



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-23-34>

Научная статья

Research article



Фазовый состав, структура и свойства B_4C – TiB_2 -керамики, полученной горячим прессованием

Р. Р. Хабилов¹, Н. Ю. Черкасова¹, Т. С. Гудыма¹, Ю. Л. Крутский¹,
А. В. Масс¹, Т. С. Огнева¹, Р. И. Кузьмин¹, А. Г. Анисимов²

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

² Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 15

✉ xabirov.2016@stud.nstu.ru

Аннотация. Исследованы композиционные керамические материалы на основе B_4C с добавлением TiB_2 в количестве 0, 10, 20, 25, 30 мол. %. Диборид титана был синтезирован из порошка TiO_2 и нановолокнистого углерода карбидоборным методом в индукционной печи при температуре 1650 °С в потоке аргона. Образцы получены методом горячего прессования при температуре 2100 °С и давлении 25 МПа в атмосфере аргона. Определен фазовый состав и измерены кажущаяся плотность и открытая пористость экспериментальных материалов. Микроструктуру оценивали методами оптической и растровой электронной микроскопии. Выявлено, что увеличение содержания TiB_2 снижает открытую пористость и увеличивает относительную плотность керамики на основе карбида бора. Для образца, содержащего 30 мол. % TiB_2 , открытая пористость и относительная от теоретической плотность составили 1,6 % и 99 % соответственно. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов установлено, что полученные материалы состоят из двух фаз – B_4C и TiB_2 . Средний размер зерен TiB_2 составил $0,85 \pm 0,02$ мкм для образца с 10 мол. % TiB_2 и $8,90 \pm 0,25$ мкм для материала с 30 мол. % TiB_2 . Установлено, что при более высокой концентрации TiB_2 образуются крупные скопления зерен. Характер разрушения B_4C -зерен – внутризеренный, а для TiB_2 -зерен характерно межзеренное разрушение. Для образца, содержащего 30 мол. % TiB_2 , трещиностойкость составила $4,97 \pm 0,23$ МПа·м^{0,5}, твердость – 3320 ± 120 HV_{0,5}. Таким образом, добавка TiB_2 в таком количестве позволила увеличить трещиностойкость на 30 % по сравнению с однофазным B_4C и сохранить высокий уровень твердости.

Ключевые слова: композиционная керамика, B_4C , TiB_2 , трещиностойкость, отклонение трещины

Благодарности: Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. (№ 13.ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

Для цитирования: Хабилов Р.Р., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Масс А.В., Огнева Т.С., Кузьмин Р.И., Анисимов А.Г. Фазовый состав, структура и свойства B_4C – TiB_2 -керамики, полученной горячим прессованием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(2):23–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-23-34>

Phase composition, structure and properties of B_4C – TiB_2 ceramics produced by hot pressing

R. R. Khabirov¹✉, N. Yu. Cherkasova¹, T. S. Gudyma¹, Yu. L. Krutskii¹,
 A. V. Mass¹, T. S. Ogneva¹, R. I. Kuzmin¹, A. G. Anisimov²

¹Novosibirsk State Technical University
 20 Karl Marx Prosp., Novosibirsk 630073, Russia

²Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
 15 Academician Lavrentiev Prosp., Novosibirsk 630090, Russia

✉ xabirov.2016@stud.nstu.ru

Abstract. Composite ceramic materials based on B_4C with the addition of TiB_2 in amounts of 0, 10, 20, 25 and 30 mol. % have been studied. Titanium diboride was synthesized from TiO_2 powder and nanofibrous carbon using the boron carbide method in an induction furnace at 1650 °C in an argon atmosphere. The samples were produced by hot pressing at 2100 °C and 25 MPa in an argon environment. The phase composition was determined, and the apparent density and open porosity of the experimental materials were measured. The microstructure was assessed using optical and scanning electron microscopy. The investigations revealed that an increase in the TiB_2 content reduces the open porosity while concurrently enhancing the relative density of the boron carbide ceramics. For a sample containing 30 mol. % TiB_2 , the open porosity and relative theoretical density were 1.6 and 99 %, respectively. Using XRD and XRS analyses established that the synthesized materials are comprised of two phases: B_4C and TiB_2 . The average grain size of TiB_2 was $0.85 \pm 0.02 \mu m$ for the sample with 10 mol. % TiB_2 and $8.90 \pm 0.25 \mu m$ for the material with 30 mol. % TiB_2 . It was found that at higher TiB_2 concentrations, large clusters of grains are formed. The destruction pattern of B_4C grains is intragranular, while TiB_2 grains are characterized by intergranular destruction. For a sample containing 30 mol. % TiB_2 , the fracture toughness was $4.97 \pm 0.23 MPa \cdot m^{0.5}$, and the hardness was $3320 \pm 120 HV_{0.5}$. Therefore, the addition of TiB_2 at these specified concentrations facilitated a 30 % enhancement in fracture toughness relative to single-phase B_4C while preserving a high level of hardness.

Keywords: composite ceramics, B_4C , TiB_2 , fracture toughness, crack deflection

Acknowledgements: The research was conducted at the core facility “Structure, mechanical and physical properties of materials”, NSTU (No. 13. TsKP.21.0034, 075-15-2021-698).

For citation: Khabirov R.R., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Mass A.V., Ogneva T.S., Kuzmin R.I., Anisimov A.G. Phase composition, structure and properties of B_4C – TiB_2 ceramics produced by hot pressing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):23–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-23-34>

Введение

Керамика на основе B_4C привлекает внимание исследователей благодаря уникальному комплексу свойств, таких как высокий уровень твердости (50 ГПа) и малая плотность (2,52 г/см³), поэтому она рассматривается как перспективный материал для изготовления сопел пескоструйных аппаратов [1–3].

Получить керамику B_4C с плотностью, близкой к теоретической, сложно из-за сильных ковалентных связей В–С, низкого коэффициента самодиффузии и высокого уровня сопротивления проскальзыванию границ зерен. Другими недостатками B_4C являются относительно малые трещиностойкость (3,1–3,2 МПа·м^{0.5}) [4] и прочность на изгиб (475–579 МПа) [5].

Сдерживание роста зерен B_4C за счет создания двухфазной структуры позволяет улучшить условия спекания и получить керамику с относительной плотностью, близкой к теоретической [6; 7]. Кроме того, создание композиционных материалов на

основе карбида бора влияет на характер разрушения. Введение дисперсных частиц с большей пластичностью в матрицу B_4C приводит к рассеиванию энергии трещины в керамике [8], и в результате трещиностойкость материала увеличивается [9].

Диборид титана широко применяется как добавка, оказывающая благоприятное влияние на характеристики B_4C -керамики. В системе B_4C – TiB_2 не наблюдается заметной взаимной растворимости, и TiB_2 образует механическую смесь с B_4C . Состав 75–78 мол. % B_4C и 22–25 мол. % TiB_2 соответствует эвтектике с температурой плавления 2200 °C [10; 11]. Благодаря этому спекание композиционного материала системы B_4C – TiB_2 проводят при меньшей температуре, и его структура состоит из отдельных зерен TiB_2 , распределенных в поликристаллической матрице B_4C [12]. Температурные коэффициенты линейного расширения борид титана и карбида бора значительно различаются ($\gamma_{B_4C} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\gamma_{TiB_2} = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [13]. В связи с этим в таких материалах при охлаждении

после спекания возникают остаточные напряжения, значения которых, по данным авторов [14], достигают 1 ГПа. Важную роль при этом играет не только абсолютная величина, но и характер напряжений. Растягивающие напряжения и микротрещины образуются по границам зерен. Однако сжимающие напряжения в кристаллитах B_4C препятствуют их распространению и образованию макротрещин [15]. Такая структура приводит к увеличению трещиностойкости керамики [16; 17].

Композиты B_4C – TiB_2 , полученные методом горячего прессования (ГП), достигают относительной плотности 99,8 % и трещиностойкости 9,4 МПа·м^{0,5} при незначительном снижении твердости (26 ГПа) по сравнению с B_4C без добавок [5; 14; 18–21]. В исследованиях [5; 14; 22] было отмечено, что присутствие в материале диборида титана, образующегося при синтезе из B_4C , TiO_2 и C в процессе спекания керамики, способствует формированию более высоких механических свойств спеченного материала по сравнению с непосредственно добавленными порошками TiB_2 . Однако механизмы формирования структуры керамики B_4C с различным количеством добавки TiB_2 и ее влияния на свойства композитов мало освещены в литературе.

Авторы [6] исследовали зависимость свойств и структуры B_4C -керамики от концентрации добавки TiB_2 . Установлено повышение трещиностойкости материалов с увеличением содержания TiB_2 более 10 %, но в то же время введение более 30 мол. % TiB_2 приводит к снижению твердости и прочности на изгиб, что связано с меньшими прочностными характеристиками TiB_2 . Также наблюдается падение относительной плотности композита при добавлении более 30 мол. % TiB_2 [12; 23]. Это можно объяснить ограниченной способностью TiB_2 к спеканию [6].

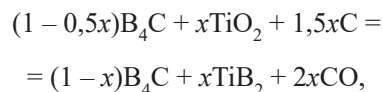
В данной работе TiB_2 был синтезирован карбидоборным методом из B_4C , TiO_2 и углеродного агента. В синтезе тугоплавких бескислородных соединений обычно в качестве источника углерода применяется ацетиленовая сажа (удельная поверхность $S_{уд} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$), а в нашем случае был использован нановолокнистый углерод ($S_{уд} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Углеродные материалы с развитой удельной поверхностью ускоряют протекание твердофазных реакций, поэтому их применение является перспективным направлением в исследованиях методов синтеза композиционной керамики [24].

Цель данного исследования – выявление закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств композиционной керамики на основе B_4C , содержащей TiB_2 , синтезированный с использованием нановолокнистого углерода.

Материалы и методики исследования

В качестве исходных компонентов использовали высокодисперсные порошки B_4C (чистота 98,5 %, размер частиц 2,1 мкм), синтезированные по методике, приведенной в работе [25], TiO_2 (99 %, 1 мкм) и нановолокнистый углерод (99 %). Последний состоял из гранул размером 0,4–8,0 мм, образованных переплетенными волокнами со средним диаметром 73 нм, и был получен методом каталитического разложения природного и углеводородных газов [26]. Для повышения реакционной способности гранулы нановолокнистого углерода предварительно измельчали в планетарной мельнице АГО-2С в течение 5 мин при ускорении 15g и соотношении масс шаров и материала 15:1. Материал барабанов и мелющих тел – ZrO_2 . Средний размер частиц гранул нановолокнистого углерода после измельчения составлял 3,9 мкм. Соотношение исходных порошков в смеси соответствовало образованию 10, 20, 25, 30 мол. % TiB_2 в спеченной керамике. Также были приготовлены образцы B_4C без добавок.

Состав порошковых смесей подбирали на основе анализа литературы. Диборид титана синтезировали в твердофазной реакции карбидоборным методом [27] по реакции [22]



где x – мольная доля TiB_2 в смеси.

Смешивание порошков карбида бора, оксида титана и нановолокнистого углерода проводили в планетарной мельнице АГО-2С в течение 5 мин при ускорении 20g и соотношении масс шаров и материала 30:1. Использовали порошки, просеянные через сито с размером ячеек 100 мкм. Синтез TiB_2 осуществляли в индукционной печи косвенного нагрева в потоке аргона при температуре 1650 °С с выдержкой 20 мин. Значения d_{50} для синтезированных порошков, содержащих 10, 20, 25 и 30 мол. % TiB_2 , составляли 7,4, 8,3, 8,4 и 13,4 мкм соответственно.

Синтезированные порошки использовали для изготовления образцов методом горячего прессования при температуре 2100 °С и давлении 25 МПа в атмосфере аргона. Продолжительность ГП составляла 70 мин, а выдержка при 2100 °С – 25 мин. Спеченные образцы имели диаметр 20 мм и высоту 4 мм. При подборе режимов ГП были учтены результаты, опубликованные в литературе. Например, в работе [28] показано, что при температуре ГП 2100 °С достигается наибольшая относительная плотность керамики, авторы [29; 30] также проводили горячее прессование керамики на основе B_4C при 2100 °С.

Дифракционные картины были зафиксированы на дифрактометре ARL X'TRA («Thermo Scientific», Швейцария) с θ – θ -гониометром. Проводилась съемка торцевых поверхностей образцов, предварительно очищенных шлифованием от следов графитовой бумаги, использованной как прокладка между пресс-формой и материалом при горячем прессовании.

Фазовый состав определяли методом корундовых чисел. В программном пакете Fityk (Польша) был проведен профильный анализ дифрактограммы для оценки интегральной интенсивности наибольших пиков фаз. Массовая доля фаз была рассчитана по уравнению

$$w_k = \frac{\frac{I_k^{\max}}{RIR_k}}{\sum \frac{I_i^{\max}}{RIR_k}},$$

где I_k^{\max} – интегральная интенсивность наибольшего пика данной фазы, RIR_k – корундовое число данной фазы.

Кажущуюся плотность и открытую пористость керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Относительную плотность рассчитывали как отношение кажущейся плотности к ее теоретической величине:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100 \, \%. \quad (1)$$

Теоретическую плотность оценивали для каждого состава по правилу смесей, используя литературные данные о рентгенографической плотности компонентов V_4C (2,5 г/см³) и TiB_2 (4,5 г/см³) [31–33].

Средний размер частиц порошка определяли с использованием лазерного анализатора размеров частиц MicroSizer 201 ВА Инструмент («ВА Инстальт», Россия). Микроструктурный анализ проводили на полированных образцах и поверхностях разрушения с использованием оптического и растрового электронных микроскопов EVO 50 («Carl Zeiss», Германия). Для улучшения проводимости исследуемых материалов на полированные поверхности наносили слой меди толщиной 20 нм. Химический состав образцов изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с использованием приставки INCA X-ACT, и в результате были получены карты распределения химических элементов.

Измерения твердости и трещиностойкости проводили на твердомере 402MVD («Wolpert Group», Германия) с алмазным четырехгранным пирамидальным индентором Виккерса. Твердость измеряли по методу Виккерса с нагрузкой на индентор 500 г. Испытания на трещиностойкость проводили с нагруз-

кой 5 кг. Значения этого показателя были предварительно рассчитаны по различным методикам, в том числе по уравнениям из работ [34; 35]. Использование формул с учетом модуля Юнга (E) позволяет получать более достоверные значения критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}), особенно если исследуются композиционные материалы с большой разницей значений E . При использовании упрощенных формул они часто получаются завышенными и далекими от реальных [36]. По этой причине в большинстве литературных источников, ориентированных на изучение методик расчета критического коэффициента интенсивности напряжений, используют формулы с модулем Юнга [34; 35]:

$$K_{Ic} = 0,048 \left(\frac{l}{a} \right)^{-0,5} \left(\frac{H_v}{E\phi} \right)^{-0,4} \frac{H_v a^{0,5}}{\phi}, \quad (2)$$

где H_v – твердость, ГПа; l – длина трещины, мкм; a – полудиagonal отпечатка, мкм; $\phi = 3$ – константа.

Модуль Юнга экспериментальных материалов определяли по правилу смесей:

$$E = \frac{100}{\frac{m_i}{E_i} + \frac{m_j}{E_j}}, \quad (3)$$

где E_i и E_j – соответственно значения модуля Юнга V_4C и TiB_2 , ГПа; m_i и m_j – их массовые доли, %.

Для расчета использовали значения модуля Юнга горячепрессованного V_4C (450 ГПа) и TiB_2 (530 ГПа) из источников [31–33].

Результаты и их обсуждение

Открытая пористость и плотность композиционных керамических материалов

В работе оценивали влияние различного содержания диборида титана на изменение относительной от теоретической плотности ($\rho_{\text{отн}}$) и открытой пористости (Π). Результаты представлены на рис. 1. В материале V_4C без добавок зафиксированы высокая величина $\rho_{\text{отн}}$ – на уровне $97,66 \pm 0,49 \, \%$, а $\Pi = 0,07 \pm 0,02 \, \%$. Это свидетельствует о корректном выборе режимов горячего прессования, которые позволили получить низкопористую керамику. Однако образец, содержащий 10 мол. % TiB_2 , обладает более низким значением $\rho_{\text{отн}}$ и высоким Π .

С увеличением добавки TiB_2 до 30 мол. % относительная плотность увеличивается на 15 %, а открытая пористость уменьшается на 42 % по сравнению с образцом, содержащим 10 мол. % TiB_2 . Полученный

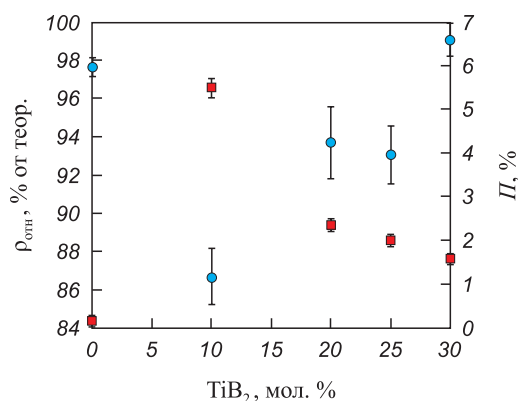


Рис. 1. Относительная от теоретической плотность (●) и открытая пористость (■) экспериментальных материалов в зависимости от количества добавки TiB_2

Fig. 1. Relative density (●) and open porosity (■) of experimental materials as a function of the amount of TiB_2 additive

материал не уступает по относительной плотности композиционной керамике на основе B_4C , полученной в работах других авторов [6; 7; 37].

Фазовый анализ

На рис. 2 приведена рентгеновская дифрактограмма композиционного материала, содержащего карбид бора и 30 мол. % диборида титана, обладающего наибольшей относительной плотностью. Полученный образец имеет состав, мас. %: 65 B_4C , 31 TiB_2 и 4C.

Для создания барьера между пуансоном и порошком использовали графитовую бумагу. Во время горячего прессования ее частицы могут проникать в отдельные глубокие поры, которые были обнаружены на поверхности образцов. Этим можно объяс-

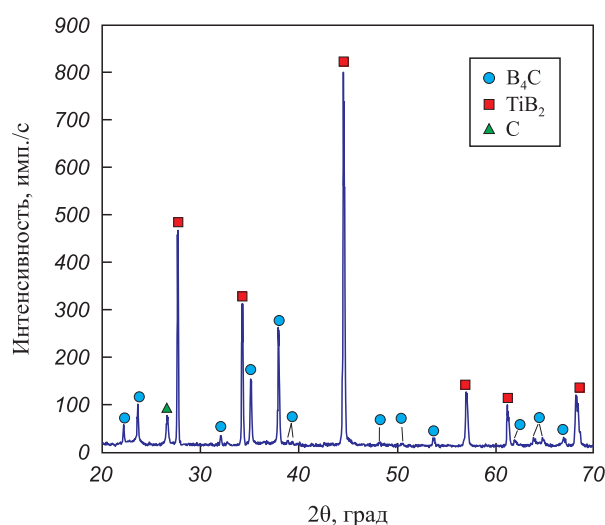


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная картина образца керамики B_4C с 30 мол. % TiB_2

Fig. 2. XRD pattern of B_4C ceramic sample with 30 mol. % TiB_2

нить наличие углеродного рефлекса на дифракционной картине.

Рефлексы соединения TiO_2 не обнаружены (рис. 2), что свидетельствует о полном завершении реакций синтеза исходных порошковых материалов. Отсутствие рефлексов ZrO_2 показывает, что значительного намола мелющих тел в процессе помола не произошло.

Микроструктурные исследования

Структура композиционной керамики с добавкой 30 мол. % TiB_2 состоит из матрицы (на снимках серого цвета) и светлых скоплений разного размера (рис. 3, а). Для идентификации структурных компо-

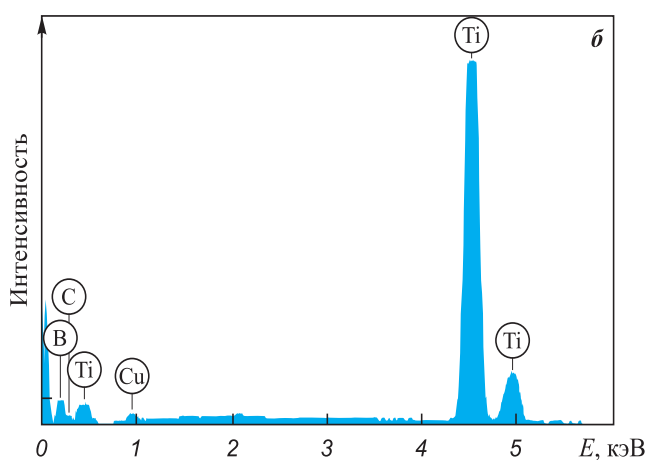
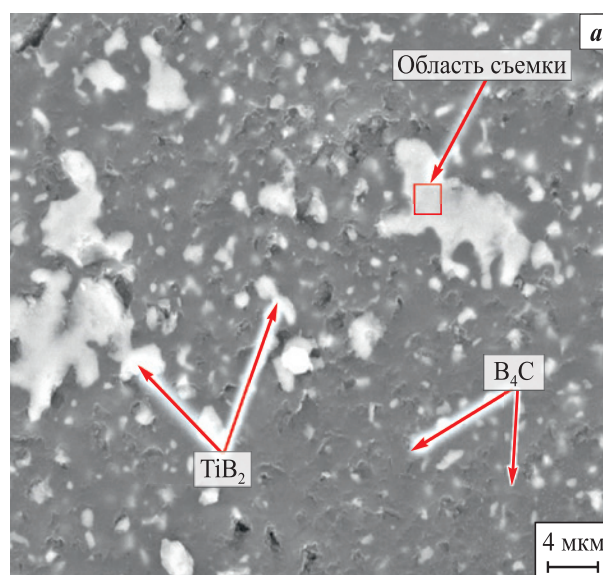


Рис. 3. Результаты EDX-анализа керамики, содержащей 30 мол. % TiB_2

а – общий вид исследуемой области,
б – характеристический рентгеновский спектр

Fig. 3. Results of EDX analysis of ceramics containing 30 mol. % TiB_2

а – general view of the investigated area, б – EDX spectrum

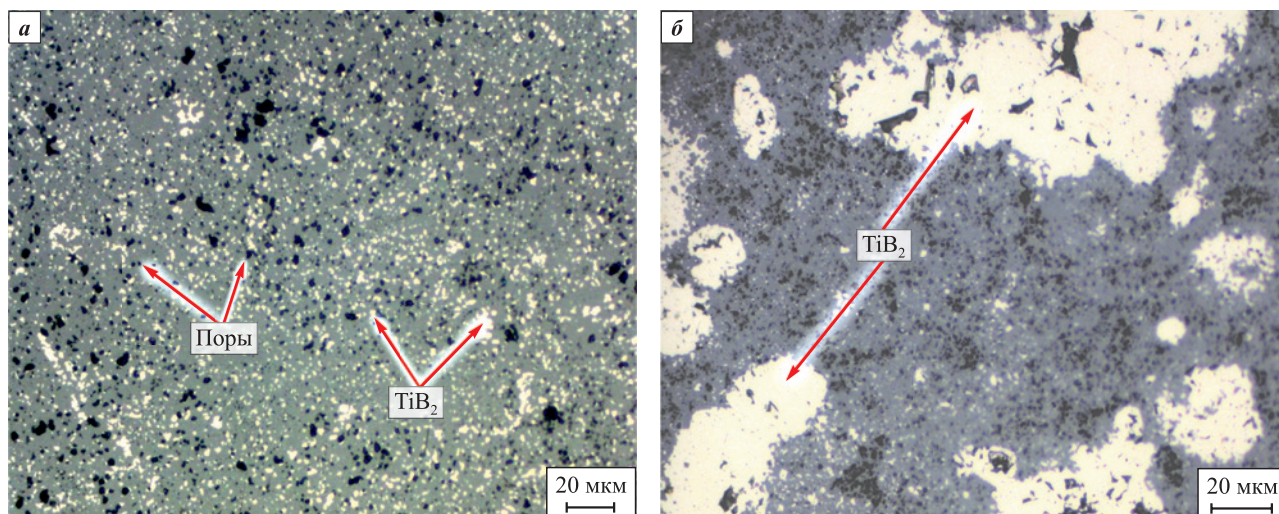


Рис. 4. Микроструктура образцов B_4C с добавкой TiB_2 в количестве 10 мол. % (а) и 20 мол. % (б)

Fig. 4. Microstructure of B_4C samples with 10 mol. % (a) and 20 mol. % (b) TiB_2 additions

нентов были получены карты распределения химических элементов и зафиксированы рефлекссы бора и титана в светлых скоплениях (рис. 3, б). Таким образом, последние могут быть идентифицированы как фаза TiB_2 . Рефлекссы циркония на характеристическом спектре не обнаружены, что дополнительно подтверждает отсутствие значительного намола мелющих тел.

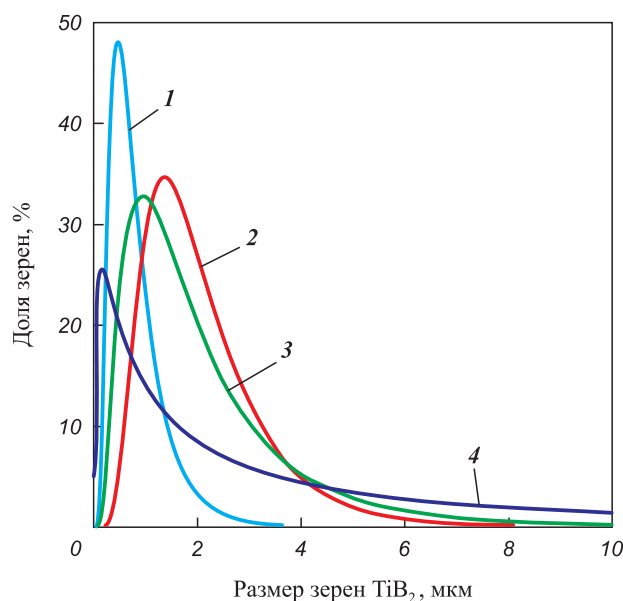


Рис. 5. Участок гистограммы распределения размера зерен TiB_2 в спеченной керамике:

1 – 10 мол. % TiB_2 ; 2 – 20 мол. % TiB_2 ;
3 – 25 мол. % TiB_2 ; 4 – 30 мол. % TiB_2

Fig. 5. Histogram plot of TiB_2 grain size distribution in sintered ceramics:

1 – 10 mol. % TiB_2 ; 2 – 20 mol. % TiB_2 ;
3 – 25 mol. % TiB_2 ; 4 – 30 mol. % TiB_2

Материал с 10 мол. % TiB_2 характеризуется малой относительной плотностью и высоким уровнем открытой пористости. Это связано с большим количеством пор (рис. 4, а). Зерна TiB_2 равномерно распределены в матрице B_4C . Однако увеличение содержания TiB_2 приводит к образованию крупных скоплений этой фазы (рис. 4, б).

На рис. 5 показаны гистограммы распределения размеров зерен TiB_2 в композиционной керамике различного состава, а в таблице – их средний размер (d_{cp}) и параметры d_{50} и d_{90} . Графики распределения размеров зерен в композиционной керамике имеют мономодальную форму с одним ярко выраженным максимумом. Для описания кривой распределения размеров зерен TiB_2 в полученных материалах было использовано логнормальное распределение.

По мере увеличения количества TiB_2 в составе материала средний размер зерен диборида увеличивается и образуются крупные скопления. Так, в образце с 10 мол. % TiB_2 самые крупные скопления зерен имеют размер не более 4,5 мкм. Узкий диапазон их распределения по размерам в этой керамике указы-

Средний размер и параметры
 d_{50} , d_{90} зерен TiB_2 в образцах
композиционной керамики $B_4C + TiB_2$

Average size and parameters
 d_{50} , d_{90} of TiB_2 grains
in $B_4C + TiB_2$ ceramic samples

TiB_2 , мол. %	d_{cp} , мкм	d_{50} , мкм	d_{90} , мкм
10	$0,85 \pm 0,02$	0,72	1,37
20	$2,05 \pm 0,04$	1,62	3,47
25	$2,40 \pm 0,09$	1,40	5,26
30	$8,90 \pm 0,25$	1,82	35,89

вает на равномерный рост включений второй фазы. В образце с 30 мол. % TiB_2 были зафиксированы скопления размером до 320 мкм. График функции распределения размеров зерен TiB_2 в этом образце асимметричен. Было зарегистрировано значительное количество крупных зерен, что подтверждается повышением значений d_{90} . В то же время параметр d_{50} с увеличением концентрации TiB_2 растет незначительно. Следовательно, структура керамики состоит из равномерно распределенных отдельных мелких зерен TiB_2 , а также крупных зерен и скоплений. Это может быть связано с высоким уровнем агломерации исходных порошковых смесей и ростом агломератов в процессе синтеза TiB_2 .

Изображения микроструктуры керамики в работах [18; 23] также показывают, что с увеличением концентрации TiB_2 размер скоплений зерен этой фазы возрастает. Авторами [38] выявлено, что использование тонкодисперсного порошка B_4C способствует формированию мелкозернистой B_4C - TiB_2 -керамики с равномерно распределенной фазой TiB_2 .

Для устранения неоднородности зеренной структуры необходимо увеличить продолжительность измельчения порошковых смесей до синтеза порошка TiB_2 , а также провести измельчение синтезированной порошковой смеси.

Механические свойства

Добавка TiB_2 , твердость которого ниже, чем у B_4C , приводит к снижению твердости композита B_4C - TiB_2 (рис. 6), что неоднократно подтверждалось исследова-

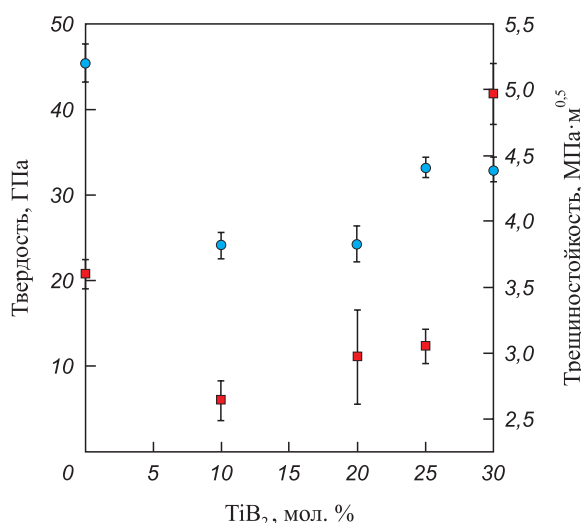


Рис. 6. Твердость (●) и трещиностойкость (■) композиционной керамики в зависимости от количества добавки TiB_2

Fig. 6. Hardness (●) and fracture toughness (■) of composite ceramics as a function of amount of TiB_2 additive

вателями [7; 15]. Низкий уровень трещиностойкости в образцах с добавками 10, 20, 25 мол. % TiB_2 обусловлен высокой открытой пористостью и малой относительной плотностью. Наличие крупных пор в структуре керамики отрицательно влияет на сопротивление движению трещины [39]. Однако при увеличении концентрации TiB_2 до 30 мол. % зафиксированы значения твердости и трещиностойкости выше, чем в материалах с меньшим содержанием добавок и в образце из чистого B_4C .

В работе [6] методом искрового плазменного спекания ($P = 50$ МПа, $t = 2000$ °C) из коммерческих порошков B_4C и TiB_2 получена керамика с 30 мол. % TiB_2 . Ее значения относительной плотности (97,91 % от $\rho_{теор}$), твердости ($28,86 \pm 0,29$ ГПа) и трещиностойкости ($4,36 \pm 0,1$ МПа·м^{0.5}) уступают характеристикам материала, синтезированного в данной работе. Авторы [6] объясняют это тем, что TiB_2 имеет ограниченную спекаемость, что приводит к снижению указанных показателей с ростом содержания TiB_2 более 5 мол. %. В нашей работе с увеличением концентрации TiB_2 относительная плотность керамики повышается, что подтверждает улучшенную спекаемость диборида титана, полученного карбидоборным методом, по сравнению с коммерческими порошками.

Авторы [38] синтезировали керамику на основе коммерческих порошков B_4C и 30 об. % (37,5 мол. %) TiB_2 методом горячего прессования при $t = 2000$ °C и $P = 35$ МПа и получили материал с равномерным распределением зерен TiB_2 , относительной плотностью 100 % от $\rho_{теор}$ и механическими свойствами $H_v = 30,42 \pm 0,79$ ГПа, $K_{Ic} = 5,16 \pm 0,19$ МПа·м^{0.5}, сопоставимыми со значениями из настоящей работы. Вероятно, этому способствовал интенсивный 12-часовой помол, благодаря которому удалось добиться таких результатов.

Аналогичные данные представлены в работе [12]. Керамика с 30 об. % (37,5 мол. %) TiB_2 и 100 %-ной относительной плотностью получена методом искрового плазменного спекания при $t = 2000$ °C и $P = 60$ МПа из коммерческих порошков B_4C и TiB_2 , подвергнутых 24-часовому измельчению. Ее твердость составила $31 \pm 0,5$ ГПа, трещиностойкость – $3,75 \pm 0,25$ МПа·м^{0.5}.

По результатам сравнения можно сделать вывод, что экспериментальный материал, полученный в настоящей работе, не уступает по механическим свойствам керамике из коммерческого порошка TiB_2 . Поэтому синтез более дорогого TiB_2 из относительно дешевых TiO_2 , углерода и B_4C является перспективным методом улучшения свойств керамики на основе B_4C .

На поверхностях разрушения исходного спеченного образца B_4C (рис. 7) и с добавкой 10 мол. % TiB_2

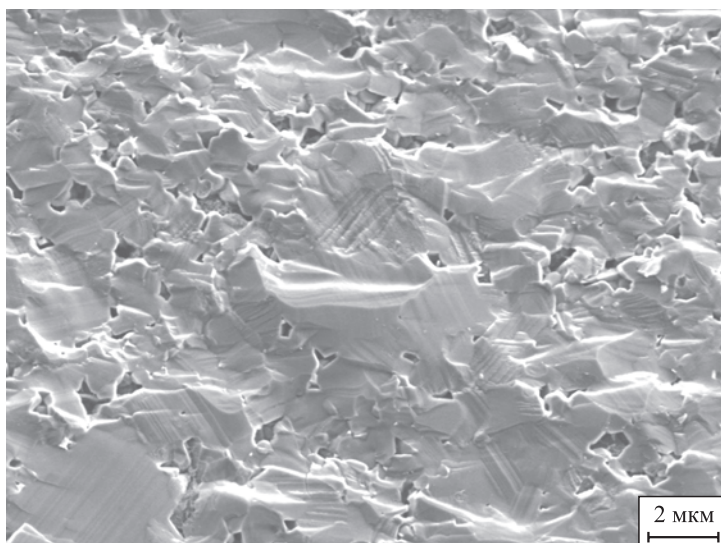


Рис. 7. Поверхность разрушения спеченного B_4C без добавок

Fig. 7. Fracture surface of sintered B_4C without additives

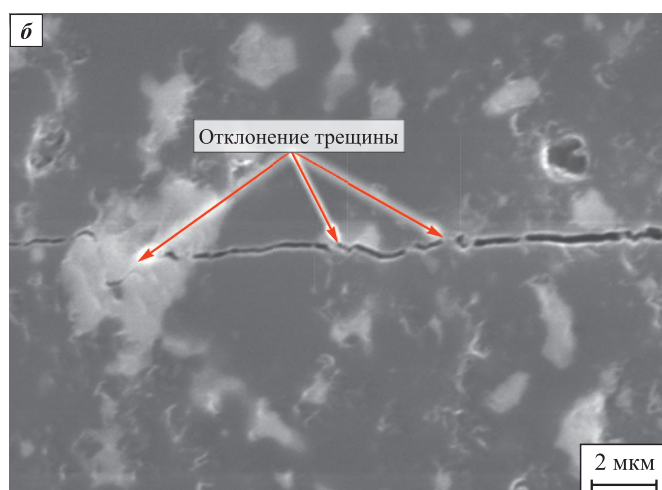
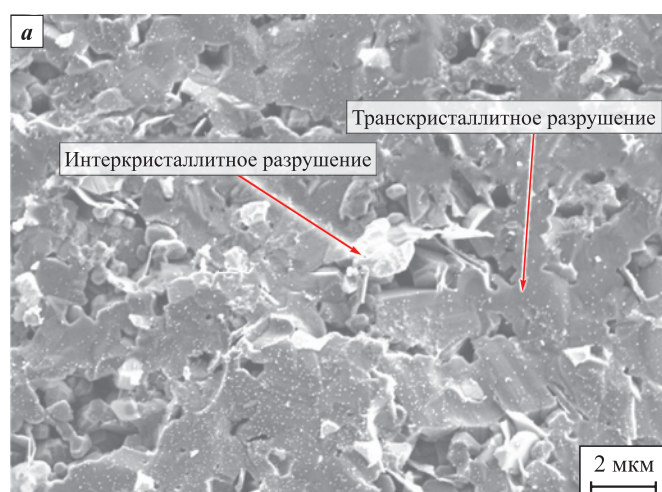


Рис. 8. Микроструктура керамики с добавкой 10 мол. % TiB_2

a – поверхность разрушения, b – отклонение трещины на зернах и агломератах TiB_2

Fig. 8. Microstructure of ceramics with addition of 10 mol. % TiB_2

a – fracture surface, b – crack deflection on TiB_2 grains and agglomerates

(рис. 8, а) зафиксировано транскристаллитное разрушение B_4C . Это свидетельствует о достаточно высоком уровне когезионной прочности межзеренных связей. Преобладание транскристаллитного механизма, согласно теории разрушения керамических материалов, положительно сказывается на значениях трещиностойкости.

В некоторых зернах TiB_2 наблюдается изменение характера разрушения на межзеренном участке (рис. 8, б). В работах [15; 22] также сообщается об этом при переходе трещины от B_4C к TiB_2 . Это может происходить в результате изменения траектории трещины вблизи зерен, трещиностойкость которых выше, чем у матрицы B_4C . Такой механизм отклонения трещины должен способствовать рассеиванию ее энергии и повышению механических характеристик композиционной керамики [6]. В исследуемом материале зафиксировано отклонение трещины при ее столкновении с зернами TiB_2 (см. рис. 8, б). Это объясняет рост трещиностойкости в материале с 30 мол. % TiB_2 по сравнению с B_4C без добавки.

Выводы

Установлены закономерности изменения микроструктуры и свойств композиционной керамики на основе B_4C в зависимости от состава материала.

1. Согласно результатам рентгенофазового анализа спеченные композиционные материалы состоят из карбида бора и диборида титана. Рефлексы TiO_2 на рентгенограмме отсутствуют, что подтверждает завершение реакций синтеза TiB_2 .

2. С увеличением концентрации TiB_2 средний размер зерен диборидов возрастает, образуются крупные скопления размером 100–320 мкм. Это может привести к росту анизотропии свойств керамики.

3. Характер разрушения B_4C преимущественно транскристаллитный. Зафиксировано межзеренное разрушение TiB_2 . Это свидетельствует об изменении траектории трещины вблизи частиц TiB_2 . Отклонение трещины сопровождается рассеиванием ее энергии, что повышает трещиностойкость керамического композита.

4. Сочетание высокого уровня трещиностойкости и твердости соответствует экспериментальному материалу с добавкой 30 мол. % TiB_2 . Он характеризуется более высокими значениями относительной плотности, низкой открытой пористостью и высоким уровнем когезионной прочности зерен.

Список литературы / References

1. Jianxin D. Erosion wear of boron carbide ceramic nozzles by abrasive air-jets. *Materials Science and Engineering A*.

2005;408(1-2):227–233.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.07.029>

2. Wang C., Lu Z., Zhang K. Microstructure, mechanical properties and sintering model of B_4C nozzle with microholes by powder injection molding. *Powder Technology*. 2012;228:334–338.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.049>
3. Junlong S., Changxia L., Jin T., Baofu F. Erosion behavior of B_4C based ceramic nozzles by abrasive air-jet. *Ceramics International*. 2012;38(8):6599–6605.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.045>
4. Lee H., Speyer R. F. Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide (B_4C). *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(5):1291–1293.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00260.x>
5. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. High strength B_4C – TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(7):1123–1130.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00274-1)
6. Liu Y., Li Z., Peng Y., Huang Y., Huang Z., Zhan 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>
7. 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 B_4C – TiB_2 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>
8. Zhao S.M., Zhao L.R. Mechanical properties of hot-pressed B_4C – TiB_2 composites synthesized from B_4C – TiO_2 and B_4C – TiC . *Key Engineering Materials*. 2021;902:81–86.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.902.81>
9. Yuan Y., Ye T., Wu Y., Xu Y. Mechanical and ballistic properties of graphene platelets reinforced B_4C ceramics: Effect of TiB_2 addition. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;817:141294.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141294>
10. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Удалов Ю.П. О строении систем SiC – B_4C – $Me^d B_2$ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016;(4):41–50.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50>
11. Gunjishima I., Akashi T., Goto T. Characterization of directionally solidified B_4C – TiB_2 composites prepared by a floating zone method. *Materials Transactions*. 2002;43(4):712–720. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.712>

12. Huang S.G., Vanmeensel K., Malek O.J.A., Van der Biest O., Vleugels J. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B_4C – TiB_2 composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(3):1302–1309.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.10.022>
13. Carter C.B., Norton M.G. Ceramic materials. New York: Springer, 2013. 766 p.
14. Skorokhod V.V., Krstic V.D. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C – TiB_2 particulate sintered composites. II. Fracture and mechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000;39(9):504–513.
<https://doi.org/10.1023/A:1011378825628>
15. Dai J., Pineda E.J., Bednarczyk B.A., Singh J., Yamamoto N. Macro-scale testing and micromechanics modeling of fracture behaviors for boron carbide composites with hierarchical microstructures. In: *AIAA Scitech 2021 Forum* (11–15 and 19–21 January 2021). USA, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2021. P. 14.
<https://doi.org/10.2514/6.2021-0405>
16. Skorokhod V., Krstic V.D. High strength-high toughness B_4C – TiB_2 composites. *Journal of Materials Science Letters*. 2000;19(3):237–239.
<https://doi.org/10.1023/A:1006766910536>
17. Ivanov Y.F., Khasanov O.L., Polissadova V.V., Petyukovich M.S., Milovanova T.V., Teresov A.D., Bikbaeva Z.G., Kalashnikov M.P., Bratukhina A.S. The analysis of the mechanisms for plasticization of boron carbide ceramics irradiated by an intense electron beam. *Key Engineering Materials*. 2016;685:700–704.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.685.700>
18. Yue X.Y., Zhao S.M., Yu L., Ru H.Q. Microstructures and mechanical properties of B_4C – TiB_2 composite prepared by hot pressure sintering. *Key Engineering Materials*. 2010;34:50–53.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
19. Yue X.Y., Zhao S.M., Lü P., Chang Q., Ru H.Q. Synthesis and properties of hot pressed B_4C – TiB_2 ceramic composite. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(27-28):7215–7219.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.07.101>
20. Liu A.D., Qiao Y.J., Liu Y.Y. Pressureless sintering and properties of boron carbide-titanium diboride composites by *in situ* reaction. *Key Engineering Materials*. 2012;525:321–324.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.525-526.321>
21. Li A., Zhen Y., Yin Q., Ma L., Yin Y. Microstructure and properties of (SiC , TiB_2)/ B_4C composites by reaction hot pressing. *Ceramics International*. 2006;32(8):849–856.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.05.022>
22. Skorokhod V.V., Krstic V.D. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C – TiB_2 particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000;39(7):414–423.
<https://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
23. Wang Y., Peng H., Ye F., Zhou Y. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of *in-situ* fabricated TiB_2 / B_4C composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21:369–373.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
24. Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Maskimovskii E.A., Ukhina A.V., Aparnev A.I., Smirnov A.I., Uvarov N.F. Synthesis of B_4C / ZrB_2 composite powders via boron carbide reduction for ceramic fabrication. *Inorganic Materials*. 2022;58(9):912–921.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522090059>
25. 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 Y.L., Bannov A. G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013;8(3):191–198.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
26. 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 nanofibrous carbon synthesis process. *Khimicheskaya tehnologiya*. 2013;14(10):635–640. (In Russ.).
27. Krutskii Y.L., Krutskaya T.M., Gudyma T.S., Gerasimov K.B., Khabirov R.R., Mass A.V. Carbothermal and boron carbide reduction of oxides of some transition metals. In: *Proceedings of VII International Russian–Kazakhstan Conference «Chemical Technologies of Functional Materials»* (Novosibirsk, Russia, 28–30 April 2021). MATEC Web of Conferences, 2021. P. 01040.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>
28. Angers R., Beauvy M. Hot-pressing of boron carbide. *Ceramics International*. 1984;10(2):49–55.
[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(84\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(84)90025-7)
29. Hwang C., DiPietro S., Xie K.Y., Yang Q., Celik A.M., Khan A.U., Domnich V., Walck S., Hemker K.J., Haber R.A. Small amount TiB_2 addition into B_4C through sputter deposition and hot pressing. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(8):4421–4426.
<https://doi.org/10.1111/jace.16457>
30. He P., Dong S., Kan Y., Zhang X., Ding Y. Microstructure and mechanical properties of B_4C – TiB_2 composites prepared by reaction hot pressing using Ti_3SiC_2 as additive. *Ceramics International*. 2016;42(1A):650–656.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.160>
31. Thevenot F. Boron carbide – A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*. 1990;6(4): 205–225. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K)
32. Tee K.L., Lu L., Lai M.O. In situ processing of Al– TiB_2 composite by the stir-casting technique. *Journal of Mate-*

- rials Processing Technology*. 1999;89-90:513–519.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00038-2)
33. Yi H., Ma N., Zhang Y., Li X., Wang H. Effective elastic moduli of Al–Si composites reinforced in situ with TiB₂ particles. *Scripta Materialia*. 2006;54(6):1093–1097.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.070>
 34. Хасанов А.О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро- и нанопорошков B₄C: Дис. ... канд. техн. наук. Томск: ТПУ, 2015.
 35. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1(1):13–16.
<https://doi.org/10.1007/BF00724706>
 36. Хасанов О.Л., Струц В.К., Соколов В.М., Полисадова В.В., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 101 с.
 37. Chen D., Zhang K., Zeng J., Guo H., Li B. High-strength TiB₂–B₄C composite ceramics sintered by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2022;19(4):1949–1955.
<https://doi.org/10.1111/ijac.14051>
 38. Liu Z., Deng X., Li J., Sun Y., Ran S. Effects of B₄C particle size on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed B₄C–TiB₂ composites. *Ceramics International*. 2018;44(17):21415–21420.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.200>
 39. Yaşar Z. A., Celik A.M., Haber R.A. Improving fracture toughness of B₄C–SiC composites by TiB₂ addition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;108:105930.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105930>

Сведения об авторах

Роман Рафаэлович Хабиров – аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

 **ORCID:** 0000-0003-4720-2876

 **E-mail:** xabirov.2016@stud.nstu.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

Татьяна Сергеевна Гудыма – мл. науч. сотрудник лаборатории химической технологии функциональных материалов, НГТУ

 **ORCID:** 0000-0002-4724-3371

 **E-mail:** gudymatan@mail.ru

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

 **ORCID:** 0000-0003-2524-4143

 **E-mail:** krutskij@corp.nstu.ru

Анна Владимировна Масс – аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, НГТУ

 **ORCID:** 0000-0003-2053-7422

 **E-mail:** a.mass@corp.nstu.ru

Татьяна Сергеевна Огнева – к.т.н., ст. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, НГТУ

 **ORCID:** 0000-0002-0081-283X

 **E-mail:** ogneva@corp.nstu.ru


Руслан Изатович Кузьмин – к.т.н., мл. науч. сотрудник Центра технологического превосходства, НГТУ

 **ORCID:** 0000-0001-7712-4296

 **E-mail:** kuzmin.2010@corp.nstu.ru


Александр Георгиевич Анисимов – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории синтеза композиционных материалов, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-0244-2246

 **E-mail:** anis@hydro.nsc.ru

Information about the Authors

Roman R. Khabirov – Postgraduate Student at the Department “Materials Science in Mechanical Engineering”, Novosibirsk State Technical University (NSTU)

 **ORCID:** 0000-0003-4720-2876

 **E-mail:** xabirov.2016@stud.nstu.ru

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

 **ORCID:** 0000-0002-5603-7852


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

Tatiana S. Gudyma – Junior Researcher of the Laboratory of Chemical Technology of Functional Materials, NSTU

 **ORCID:** 0000-0002-4724-3371

 **E-mail:** gudymatan@mail.ru

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

 **ORCID:** 0000-0003-2524-4143


 **E-mail:** krutskij@corp.nstu.ru

Anna V. Mass – Postgraduate Student at the Department “Materials Science in Mechanical Engineering”, NSTU

 **ORCID:** 0000-0003-2053-7422

 **E-mail:** a.mass@corp.nstu.ru

Tatiana S. Ogneva – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, NSTU

 **ORCID:** 0000-0002-0081-283X

 **E-mail:** ogneva@corp.nstu.ru

Ruslan I. Kuzmin – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher at the Center for Technological Excellence, NSTU

 **ORCID:** 0000-0001-7712-4296

 **E-mail:** kuzmin.2010@corp.nstu.ru

Alexander G. Anisimov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Laboratory “Synthesis of Composite Materials”, Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

 **ORCID:** 0000-0002-0244-2246

 **E-mail:** anis@hydro.nsc.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Р. Р. Хабиров – формирование основной концепции, постановка цели и задач работы, проведение экспериментов, обработка и анализ результатов исследования, составление текста статьи.

Н. Ю. Черкасова – формирование основной концепции, постановка цели и задач работы, проведение структурных исследований, написание текста статьи.

Т. С. Гудыма – формирование основной концепции, постановка цели и задач работы, синтез порошковых смесей, написание текста статьи.

Ю. Л. Крутский – научное руководство, проведение экспериментов.

А. В. Масс – проведение структурных исследований, участие в обсуждении результатов.

Т. С. Огнева – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

Р. И. Кузьмин – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

А. Г. Анисимов – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

R. R. Khabirov – formulated the main concept, defined the goal and objectives of the work, conducted experiments, processed and analyzed the study results, and wrote the manuscript

N. Yu. Cherkasova – formulated the main concept, defined the goal and objectives of the work, conducted structural studies, and wrote the manuscript.

T. S. Gudyma – formulated the main concept, defined the goal and objectives of the work, synthesized powder mixtures, and wrote the manuscript.

Yu. L. Krutskii – provided scientific management and conducted experiments.

A. V. Mass – conducted structural studies and participated in the discussion of the results.

T. S. Ogneva – carried out X-ray phase analysis and participated in the discussion of the results.

R. I. Kuzmin – conducted experiments and participated in the discussion of the results.

A. G. Anisimov – conducted experiments and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 08.12.2022 г.
Доработана 19.07.2023 г.
Принята к публикации 22.07.2023 г.

Received 08.12.2022
Revised 19.07.2023
Accepted 22.07.2023