carbidobor reduction using nanofibrous carbon for ceramic fabrication

T. S. Gudyma¹✉, Yu. L. Krutskii¹, E. A. Maximovskiy²,
N. Yu. Cherkasova¹, N. I. Lapekin¹, T. V. Larina³

¹Novosibirsk State Technical University

20 Karl Marks Prosp., Novosibirsk 630073, Russia

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Lavrent'eva Prosp., Novosibirsk 630090, Russia

³Borisevsk Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

5 Lavrent'eva Prosp., Novosibirsk 630090, Russia

✉ gudymatan@mail.ru

Abstract. The results of the researching process of obtaining composition powder material B_4C – TiB_2 by carbide reduction of titanium dioxide, using carbon reducing agent – carbon nanofibers, are presented. Furthermore, the results of studying of some properties of ceramics made using the synthesized powder are presented. The synthesis of composite materials was carried out in an induction crucible furnace for 20 min in the temperature range of 1200–1900 °C in an argon atmosphere. It has been established that the optimum temperature of the synthesis is 1650 °C, irrespective of the batch composition. The characteristics of the composite powders containing 10–30 mol. % of the TiB_2 phase have been studied. X-ray electron microscopy has revealed that the particles of the powder are predominantly aggregated. There are two peaks in the particle size distribution histograms. The part of the histogram with a smaller particle size mainly characterizes the B_4C phase. The part of the histogram with a larger particle size characterizes the TiB_2 phase. The average particle size of the B_4C phase is in the range of 5.3–5.5 μm , and that of the TiB_2 phase is in the range of 33.6–41.9 μm . The average size of 50 % of composite powder's particles for these contents does not exceed 13.4 μm . The surface area of the samples does not exceed 5 m²/g. The oxidation of the composite powder materials by atmospheric oxygen begins at a temperature of approximately 500 °C. At the same time, when the temperature reaches 1000 °C, no more than 45 wt. % of the studied powders is oxidized. Ceramics made with the synthesized powder mixture B_4C + 30 mol. % TiB_2 by hot pressing has shown rather high values of relative density (99.0±1.1 %) and fracture toughness (5.0±0.2 MPa·m^{0.5}).

Keywords: boron carbide, titanium diboride, carbide reduction, nanofibrous carbon (NFC), high-temperature synthesis

Acknowledgements: The research was performed in accordance with the state order of the Ministry of Education and Science (code FSUN-2023-0008).

For citation: Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Maximovskiy E.A., Cherkasova N.Yu., Lapekin N.I., Larina T.V. Synthesis of B_4C – TiB_2 composition powder mixtures by carbidobor reduction using nanofibrous carbon for ceramic fabrication. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):36–45. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-36-45>

Введение

Последние 20 лет проявляется большой интерес к изучению особенностей изготовления и свойств композиционной керамики B_4C – TiB_2 , что обусловлено сочетанием уникальных свойств ее составляющих – карбида бора и диборида титана.

Карбид бора имеет высокую температуру плавления (2447 °C) и обладает уникальным сочетанием высокой твердости (до 43 ГПа) и низкой плотности (2,52 г/см³) [1; 2]. Однако керамика на его основе характеризуется плохой спекаемостью и низкой трещиностойкостью. Использование модифицирующих добавок, таких как диборид титана, позволяет существенно повысить эти показатели на 10–40 % [3; 4].

Диборид титана, как и карбид бора, является тугоплавким соединением, температура его плавления

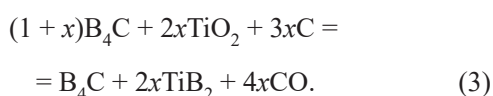
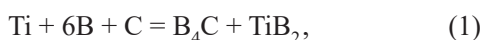
~3225 °C [5]. Микротвердость керамики TiB_2 довольно высока и составляет 25–35 ГПа. Диборид титана имеет сравнительно большой коэффициент теплопроводности (66,4 Вт/(м·К)) и невысокое удельное электрическое сопротивление (~10⁻⁷ Ом·м) [6; 7]. Кроме того, TiB_2 достаточно устойчив при нагревании на воздухе и до 800 °C не окисляется. При температуре 900 °C он незначительно окисляется с образованием стекловидной защитной пленки на поверхности материала, препятствующей его дальнейшему окислению [8].

Многие исследователи отмечают увеличение трещиностойкости и способности к спеканию керамики на основе системы B_4C – TiB_2 в сравнении с керамикой, в состав которой входит только B_4C [9; 10]. Наличие TiB_2 предотвращает рост зерен B_4C , снижает температуру спекания, улучшает механические

свойства образующегося композита [11; 12]. Кроме того, есть данные [13; 14], свидетельствующие, что присутствие TiB₂ повышает электропроводность материала B₄C–TiB₂. Композит B₄C–TiB₂ эвтектического состава может сам по себе выступать в роли модифицирующей добавки для тугоплавкой керамики, повышающей ее механические свойства [15].

В большинстве случаев для изготовления композиционного керамического материала B₄C–TiB₂ в качестве компонентов шихты используют готовые порошки B₄C и TiB₂ [14; 16]. Подготовка такой шихты перед компактированием включает перемешивание с использованием планетарной шаровой мельницы.

В литературе представлены данные об изготовлении материалов состава B₄C–TiB₂ методами *in situ* в соответствии с реакциями (1) [17], (2) [3] и (3) [18]:



Преимущество проведения процессов в соответствии с реакциями (1) и (2) заключается в отсутствии газообразных продуктов, что особенно актуально для одновременного синтеза и компактирования материала. С другой стороны, требуются использование дорогостоящего бора и необходимость длительного перемешивания шихты. Реакция (3) является перспективной для предварительного получения шихты B₄C–TiB₂ за счет применения более дешевых реагентов. Например, для изготовления смеси с молярным соотношением B₄C:TiB₂ = 1:1 затраты на реагенты для реакции (3) почти в 5 раз ниже, чем для реакций (1) и (2). Кроме того, выделение газообразного продукта в процессе термообработки может способствовать дополнительному перемешиванию шихты и более равномерному прогреву.

В качестве источника углерода при проведении карбидоборного синтеза чаще всего используют ацетиленовую сажу. Данный материал обладает достаточно высокой удельной поверхностью ~50 м²/г. Однако более эффективным углеродным материалом может служить нановолокнистый углерод (НВУ) с развитой удельной поверхностью (~150 м²/г) [19]. Высокодисперсный углеродный агент может ускорить процесс образования диборида титана за счет более интенсивной диффузии углерода в частицы диоксида титана. Следует отметить, что использование НВУ сопряжено с некоторыми технологическими сложностями. Данный высокодисперсный материал склонен к слеживанию и требует тщательной гомо-

генизации реакционной смеси перед проведением термообработки. Кроме того, НВУ является более дорогим реагентом: его цена примерно в 5 раз выше, чем сажи. Однако в связи с тем, что массовая доля углеродного агента в реакционной смеси для реакции (3) относительно невысока, себестоимость конечного продукта возрастает незначительно.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса синтеза и изучение свойств порошковых смесей B₄C + TiB₂, полученных методом карбидоборного восстановления диоксида титана (реакция (3)) с использованием НВУ.

Методика исследования

Для получения порошковой смеси B₄C + TiB₂ в качестве реагентов применяли:

- высокодисперсный карбид бора B₄C (содержание основного вещества 98,5 мас. %, средний размер частиц $d = 2,1$ мкм), синтезированный из простых веществ по методике [20];

- диоксид титана (ТУ 6-09-3811-79, содержание основного вещества 99,0 мас. %, $d = 1,0$ мкм);

- нановолокнистый углерод (содержание углерода 99 мас. %) [21; 22].

Используемый НВУ содержал остатки катализатора: ~0,1 мас. % Al₂O₃ и 0,9 мас. % Ni. В исходном виде углеродный материал представлял собой гранулы размером 0,4–8,0 мм, образованные плотно переплетенными волокнами со средним диаметром 73 нм. Гранулы НВУ предварительно измельчали в планетарной шаровой мельнице АГО-2С в течение 5 мин с ускорением 15g и отношением массы НВУ к массе шаров 1:15. Средний размер частиц НВУ после измельчения – 3,9 мкм.

В соответствии с диаграммой состояния системы B₄C–TiB₂ в точке эвтектики содержание TiB₂ составляет ~26 мол. % [23]. Для исследований были выбраны смеси, состав которых соответствует точке эвтектики, а также находится за ее пределами. Соотношение реагентов подбирали таким образом, чтобы в соответствии с реакцией (3) были получены порошковые смеси, содержащие 10, 20, 25 и 30 мол. % TiB₂. При расчете состава шихт учитывали наличие примесей в составе реагентов. Образцы были обозначены как T10, T20, T25 и T30 соответственно. Исходные порошки смешивали в планетарной шаровой мельнице в течение 5 мин с ускорением 20g, после чего просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм.

Синтез проводили в индукционной печи тигельного типа ВЧ-25АВ (Россия). В качестве инертной среды, препятствующей азотированию карбида бора и диборида титана, был выбран аргон. При карбидоборном восстановлении диоксида титана происходит выделение газообразных продуктов (СО и СО₂) и

повышается давление в системе. Для обеспечения безопасности процесса синтез следует проводить в реакторе проточного типа, обеспечивая непрерывное удаление образующихся газов потоком аргона. Контроль температуры осуществляли с использованием оптического пирометра Кельвин компакт 2300 (ПК «ЕВРОМИКС», Россия). Давление в реакторе было близко к атмосферному. Температуры начала восстановления диоксида титана были определены путем проведения термодинамических расчетов в соответствии с методикой [24]. Расчет температур проводили для различных давлений CO , поскольку оценка парциального давления CO в газовой смеси $Ar + CO$ затруднительна.

Величина изобарно-изотермического потенциала реакции карбидоборного восстановления диоксида титана становится отрицательной при температурах 745, 849 и 994 °C для давлений CO , равных 0,001, 0,01 и 0,1 МПа соответственно.

В настоящем исследовании первоначально проводили термообработку шихты для изготовления смеси B_4C-25 мол. % TiB_2 (Т25) при $t = 1200, 1400, 1650$ и 1900 °C в течение 20 мин в соответствии с реакцией (3). Полноту протекания процесса оценивали путем взвешивания шихты и продуктов реакции, а также сопоставления экспериментальных данных с теоретическими. Расчетная убыль массы при полном протекании данной реакции составила 19,05 мас. %. На практике это значение может незначительно отличаться от расчетного. Это связано с наличием примесей в используемых реагентах, а также возможностью образования в процессе синтеза борокарбида алюминия $Al_3B_{48}C_2$, склонного к окислению и гидратированию. Поскольку результаты проведенных исследований показали, что оптимальная температура синтеза составляет 1650 °C, то дальнейшие эксперименты с шихтой другого состава осуществляли при этой же температуре в течение 20 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения. При расшифровке дифрактограмм применяли банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Соотношение фаз B_4C и TiB_2 оценивали методом корундовых чисел.

Содержание общего углерода определяли методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии на анализаторе серы и углерода CS 844 («LECO Corporation», США) в соответствии с ГОСТ 12344-2003.

Микроструктуру порошков и морфологию частиц изучали с применением растрового электронного микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оборудованного приставкой для энергодисперсионного анализа («Oxford Instruments Analytical», Великобритания). Распределение частиц по размерам оценивали на лазерном анализаторе размеров частиц

MicroSizer 201 ВА Инструмент (ООО «ВА Инсталт», Россия). Удельную поверхность определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора NOVA 2200e («Quantachrome Instruments», США).

Термоокислительную стабильность образцов выявляли с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter («Netzsch» Германия). В ходе анализа проводили окисление образца в атмосфере синтетического воздуха при нагревании до температуры 1000 °C со скоростью 15 °C/мин.

Эксперименты по получению композиционной керамики B_4C-TiB_2 выполняли на установке горячего прессования конструкции Института автоматики и электрометрии СО РАН (г. Новосибирск) с использованием синтезированного порошка, содержащего 30 мол. % TiB_2 . При этом шихту предварительно подвергали измельчению в планетарной шаровой мельнице с ускорением 20g в течение 5 мин при соотношении масс шихты и шаров 1:30. Процесс осуществляли в среде аргона при давлении прессования 25 МПа и температуре 2100 °C.

Оценку относительной плотности и открытой пористости керамики проводили в соответствии с ГОСТ 2409-2014 с использованием комплекта для гидростатического взвешивания AD-1653, установленного на аналитических весах GR-300 (AND, Япония).

Измерения микротвердости по Виккерсу выполняли на установке 402MVD («Wolpert Group», Великобритания). Нагрузка на индентор составляла 500 г. На образцы наносили не менее 5 уколов таким образом, чтобы расстояние между центром одного отпечатка и краем соседнего было не менее 2,5 длины диагонали отпечатка.

Трещиностойкость определяли методом индентирования на твердомере ТП модели № 3534 (Россия) с индентором в виде алмазной 4-гранной пирамидки Виккерса с нагрузкой 5 кг. Расчет ее значений проводили по уравнению [25]

$$K_{Ic} = 0,048 \left(\frac{l}{a} \right)^{-0,5} \left(\frac{H_v}{E\Phi} \right)^{-0,4} \frac{H_v a^{0,5}}{\Phi},$$

где l – длина трещины, мкм; a – половина диагонали отпечатка, мкм; H_v – микротвердость, ГПа; E – модуль Юнга, ГПа; $\Phi = 3$ – константа.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов смеси B_4C-25 мол. % TiB_2 . Видно, что при температурах синтеза $t = 1200$ и 1400 °C для конденсированных продуктов наблюдаются пики как целевых фаз B_4C и TiB_2 , так и непрореагировавшего углерода. При $t = 1650$ и 1900 °C в продуктах реакции

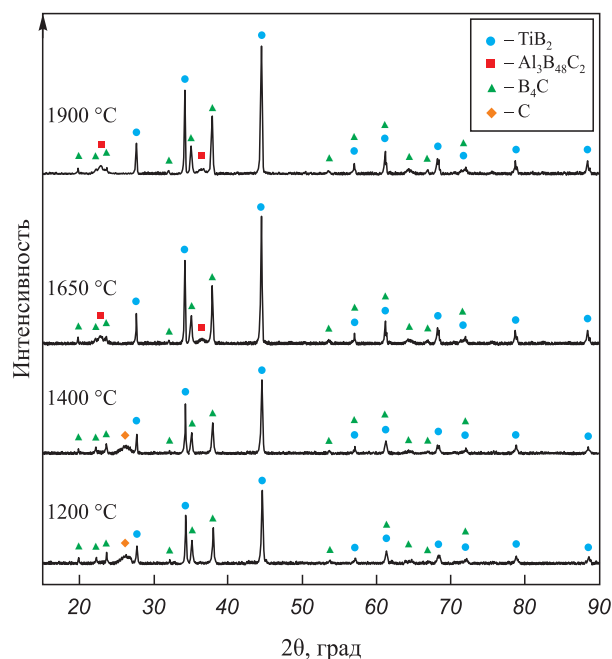


Рис. 1. Дифрактограммы образцов смесей B_4C –25 мол. % TiB_2 , полученных при температурах 1200–1900 °C

Fig. 1. The diffraction patterns of the samples of B_4C –25 mol. % TiB_2 mixtures obtained at the temperatures of 1200–1900 °C

образуются фазы B_4C и TiB_2 , а на дифрактограммах наблюдаются примесные рефлексы фазы $Al_3B_{48}C_2$. Ее присутствие обусловлено тем, что НВУ имеет примесь оксида алюминия Al_2O_3 , который вступает в реакцию с компонентами шихты [20].

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии образцов смесей, синтезированных при температурах 1400, 1650 и 1900 °C. Снимки сделаны в режиме регистрации вторичных электронов. На снимках растровой электронной микроскопии (РЭМ) образца, полученного при $t = 1400$ °C, отчетливо видны разнородные частицы, часть из которых имеют оскольчатую форму. Для уточнения их природы было проведено картографирование элементов, которое показало, что частицы являются остатками непрореагировавшего НВУ (рис. 3). Кроме того, данные энергодисперсионного анализа выявили наличие кислорода в количестве 5 мас. %.

Образцы, полученные при $t = 1650$ и 1900 °C, имеют агрегированные частицы с ровными краями, размер которых не превышает нескольких микрометров. Из данных энергодисперсионного анализа следует, что в этих образцах присутствуют титан, бор, углерод, а также никель и алюминий (суммарно ~1 мас. %).

Теоретическая убыль массы шихты в результате протекания реакции (3) равна 19,05 % при соотношении реагентов, соответствующем 25 мол. % TiB_2

в получаемом порошке. Экспериментальная убыль массы составила 0,9, 1,7, 19,5 и 19,4 % при температурах обработки 1200, 1400, 1650 и 1900 °C соответственно. Из полученных результатов следует, что реакция боридообразования полностью завершается при $t = 1650$ °C.

Результаты гранулометрического анализа образцов состава B_4C –25 мол. % TiB_2 , синтезированных при $t = 1650$ и 1900 °C, показали, что при увеличении температуры синтеза средний размер частиц получаемых порошков возрастает от 8,4 до 9,8 мкм. Поскольку увеличение размера частиц порошка

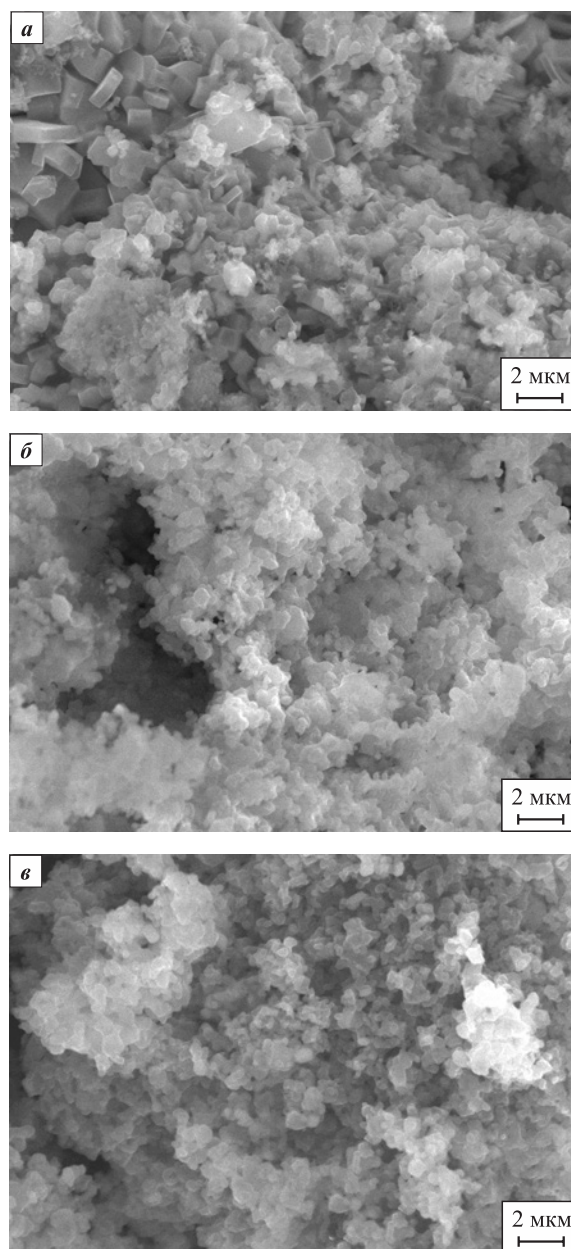


Рис. 2. Снимки РЭМ порошков B_4C – TiB_2 , синтезированных при $t = 1400$ °C (а), 1650 °C (б) и 1900 °C (в)

Fig. 2. The SEM images of B_4C – TiB_2 powders synthesized at $t = 1400$ °C (а), 1650 °C (б) and 1900 °C (в)

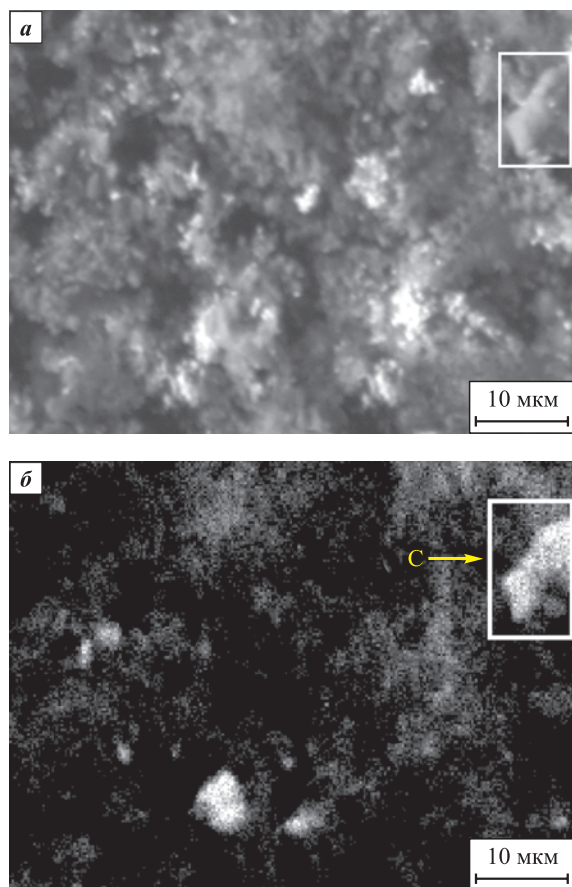


Рис. 3. Микрофотография порошка B_4C – TiB_2 , синтезированного при $t = 1400$ °C (а), и распределение углерода (б)

Fig. 3. The micrograph of B_4C – TiB_2 powder synthesized at $t = 1400$ °C (a), and the distribution of carbon (b)

может привести к ухудшению его спекаемости, дальнейшие эксперименты мы проводили при $t = 1650$ °C.

Для оценки влияния состава смеси на свойства получаемого порошка была проведена термообработка шихты, состав которой соответствовал 10, 20, 25 и 30 мол. % TiB_2 . Экспериментальная убыль массы шихты в процессе синтеза во всех случаях была близка к теоретическому значению (относительное отклонение не превышало 3 %), что свидетельствует о полноте протекания процесса синтеза при $t = 1650$ °C независимо от состава образца. Это также подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 4). На дифрактограммах конденсированных продуктов реакции присутствуют фазы TiB_2 и B_4C для всех образцов. Содержание фазы TiB_2 , рассчитанное методом корундовых чисел, составило 9, 18, 24 и 29 мол. % для образцов T10, T20, T25 и T30 соответственно. Эти данные оказались близки к расчетным значениям.

Из результатов определения содержания общего углерода, представленных в табл. 1, видно, что полу-

ченные экспериментальные данные незначительно превышают значения, соответствующие заданному составу синтезируемых смесей. Это также свидетельствует о полном протекании синтеза. Следует отметить, что с увеличением содержания фазы TiB_2 в порошках уменьшается избыток углерода.

На рис. 5 приведены микрофотографии образцов порошковых смесей с различным содержанием TiB_2 . На всех снимках РЭМ присутствуют агрегированные частицы размером несколько микрометров, а отсутствие частиц оскольчатой формы косвенно указывает на отсутствие непрореагировавших частиц исходных компонентов реакционной смеси.

В процессе проведения анализа размера частиц образцы порошков B_4C – TiB_2 подвергали ультразвуковому диспергированию при мощности 200 Вт

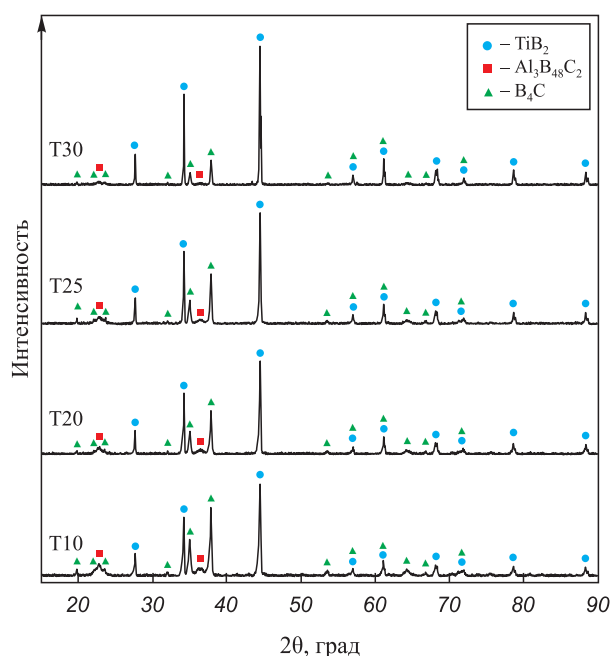


Рис. 4. Дифрактограммы образцов порошковых смесей, содержащих 10–30 мол. % TiB_2 , синтезированных при $t = 1650$ °C

Fig. 4. The diffraction patterns of the samples of powder mixtures containing 10–30 mol. % TiB_2 , synthesized at $t = 1650$ °C

Таблица 1. Результаты определения содержания общего углерода, мас. %

Table 1. The results of determining the total carbon content, wt. %

Образец	Эксперимент	Расчет
T10	19,7	19,1
T20	16,8	16,5
T25	15,4	15,3
T30	14,2	14,1

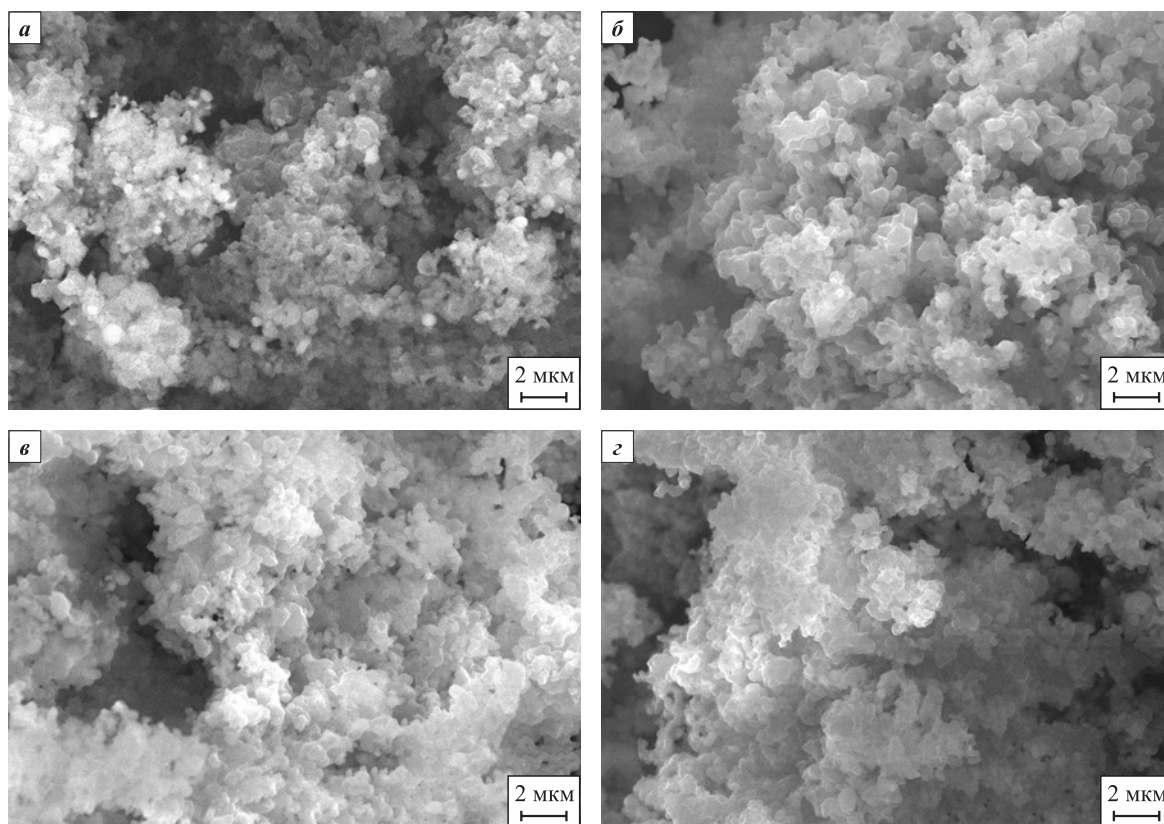


Рис. 5. Микрофотографии образцов порошковых смесей B_4C - TiB_2 , синтезированных при $t = 1650$ °C
Содержание TiB_2 , мол. %: 10 (а), 20 (б), 25 (в) и 30 (з)

Fig. 5. The micrographs of B_4C - TiB_2 powder synthesized at $t = 1650$ °C
 TiB_2 content, mol. %: 10 (a), 20 (b), 25 (v) and 30 (z)

в течение 30 с. На гистограммах распределения частиц по размерам образцов Т10 и Т30 (рис. 6) было обнаружено 2 пика, при этом второй пик возрастает с увеличением содержания фазы TiB_2 . Поскольку соотношение высоты первого и второго максимумов на бимодальной кривой изменяется с ростом концентрации диборида титана в синтезированной смеси, можно предположить, что часть гистограммы с меньшим размером частиц в основном характеризует

фазу B_4C , следовательно, другая ее часть с большим размером частиц относится к фазе TiB_2 . Исходя из этого предположения был рассчитан средний размер частиц и агрегатов для каждой фазы (табл. 2), а также определены величины стандартных отклонений и показателей асимметрии по методике [26].

Из табл. 2 видно, что средний размер 50 % частиц растет с увеличением содержания TiB_2 в исследуемых порошках. Также наблюдается увеличение размеров

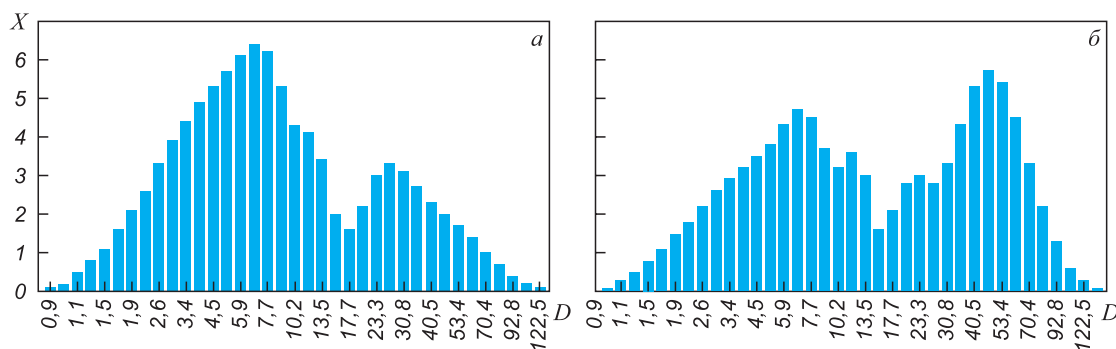


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по размерам образцов Т10 (а) и Т30 (б)
 X – содержание фракции, мас. %; D – размер частиц, мкм

Fig. 6. Particle size distribution histograms for T10 (a) and T30 (b) samples
 X – fraction content, wt. %; D – particle size, μm

Таблица 2. Результаты исследования размера частиц порошков B_4C – TiB_2

Table 2. The results of research of particle size of B_4C – TiB_2 powders

Образец	Средний размер 50 % частиц D50, мкм	Фаза	Средний размер частиц фазы, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Степень асимметричности
T10	7,4	B_4C	5,3	1,9	–0,050
		TiB_2	33,6	1,6	0,040
T20	8,3	B_4C	5,0	1,9	–0,040
		TiB_2	40,0	1,6	0,010
T25	8,4	B_4C	5,1	1,9	–0,040
		TiB_2	41,0	1,6	–0,023
T30	13,4	B_4C	5,5	1,9	–0,050
		TiB_2	41,9	1,6	–0,005

частиц фазы B_4C в сравнении с чистым B_4C (2,4 мкм). Значения величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц по размерам, т.е. порошок полидисперсный. Невысокое значение степени асимметричности является доказательством симметричности кривых распределения для каждой фазы. Наибольшее значение среднего размера частиц фаз B_4C и TiB_2 характерно для образца, содержащего 30 мол. % TiB_2 .

Значения удельной площади поверхности для образцов T10, T20, T25 и T30 составили 5, 4, 3 и 3 м²/г соответственно, а для образца исходного карбида бора, не содержащего модифицирующих добавок, – 4 м²/г.

Для определения термоокислительной стабильности полученных порошков B_4C – TiB_2 проводили их окисление в атмосфере синтетического воздуха. Были получены схожие термогравиметрические кривые для всех образцов различного состава. В качестве примера на рис. 7 представлена дериватограмма образца T10.

Для идентификации продуктов окисления смеси кислородом был выполнен рентгенофазовый анализ.

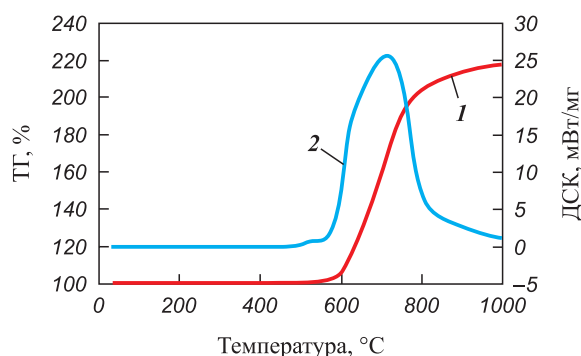


Рис. 7. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца B_4C –10 мол. % TiB_2 (T10)

Fig. 7. TG (1) and DSC (2) curves for B_4C –10 mol. % TiB_2 (T10) sample

Дифрактограмма образца порошковой смеси после нагревания до 1000 °С в окислительной среде представлена на рис. 8.

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что прирост массы, вызванный процессом окисления, начинается при $t \sim 500$ °С. При достижении температуры 1000 °С в образцах присутствуют неокисленные фазы B_4C и TiB_2 , а также продукты окисления $TiBO_3$, TiO_2 и B_2O_3 . Можно предположить, что при достижении данной температуры процесс протекает в соответствии с реакциями

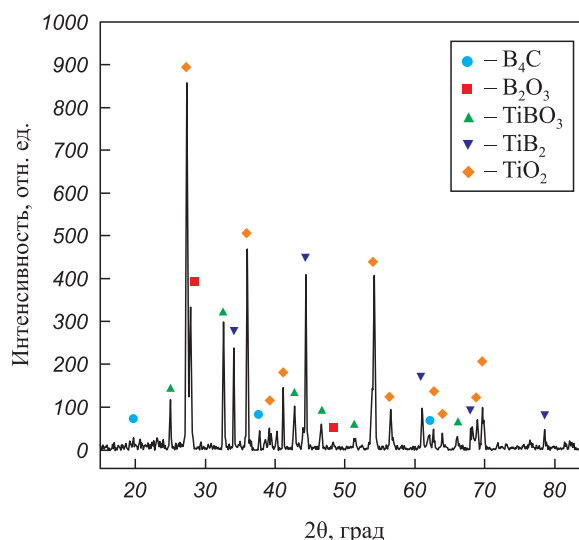
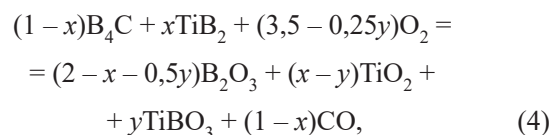
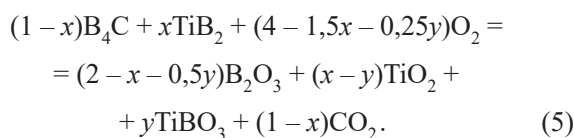


Рис. 8. Дифрактограмма образца B_4C –25 мол. % TiB_2 (T25), подвергнутого окислению в среде синтетического кислорода при $t = 1000$ °С

Fig. 8. The diffraction pattern of B_4C –25 mol. % TiB_2 (T25) sample subjected to oxidation in a synthetic oxygen atmosphere at $t = 1000$ °С



При этом происходит окисление не более 80 мас. % порошковой смеси. Массовая доля окисленных веществ при $t = 1000^\circ\text{C}$ составляет 80, 75, 69 и 73 мас. % для образцов T10, T20, T25 и T30 соответственно, а для исходного карбида бора – 83 мас. %. Неполное окисление образцов можно объяснить образованием на поверхности частиц B₄C и TiB₂ жидкой защитной пленки B₂O₃, температура плавления которой $\sim 450^\circ\text{C}$ [27].

Для изготовления композиционной керамики был выбран синтезированный порошок, содержащий 30 мол. % TiB₂. Относительная плотность полученного материала составила $99,0 \pm 1,1\%$, а керамики B₄C, изготовленной аналогичным способом без применения модифицирующих добавок, – $97,7 \pm 0,5\%$.

Таким образом, использование шихты состава B₄C–30 мол. % TiB₂, полученной методом карбидоборного восстановления, позволяет изготовить керамику с высокой относительной плотностью. Ее структура состоит из матрицы карбида бора (серая область) и светлых включений диборида титана разного размера (рис. 9).

Микротвердость композиционной керамики составила $33,0 \pm 3,4$ ГПа, а трещиностойкость – $5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}, у керамики без добавок TiB₂ эти показатели равны $45,5 \pm 5,2$ ГПа и $3,6 \pm 0,11$ МПа·м^{0,5} соответственно. Таким образом, наличие модифицирующей добавки в составе керамики закономерно привело к уменьшению микротвердости и увеличению трещиностойкости материала.

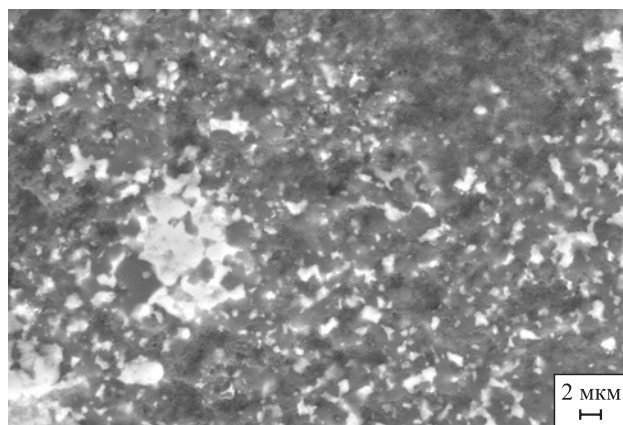


Рис. 9. Микроструктура композиционной керамики B₄C–30 мол. % TiB₂
Серые участки – матрица B₄C, светлые включения – TiB₂

Fig. 9. The microstructure of B₄C–30 mol. % TiB₂ composite ceramics
Gray area – B₄C matrix, light inclusions – TiB₂

Закключение

Порошковые смеси B₄C–TiB₂ были получены методом карбидоборного восстановления диоксида титана в присутствии избытка карбида бора и нановолокнистого углерода. Установлено, что процесс образования фазы TiB₂ начинается при $t = 1200^\circ\text{C}$, но полностью завершается при 1650°C . Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению размера частиц порошка B₄C–TiB₂. Средний размер 50 % частиц порошковой смеси, содержащей 10–30 мол. % TiB₂, не более 15 мкм, а значение удельной площади поверхности не превышает 5 м²/г. Средний размер частиц фазы B₄C находится в диапазоне 5,3–5,5 мкм, а фазы TiB₂ – $33,6 \div 41,9$ мкм.

Окисление полученных смесей кислородом воздуха начинается при $t \sim 500^\circ\text{C}$. При этом при достижении температуры 1000°C окисляется не более 80 мас. % исследуемых порошков.

Наличие в порошковой смеси 30 мол. % TiB₂ позволяет получить методом горячего прессования керамику с более высокими относительной плотностью ($99,0 \pm 1,1\%$) и трещиностойкостью ($5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}) в сравнении с керамикой, изготовленной аналогичным образом только из B₄C.

Список литературы / References

- 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>
- Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сквородин 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/S0044461819060045>
- Krutskii Y.L., Nepochatov Y.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Mats O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Y.Y., 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>
- Guo W., Wang A., He Q., Tian T., Liu C., Hu L., Shi Y., Liu L., Wang W., Fu Z. Microstructure and mechanical properties of B₄C–TiB₂ ceramic composites prepared via a two-step method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(14):6952–6961.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.013>
- Rubink W.S., Ageh V., Lide H., Ley N.A., Young M.L., Casem D.T., Faierson E.J., Scharf T.W. Spark plasma sintering of B₄C and B₄C–TiB₂ composites: Deformation and failure mechanisms under quasistatic and dynamic loading. *Journal of the European Ceramic Society*.

- 2021;41(6):3321–3332.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.044>
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments. *Scripta Materialia*. 2017;129:94–99.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>
6. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials. *International Materials Reviews*. 2006;51(6):352–374.
<https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
7. Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B. Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*. 2020;111:100651.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>
8. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Y., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon. *Ceramics International*. 2017;43(3):3212–3217.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146>
9. White R.M., Dickey E.C. Mechanical properties and deformation mechanisms of B_4C-TiB_2 eutectic composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(9): 2043–2050.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.012>
10. Clayton J.D., Rubink W.S., Ageh V., Choudhuri D., Chen R.R., Du J. Scharf T.W. Deformation and failure mechanics of boron carbide–titanium diboride composites at multiple scales. *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2019;71:2567–2575.
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03548-y>
11. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B_4C-TiB_2 nanocomposites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;51:224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003>
12. Srivatsan T.S., Guruprasad G., Black D., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S. Influence of TiB_2 content on microstructure and hardness of TiB_2-B_4C composite. *Powder Technology*. 2005;159(3):161–167.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.08.003>
13. Cai K.F., Nan C.W., Schmuecker M., Mueller E. Microstructure of hot-pressed B_4C-TiB_2 thermoelectric composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;350(1-2): 313–318.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00993-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00993-3)
14. Wang A., He Q., Guo W., Liu C., Tian T., Hu L., Liu L., Wang W., Fu Z. Microstructure and properties of hot pressed TiB_2 and SiC reinforced B_4C -based composites. *Materials Today Communications*. 2021;26:102082.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102082>
15. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylyuk O. A dense and tough (B_4C-TiB_2)- B_4C «composite within a composite» produced by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014;71:17–20.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.09.022>
16. Liu Y., Li Z., Peng Y., Huang Y., Huang Z., Zhang D. Effect of sintering temperature and TiB_2 content on the grain size of B_4C-TiB_2 composites. *Materials Today Communications*. 2020;23:100875.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100875>
17. Nikzad L., Orrù R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B_4C-TiB_2 composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(11):3463–3471.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05416.x>
18. Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Брестер А.Е., Сквородин И.Н. Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов B_4C-TiB_2 и B_4C-ZrB_2 . *Неорганические материалы*. 2021;57(5):506–511.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21050080>
Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Uvarov N.F., Brest A.E., Skovorodin I.N. Evaluation of the temperature range suitable for the synthesis of B_4C-TiB_2 and B_4C-ZrB_2 powder composite materials. *Inorganic Materials*. 2021;57:481–486.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521050083>
19. Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Uvarov N.F., Aparnev A.I. Optimization of the obtaining temperature of powder composite material B_4C-ZrB_2 by the boron carbide method. *MATEC Web of Conferences*. 2021;340:5.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001028>
20. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4):43–48.
Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013;8:191–198.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
21. Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Горизонтальный пилотный реактор с виброоживленным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода. *Химическая технология*. 2013;14(10):635–640.
Kurmashov P.B., Maksimenko V.V., Bannov A.G., Kuvshinov G.G. Horizontal vibrofluidized bed pilot reactor for nanofiber carbon synthesis process. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2013;14(10):635–640. (In Russ.).
22. Попов М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: Автореф дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: НГТУ, 2019. 20 с.
23. Ordan'yan S.S. Rules for the reactions in $B_4C-Me^{IV-VI}B_2$ systems. *Refractories*. 1993;34:268–271.
<https://doi.org/10.1007/bf01293229>
24. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
25. Niihara K., Morena R., Hasselman D. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1:13–16. <https://doi.org/10.1007/BF00724706>
26. Blott S.J., Pye K. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001;26(11):1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
27. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1978. 471 с.

Сведения об авторах



Татьяна Сергеевна Гудыма – аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

ORCID: 0000-0002-4724-3371

E-mail: gudymatan@mail.ru

Юрий Леонидович Крутский – к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии, НГТУ

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: j_krutskii@rambler.ru

Евгений Анатольевич Максимовский – к.х.н., ст. науч. сотрудник лаборатории функциональных пленок и покрытий, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ) СО РАН

ORCID: 0000-0002-1555-2719

E-mail: eugene@niic.nsc.ru

Нина Юрьевна Черкасова – к.т.н., мл. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, НГТУ

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Никита Игоревич Лапекин – студент кафедры материаловедения в машиностроении, НГТУ

E-mail: lapekin21@mail.ru

Татьяна Викторовна Ларина – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник отдела исследования катализаторов, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

ORCID: 0000-0002-8020-5270

E-mail: larina@catalysis.ru

Information about the Authors

Tat'yana S. Gudyma – Postgraduate Student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Novosibirsk State Technical University (NSTU)

ORCID: 0000-0002-4724-3371

E-mail: gudymatan@mail.ru

Yurii L. Krutskii – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, NSTU

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: j_krutskii@rambler.ru

Eugene A. Maximovskiy – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Functional Films and Coatings, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch RAS

ORCID: 0000-0002-1555-2719

E-mail: eugene@niic.nsc.ru

Nina Yu. Cherkasova – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research of the Research Laboratory of Physicochemical Technologies and Functional Materials, NSTU

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Nikita I. Lapekin – Student of the Department of Materials Science in Mechanical Engineering, NSTU

E-mail: lapekin21@mail.ru

Tat'yana V. Larina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Department for Catalytic Studies, Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch RAS

ORCID: 0000-0002-8020-5270

E-mail: larina@catalysis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Т. С. Гудыма – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов, проведение расчетов, испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Ю. Л. Крутский – подготовка эксперимента, руководство проведением эксперимента, обеспечение ресурсами.

Е. А. Максимовский – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

Н. Ю. Черкасова – проведение расчетов, испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Н. И. Лапекин – проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Т. В. Ларина – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

T. S. Gudyma – formation of the main concept, goal and objectives of the study; writing the text, formulation of the conclusions, conducting the calculations, testing the samples

Yu. L. Krutskii – preparation and management of the experiments, provision of the resources.

E. A. Maksimovskiy – conducting the experiments, processing of the research results.

N. Yu. Cherkasova – conducting the calculations, writing the text, testing the samples.

N. I. Lapekin – conducting the calculations, analysis of the research results.

T. V. Larina – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила 14.06.2022 г.
Доработана 13.10.2022 г.
Принята к публикации 17.10.2022 г.

Received 14.06.2022
Revised 13.10.2022
Accepted 17.10.2022