

Д. А. Стратийчук

Пропитка аморфного бора расплавом кремния в условиях высоких давлений и температур

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. З. Туркевичем)

Запропоновано метод одержання кераміки на базі SiB_3 , SiB_4 та SiB_6 шляхом просочування аморфного бору розплавом кремнію в умовах високих тисків та температур. Отримана кераміка була досліджена методами РФА, СЕМ та РСМА. Встановлено, що високі статичні тиски значно зменшують температуру та час взаємодії бору із розплавом кремнію. Отримана в такий спосіб непориста кераміка практично не містить вільного кремнію. Показано, що при збільшенні тиску від 0,3 до 7,7 ГПа спостерігається збільшення густини, твердості та тріщиностійкості кераміки.

В настоящее время промышленные материалы, применяющиеся в качестве термостойких втулок и огнеупорных плит, представлены композитами на основе B_4C , SiC [1, 2], а также композитами на основе боридов кремния (SiB_n) [3]. Композиты на основе боридов кремния получают, спекая исходные порошки кремния, бора и углерода с использованием оксидных добавок [4, 5]. Методом получения композитов, альтернативным спеканию, является метод горячего прессования, заключающийся в длительной термической обработке смесей порошков исходных компонентов под давлением (температуры не ниже 2423 К и давление 10–15 МПа) в графитовых пресс-формах [6]. Среди недостатков этих традиционных методов получения термостойких материалов следует отметить необходимость использовать высокие температуры для спекания порошков, значительную длительность процесса, и, как следствие, загрязнение конечных продуктов синтеза материалами пресс-формы или контейнера.

Керамические композиты на основе боридов кремния являются одними из малоизученных среди существующих термостойких материалов. Это связано, в первую очередь, с отсутствием у последних фиксированного фазового состава. Согласно диаграмме состояния двойной системы В–Si [7], построенной по данным ряда авторов [8, 9], изучавших систему в широком интервале температур при атмосферном давлении, существующие бориды кремния характеризуются широкой областью гомогенности (рис. 1). Последнее значительно усложняет получение боридов кремния в чистом виде, а применение традиционных технологий не всегда позволяет получать беспористую и не содержащую свободный кремний керамику [10]. Приложение высоких статических давлений приводит к понижению температуры плавления кремния, которая, как известно, уменьшается с увеличением давления, что делает возможным получение композитов на основе $\text{SiC}-\text{C}_{(\text{алм})}$, а также и боридов кремния уже при 1383 К [11, 12]. В связи с вышесказанным, значительный интерес представляет разработка способа получения боридов кремния и композитов на их основе путем пропитки бора расплавом кремния в условиях высоких давлений и температур.

Данное исследование направлено на изучение характера взаимодействия расплава кремния с порошком аморфного бора в условиях высоких p , T -параметров. В работе рассмотрены процессы формирования боридов кремния в условиях высокого давления (0,3 и 7,7 ГПа) при

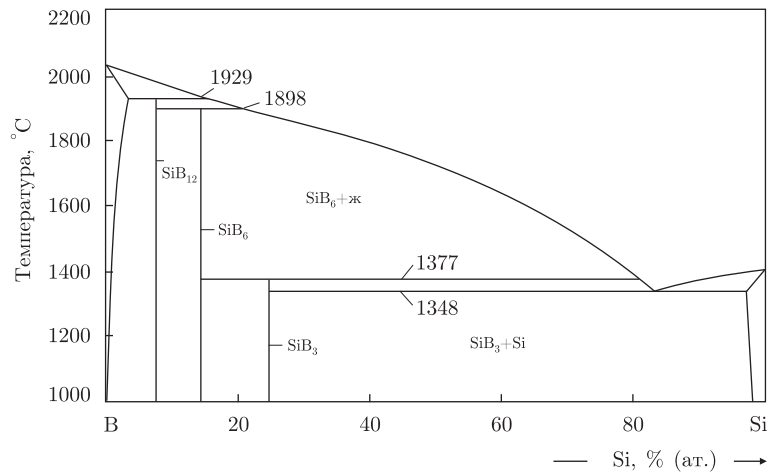
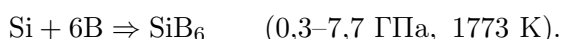
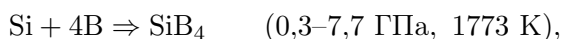
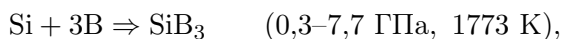


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы В–Si при атмосферном давлении, согласно [7]

температуре 1773 К с целью получения беспористой и не содержащей свободный кремний керамики, которая может быть использована в качестве огнеупорных и стойких к термоударам элементов. В изученной бинарной системе Si–В возможны два типа взаимодействия компонентов: твердофазное, на границе контактов частиц: кристаллический кремний — аморфный бор, и путем растворения бора в жидком кремнии.

Пропитка бора расплавом кремния проведена в аппарате высокого давления (АВД) типа “тороид-20” на прессовой установке ДО-044, которая способна развивать усилие в 2000 т. В качестве исходных веществ использовали порошки кристаллического кремния (ГОСТ 2169-69, средний размер частиц 0,1–0,8 мкм) и аморфного бора (Марка В-99 В, ТУ 1-92-15490, средний размер частиц 0,01–0,5 мкм). Порошки кремния и бора были предварительно прокалены в вакууме (давление остаточных газов в камере составляло не более 10^{-3} мм. рт. ст. при температуре 1073 К), что обеспечивает чистоту контактируемых поверхностей и значительно улучшает смачивание бора расплавом кремния. Массы порошков кремния и бора рассчитывались согласно стехиометрическим соотношениям Si/В, исходя из следующих химических уравнений:



В дальнейшем исходные порошки компактировали в цилиндрические брикеты, спрессованные образцы (рис. 2) размещались в центральной части ячейки высокого давления (ЯВД) и изолировались от графитового нагревателя втулкой 3 из гексагонального нитрида бора. После достижения необходимого квазигидростатического давления в ЯВД образцы нагревали путем пропускания электрического тока контролируемой мощности через графитовый нагреватель 2. В последующем, путем отключения нагрева и выдержки образцов при высоком давлении была произведена их закалка от высоких температур. В результате обработки порошков в условиях высоких давлений при температуре 1773 К на протяжении 240–300 с получены хорошо сформированные цилиндры черного цвета, которые после очистки и шлифовки поверхности имели размеры: диаметр 6, высота $h = 4$ мм.

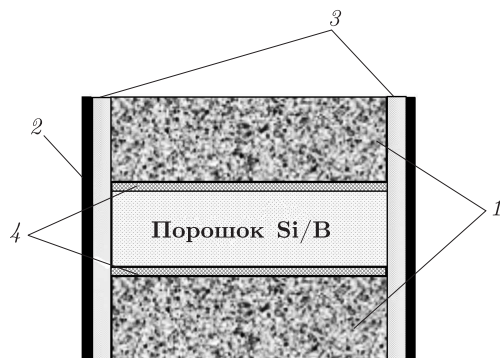


Рис. 2. Схема ячейки высокого давления (ЯВД): 1 — торцевые изоляционные диски из ZrO_2 ; 2 — графитовый нагреватель; 3 — защитная втулка из прессованного hBN; 4 — диски из ниобия

Плотность полученных фаз определена методом гидростатического взвешивания в воде при 298 К. Твердость по Виккерсу измерена с использованием микротвердомера ПМТ-3 (нагрузка на индентор составляла 10 Н). Трещиностойкость рассчитана по длине диагональных трещин с применением формулы Эванса–Чарльза [13]. Микроструктуру образцов, состав зерен, а также характер распределения фаз на поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа марки BS-340, который укомплектован энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров Link-860. Полученные изображения в характеристическом излучении позволили определить взаимное расположение фаз и провести количественный элементный анализ.

Состав продуктов спекания в условиях высоких давлений и температур определен методом рентгеновского фазового анализа (РФА) порошков. Дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре ДРОН-3 ($Cu\ K_{\alpha}$ -излучение). Наблюдаемое уширение рефлексов фаз боридов кремния, находящихся в составе керамик, полученных при высоких статических давлениях, вероятно, вызвано увеличением плотности дефектов кристаллической структуры, и в первую очередь, дислокаций. В результате экспериментов при получении SiB_3 фазы были зафиксированы рефлексы малой интенсивности, соответствующие фазе высокого давления кремния (фаза II-Si, $a = 0,469$ нм, $c = 0,258$ нм).

Для выяснения влияния высокого давления на свойства керамик проведен ряд аналогичных экспериментов при двух граничных давлениях 0,3 и 7,7 ГПа при $T = 1773$ К. В табл. 1 приведены значения давления в ЯВД, физико-механические характеристики полученных керамик и кристаллографические параметры боридов кремния (данные РФА). Согласно данным, приведенным в табл. 1, при увеличении давления незначительно увеличивается плотность полученных керамик, несколько повышается твердость и трещиностойкость. Параметры элементарных ячеек боридов кремния при этом практически не меняются, также не было обнаружено новых неидентифицированных рефлексов, что доказывает высокую стабильность Si–В фаз до давления 7,7 ГПа.

Исследования полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РСМА показали, что в результате взаимодействия жидкого кремния с аморфным бором в условиях высокого давления на начальных стадиях (до 120 с) формируется ряд полупродуктов реакции, последние характеризуются ярко выраженной неоднородностью фазового состава. При дальнейшей выдержке (до 300 с) в условиях высоких давлений и температур происходит полное растворение бора в расплаве кремния с образованием по-

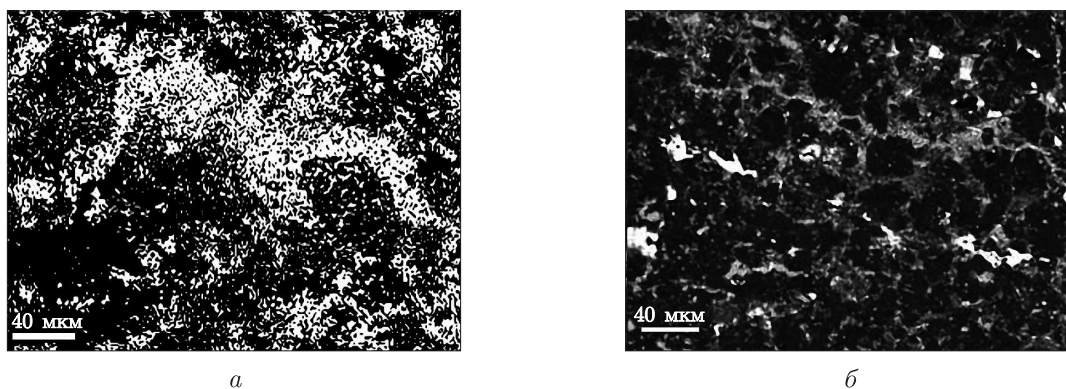


Рис. 3. Микрофотография поверхности: *a* — образца № 3 (керамика на основе SiB₄) в характеристическом излучении кремния (Si Kβ), по данным СЭМ/РСМА; *б* — образца № 4 (керамика на основе SiB₄), по данным СЭМ

лифазных боридов, что является следствием наличия широкой области твердых растворов, которые образуются по мере взаимодействия бора с кремнием. Экспериментально было показано, что с увеличением соотношения Si : B более чем 1 : 3 количество твердых растворов возрастает, а фазовый состав полупродуктов реакции становится все более неоднородным. Следует отметить, что получение монофазных конечных продуктов представляет достаточно сложную технологическую задачу. Так, исследуя методами СЭМ/РСМА керамические образцы, полученные при давлениях 0,3 и 7,7 ГПа для состава SiB₄, было показано, что независимо от давления, данный борид образует широкую область гомогенности (Si_{1,1}B_{4,0}, Si_{1,2}B_{4,0}, Si_{1,4}B_{4,0}, Si_{1,45}B_{4,0}), а содержание кремния в различных образцах для фазы SiB₄ может изменяться в пределах от 39,3 до 48,0% (мас.) (SiB_{2,82-4,0}).

На рис. 3, *a* представлена микрофотография поверхности керамики состава SiB₄ (образец 3), записанная в характеристическом излучении кремния. По данным СЭМ/РСМА установлено, что при малом времени выдержки ($\tau < 240$ с) в составе полученных керамик содержится свободный кремний и не прореагировавший бор. Последнее реализуется на начальной стадии взаимодействия, когда расплав кремния заполняет поры между частицами аморфного бора, а образование боридов завершено на 25–30%. С увеличением времени

Таблица 1. Соотношение компонентов, давление, кристаллографические данные для фаз боридов кремния и физико-механические характеристики керамик, полученных в условиях пропитки при высоком давлении

Параметр	Давление, ГПа					
	0,3		7,7		7,7	
	Si : B = 1 : 3		Si : B = 1 : 4		Si : B = 1 : 6	
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
* $\rho \pm 0,1, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	2,42	2,51	2,43	2,49	2,21	2,35
Пространственная группа	Тетрагон.	Тетрагон.	$R \bar{3}m$	$R \bar{3}m$	$Pm \bar{3}m$	$Pm \bar{3}m$
<i>a</i> , нм	0,282(9)	0,283(1)	0,631(9)	0,632(2)	0,414(2)	0,415(2)
<i>b</i> , нм	0,282(9)	0,283(1)	0,631(9)	0,632(2)	0,414(2)	0,415(2)
<i>c</i> , нм	0,476(5)	0,475(2)	1,271(3)	1,270(1)	0,414(2)	0,415(2)
HV ₁₀ ± 0,5 ГПа	18	20	23	24	23	28
$K_{IC} \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	5,2	5,9	4,1	4,8	4,2	4,8

Примечание. Теоретическая плотность боридов кремния, по данным рентгеновской кристаллографии, при 298 К составляет: $\rho(\text{SiB}_3) = 2,41 \text{ г/см}^3$; $\rho(\text{SiB}_4) = 2,43 \text{ г/см}^3$; $\rho(\text{SiB}_6) = 2,21 \text{ г/см}^3$.

выдержки при высоком давлении и температуре образуется поликристаллический материал, состоящий, преимущественно, из тетраборида кремния (темная область) и не содержащий свободного бора и кремния (рис. 3, б). При анализе области составов синтеза триборида кремния (SiB_3) при температуре 1773 К зафиксировано образование как гексаборида кремния (SiB_6), так и эвтектик состава $\text{SiB}_{0,205}$. Такое диспропорционирование на высшие и низшие бориды в области высоких температур также наблюдается и для тетраборида кремния (SiB_4) и является закономерным для данной группы соединений как при низких, так и при высоких давлениях.

Таким образом, предложен способ получения керамик на основе боридов кремния с использованием пропитки аморфного бора расплавом кремния. Высокие статические давления, реализуемые в ЯВД, позволяют значительно снизить температуру и время, необходимые для формирования керамик, по сравнению с параметрами, применяемыми при горячем прессовании. Установлена возможность формирования практически беспористой керамики на основе боридов кремния. Показано, что с увеличением давления в ЯВД от 0,3 до 7,7 ГПа возрастает плотность и незначительно изменяются твердость и трещиностойкость керамики. На примере данного исследования впервые продемонстрирована устойчивость Si/B фаз в области высоких температур и давлений до 7,7 ГПа.

1. *Telle R.* Oxidation behaviour of B_4C – SiC composites with various microstructures // AIP Conf. Proc. – 1991. – **231**, No 1. – P. 553–560.
2. *Thevenot F.* Boron carbide – A comprehensive review // J. Euro. Ceram. Soc. – 1990. – **6**, No 4. – P. 205–225.
3. *Matsushita J., Komarneni S.* High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics // Mater. Res. Bull. – 2001. – **36**, No 5–6. – P. 1083–1089.
4. *Werheit H., Kuhlmann U., Laux M., Telle R.* Solid solutions of silicon in boron-carbide-type crystals // J. Alloys Compds. – 1994. – **209**, No 1–2. – P. 181–187.
5. *Pat.* 5164345 USA, IC3 C04B 035/56. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ composite / R. W. Rice, L. E. Dolhert. – Publ. 21.03.1991.
6. *Larsson P., Axen N., Hogmark S.* Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives // J. Mater. Sci. – 2000. – **35**, No 14. – P. 3433–3440.
7. *Armas B., Male G., Salanoubat D. et al.* Determination of the boron-rich side of the B–Si phase diagram // J. Less-Common Metals. – 1981. – **82**, No 11–12. – P. 245–254.
8. *Olesinski R. W., Abbaschian G. I.* The B–Si System // Bull. Alloys Phase Diagrams. – 1984. – **5**, No 5. – P. 478–484.
9. *European patent* No 0116403. – МКІ В24 D 3/4, С 09 К 3/14. An abrasive article / C. Phaal, N. J. Pipkin, R. P. Burnard. – Publ. 22/08/84.
10. *Самсонов Г. В., Слепцов В. М.* Попередній варіант діаграми системи бор-кремній // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1962. – № 8. – С. 1066–1068.
11. *Brookes E. J., Harris T. K.* The determination of the static flow stress of polycrystalline diamond – SYNDAX3 // Ind. Diamond Rev. – 1997. – **2**. – P. 51.
12. *Эллиот Р. П.* Структуры двойных сплавов. – Москва: Металлургия, 1970. – 472 с.
13. *Evans A. G., Charles E.* Fracture Toughness Determination by Indentation // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – **59**, No 7–8. – P. 371–372.

D. A. Stratiichuk

Impregnation of amorphous boron with a melt of silicon at high pressure and temperature

To obtain SiB₃-, SiB₄-, and SiB₆-based ceramics, the method using the impregnation of amorphous boron with a silicon melt under high-pressure high-temperature conditions has been proposed. The ceramics obtained by the impregnation have been examined by the methods of X-ray diffraction phase analysis and scanning electron microscopy. It has been stated that the high static pressure considerably decreases the temperature and the time of the interaction of boron with a silicon melt. The nonporous silicon-boride-based ceramics contains no free silicon. The increase of the density, hardness, and crack resistance of the ceramics is observed, if the pressure increases from 0.3 to 7.7 GPa.