

УДК 621.762

**Ж.В. Еремеева**, д-р техн. наук, доцент, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (Москва, Россия) (e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru)

**О.В. Мякишева**, канд. техн. наук, инженер, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (Москва, Россия) (e-mail: lvm1939@mail.ru)

**В.С. Панов**, д-р техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (Москва, Россия) (e-mail: zeinalova@rambler.ru)

**В.Ю. Лопатин**, канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (Москва, Россия) (e-mail: lopatin63@mail.ru)

**Е.В. Агеев**, д-р техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (e-mail: ageev\_ev@mail.ru)

**А.В. Лизунов**, инженер, ПАО Элемаш (Москва, Россия) (e-mail: artliz481@gmail.com)

**А.А. Непапушев**, инженер 1-ой категории, Научно-исследовательский центр «Конструкционные керамические наноматериалы» (Москва, Россия) (e-mail: aneparushev@gmail.com)

**Д.А. Сидоренко**, научный сотрудник, НУЦ СВС МИСИС-ИСМАН (Москва, Россия) (e-mail: dsidorenko@inbox.ru)

**Д.Ю. Мишунин**, магистрант, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (Москва, Россия) (e-mail: dymishunin@mail.ru)

**Е.В. Апостолова**, магистрант, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (Москва, Россия) (e-mail: eapostolova19@gmail.com)

### **ОСОБЕННОСТИ SPS-СПЕКАНИЯ ЗАГОТОВОК ПОРОШКА ИЗ КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

*Наиболее перспективными для получения высокодисперсного нанопорошка карбида бора являются применение механохимического и СВС-методов. При оптимальных условиях реализации процессов синтезированные фазы находятся в ультрадисперсном состоянии с высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен с нано- или микрокристаллическим типом структуры, что позволит повысить его плотность после виброуплотнения, тем самым снизить скорость выгорания и замедлить снижение поглощающих свойств под действием нейтронного облучения. Продукты механохимического синтеза и СВС-метода имеют заданный состав и специфическое структурное состояние и относятся к быстропротекающим твердофазным реакциям. В данной работе использованы порошки карбида бора, полученные механохимической обработкой, СВС-методом, восстановлением углеродом сажи и бора аморфного, а также карбида бора, полученного непосредственно в процессе SPS-спекания.*

*Целью работы явилось определение оптимальных режимов SPS – спекания и исследование структуры и свойств спеченных заготовок карбида бора из порошков, полученных вышеуказанными методами.*

*В качестве исходных материалов для синтеза карбида бора механохимическим методом, восстановлением углеродом с последующим дроблением и измельчением, СВС-методом использовали сажу марки ГМ - 15 и бор аморфный марки А, взятых в стехиометрическом соотношении.*

*SPS-спекание синтезированных вышеуказанными способами порошков карбида бора проводили на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering (SPS) – Labox 650 в графитовых матрицах диаметром 15 мм, в вакууме, при давлении 25... 50 МПа.*

*В процессе исследования структуры заготовок из порошков В4С, полученных механосинтезом, СВС-методом, восстановлением углеродом, а также получаемый в процессе SPS-спекания из смеси сажи и бора аморфного установлены рациональные режимы SPS-спекания для каждого используемого порошка. Наибольшее значение относительной плотности достигнуто при SPS-спекании заготовок из порошков В4С, полученных механосинтезом и СВС-методом.*

**Ключевые слова:** порошки, сажа, бор аморфный, механохимический синтез, рентгеноаморфный карбид бора, поглощающие элементы, СВС-метод, SPS- спекание, электронная микроскопия, структура.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-3-41-58

**Ссылка для цитирования:** Особенности SPS-спекания заготовок порошка из карбида бора, полученного различными методами / Ж.В. Еремеева, О.В. Мякишева, В.С. Панов, В.Ю. Лопатин, Е.В. Агеев, А.В. Лизунов, А.А. Непапушев, Д.А. Сидоренко, Д.Ю. Мишунин Е.В. Апостолова // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 3(72). С. 41-58.

\*\*\*

### **Введение**

Надёжная и безопасная эксплуатация ядерных реакторов во многом зависит от

эффективной работы стержней управления и защиты (СУЗ) с поглощающими нейтроны материалами. В настоящее

время в стержнях СУЗ ядерных реакторов на тепловых и быстрых нейтронах наиболее широко используется карбид бора. Это обусловлено его высокой эффективностью поглощения нейтронов в широком спектре энергий, низкой скоростью выгорания поглощающих изотопов в процессе эксплуатации в реакторе, высокой стойкостью к радиационным повреждениям, стабильностью объема, как при рабочих температурах эксплуатации, так и при перегревах, коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления (2240° С) [1, 2].

Однако относительно высокая стоимость исходного сырья, а также во многом сложность получения плотноспеченных изделий из карбида бора в значительной степени ограничивает его широкое применение. Получение высокоплотных изделий с регулируемой структурой из карбида бора связано с определенными сложностями, из которых наиболее значимой является низкая диффузионная подвижность при температурах, которые можно обеспечить для спекания в промышленных условиях. Поэтому в последнее десятилетие активно развиваются методы получения плотных изделий из керамики на основе карбида бора, в частности, метод спарк-плазменного спекания (SPS), обеспечивающий высокую кинетику процесса консолидации, что позволяет ограничить рост зерен и получать высокоплотные наноструктурные керамические материалы, если в качестве исходных применяются нанодисперсные порошки (НП). Особенности этого метода консолидации порошковых материалов состоят в том, что нагрев вещества происходит путем пропускания импульсов электрического тока; это позволяет осуществлять равномерное спекание однородных и разнородных материалов, выпаривание имеющихся примесей, суще-

ственно снизить температуру, сократить время спекания по сравнению с обычным спеканием и горячим прессованием, значительно снизить производственные затраты [3-5]. Установлено, что применение наноструктурной керамики из карбида бора позволяет получить комплекс более высоких физико-механических свойств, чем крупнозернистая керамика (микротвердость совместно с трещиностойкостью, прочностью) [6-8].

В случае материалов, применяемых в атомной и космической технике, использование карбида бора в нанокристаллическом состоянии будет способствовать снижению отрицательного влияния на эти материалы радиационного облучения — уменьшению их распухания и радиационного охрупчивания [4, 9].

Получение материалов в высокодисперсном состоянии с большой удельной поверхностью по стандартной технологии, а именно спеканием с последующим измельчением, практически невозможно.

Наиболее перспективными для получения высокодисперсного нанопорошка карбида бора являются применение механохимического и СВС-методов. При оптимальных условиях реализации процессов синтезированные фазы находятся в ультрадисперсном состоянии с высоко развитой поверхностью границ зерен и субзерен с нано- или микрокристаллическим типом структуры, что позволит повысить его плотность после виброуплотнения, тем самым снизить скорость выгорания по сечению ПЭЛ и замедлить снижение поглощающих свойств под действием нейтронного облучения [10, 11].

Продукты механохимического синтеза и СВС-метода имеют заданный состав и специфическое структурное состояние и относятся к быстропротекающим твердофазным реакциям [12-18].

В данной работе использовали порошки карбида бора, полученные механохимической обработкой, СВС-методом, восстановлением углеродом сажи и бора аморфного, а также карбида бора, полученного непосредственно в процессе SPS-спекания.

Целью данной работы явилось определение оптимальных режимов SPS – спекания и исследование структуры и свойств спеченных заготовок карбида бора из порошков, полученных вышеуказанными методами.

#### Материалы и методики исследований

В качестве исходных материалов для синтеза карбида бора механохимическим

методом, восстановлением углеродом с последующим дроблением и измельчением, СВС-методом использовали сажу марки ПМ - 15 и бор аморфный марки А, взятых в стехиометрическом соотношении.

Механохимический синтез (МХС) осуществляли в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» при скорости вращения планетарного диска – 600 – 900 об/мин, скорости вращения барабанов – 1000 – 1800 об/мин., при отношении массы шаров к массе шихты - 30 - 45 : 1 в атмосфере аргона при  $P = 3 - 5$  атм. в течение 5-120 минут.

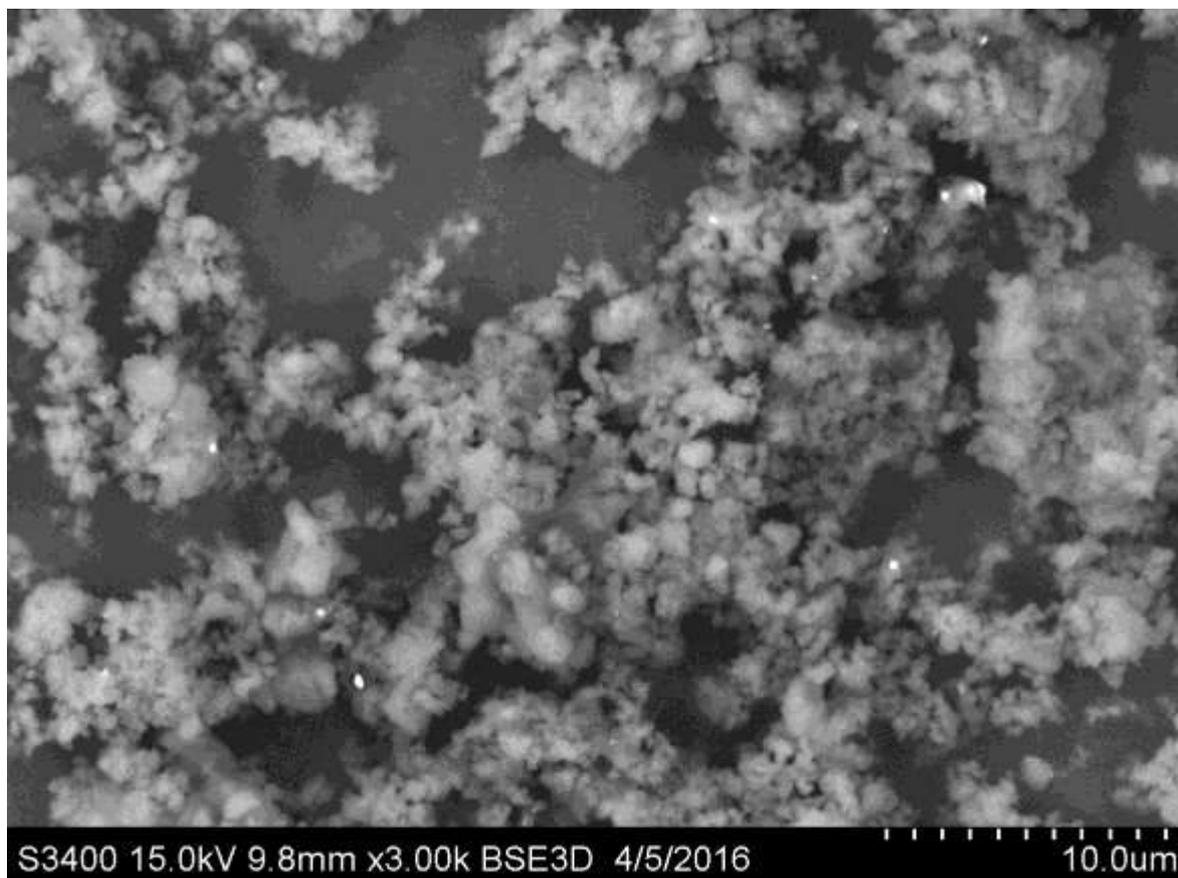


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц порошка  $B_4C$ , полученного механосинтезом смеси бора аморфного и сажи

Исследования методом СЭМ (рис. 1) показали, что дисперсный продукт, полученный механосинтезом, сильно агломе-

рирован. Наибольший размер агломерата составляет примерно 8.0 мкм и состоит из сферических частиц размером 50-60 нм.

Наблюдается достаточно большое количество частиц сферической формы размером до 200 нм.

Порошок карбида бора, полученный восстановлением углеродом с последующим дроблением и измельчением (рис. 2), состоит из неравноосных частиц неправильной формы, средний размер которых, варьируется в пределах 100-150 мкм.

Порошок карбида бора, полученный СВС-методом (рис. 3), так же, как и в случае механосинтеза, сильно агломерирован. Максимальный размер агломерата составляет 3,0 – 5,0 мкм и состоит из частиц размером 0,3 - 0,5 мкм.

Из представленных данных видно, что порошки карбида бора, полученные механосинтезом и СВС-методом, значи-

тельно агломерированы и состоят из зерен нанокристаллического диапазона.

Насыпную плотность определяли по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 19440-94.

Текучесть металлического порошка определяли с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) по ГОСТ 20899-98.

В таблице приведены некоторые свойства порошка карбида бора, полученного вышеуказанными способами.

SPS-спекание синтезированных вышеуказанными способами порошков карбида бора проводили на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering (SPS) – Labox 650 (рис. 4) в графитовых матрицах диаметром 15 мм, в вакууме, при давлении 25 - 50 МПа.

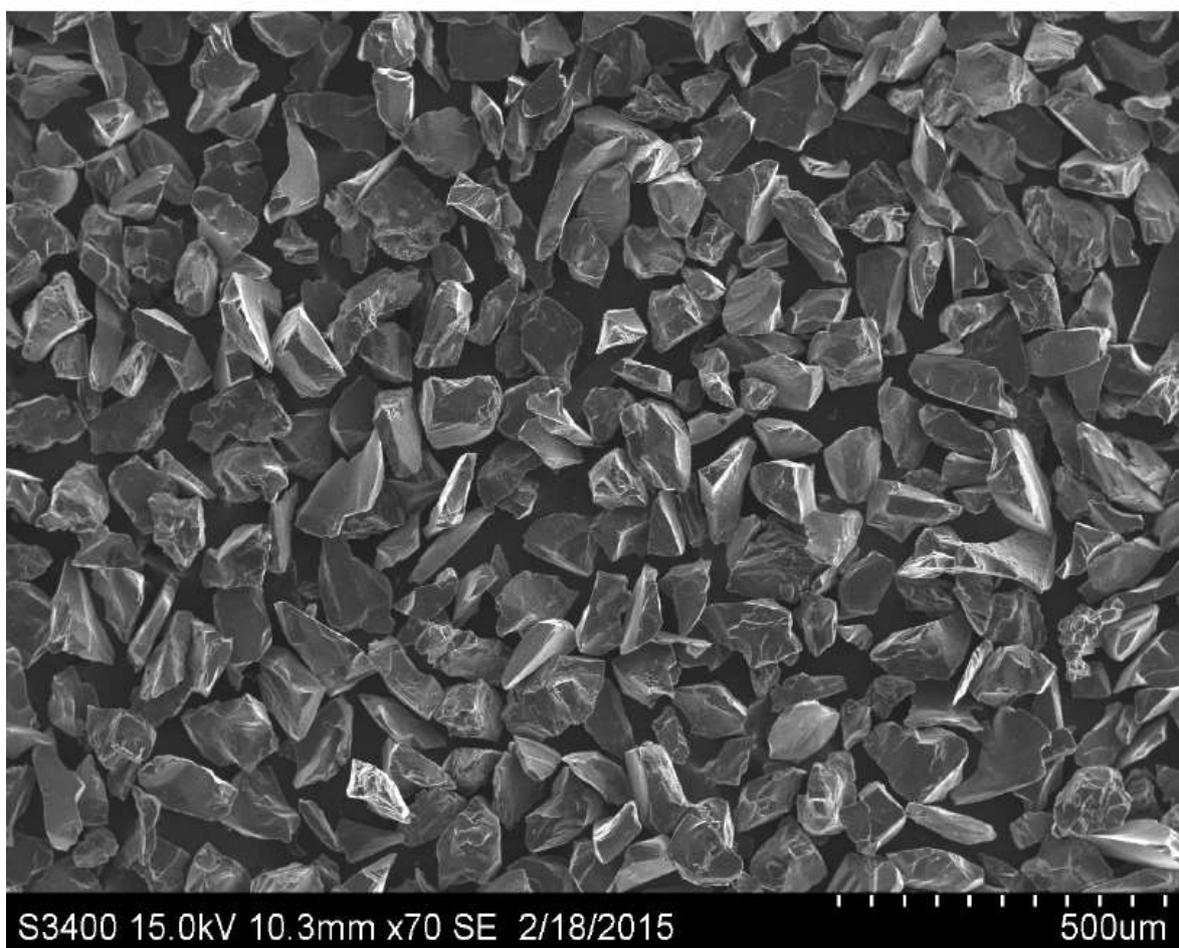


Рис. 2. СЭМ-изображение частиц порошка В<sub>4</sub>С, полученного восстановлением углеродом

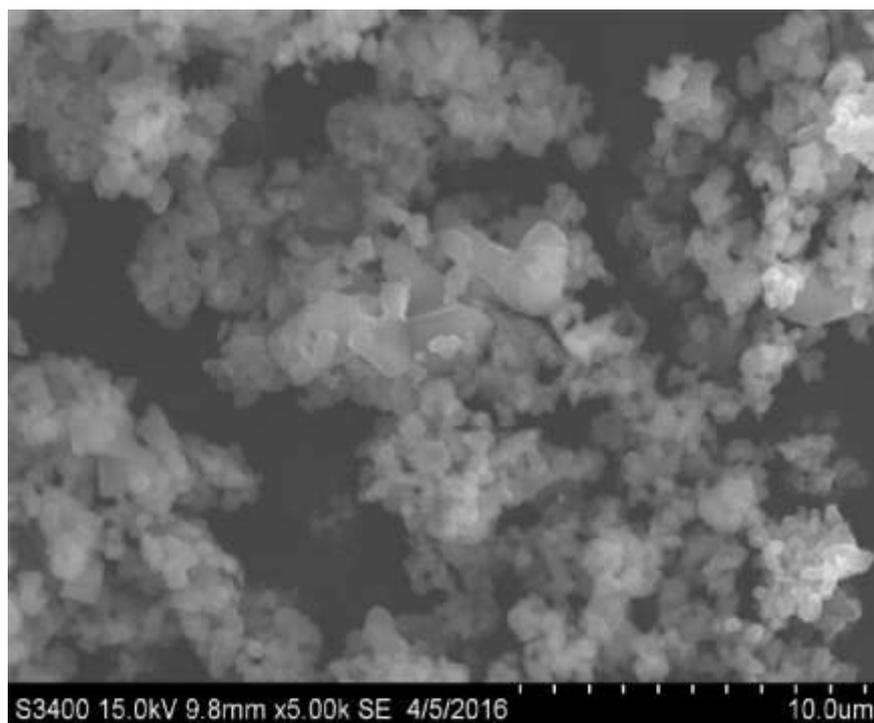


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц порошка В<sub>4</sub>С, полученного СВС-методом

Свойства порошков карбида бора, полученного различными способами

Метод получения карбида бора	Текучесть, сек	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Ср. размер агломератов, мкм	Размер частиц, мкм
Восстановл. углеродом	102	2,52	0,6 – 0,8	-	100,0 -150,0
СВС-метод	Не течет	1,45	9,3-11,5	3,0 – 5,0	0,100 –0,500
Механохим синтез	Не течет	1,19	10,2 – 16,5	5,0 – 8,0	0,050-0,100



Рис. 4. Установка искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650

Предварительно была проведена калибровка ИПС-установки: пустая матрица устанавливалась в рабочее пространство установки и поджималась. Расстояние между верхним и нижним пуансоном установки фиксировалось на нулевое с целью проведения измерения усадки в ходе прессования (все перемещения пуансонов фиксирует на ПК).

Процесс спекания керамики SPS-методом проводили следующим образом: навеску определенной массы порошка помещали в графитовую пресс-форму, которую устанавливали между графитовыми пуансонами установки (рис. 5). Ра-

бочую камеру герметично закрывали, продували аргоном. На пуансоны подавалось напряжение, обеспечивающее нагрев до определенной температуры. Скорость нагрева – 100 °С/мин.

Одновременно с напряжением на пуансоны подавалось давление. По достижении заданной температуры проводилась изотермическая выдержка в течение 45, 60 и 80 минут.

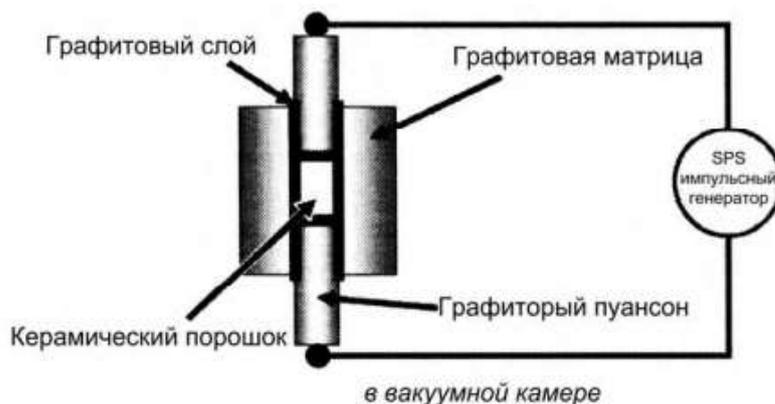


Рис. 5. Схема установки ИПС

Давление с пуансонов снимали только после остывания прессовки до комнатной температуры. Для обеспечения плотного контакта между пресс-формой и пуансонами – электродами, а также для того, чтобы во время протекания реакции образования карбида бора матрицу не деформировало и не разрушило отходящими газами проводилась предварительная подпрессовка образца усилием 0,25МПа. На протяжении всего цикла спекания велась непрерывная запись параметров спекания.

Общую пористость спеченных заготовок определяли по ГОСТ 18898-89, путем измерения массы спеченной заготовки на воздухе и после закрытия поверхностных пор тонким слоем медицинского вазелина (ГОСТ 3582-84) с последующим определением их объема и плотности, взвешиванием на воздухе и в дистиллированной воде.

Плотность образца вычисляли по формуле

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса образца с открытыми порами, г;

$V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Объем образца вычисляли по формуле

$$V = \frac{m_a - m_b}{\rho_b}, \quad (2)$$

где  $m_a$  – масса образца с закрытыми порами на воздухе, г;

$m_b$  – масса образца с закрытыми порами в воде, г;

$\rho_b$  – плотность воды при данной температуре взвешивания, г/см<sup>3</sup>.

Относительную плотность образца вычисляли по формуле

$$Q = \frac{\rho}{\rho_k} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность образца, рассчитанная по формуле 1, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_k$  – теоретическая плотность компактного материала заданного состава, г/см<sup>3</sup>.

Общую пористость определяли по формуле

$$П = 100\% - Q. \quad (4)$$

Рентгенофазовый анализ полученных спеченных SPS-способом заготовок проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 в  $Co$  излучении с длиной волны излучения (анг.) 1.79021 в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от  $25^\circ$  до  $125^\circ$ .

Электронно-микроскопические изображения (СЭМ – анализ) получали с помощью аналитического электронного микроскопа JEM-2100, включающего систему компьютерного управления, в которую интегрировано устройство наблюдения изображения в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (JED-2300) [15;16].

## Результаты исследований

### и их обсуждение

На рисунках 6, 7 представлен ход SPS - спекания порошка карбида бора, полученного восстановлением углеродом с последующим измельчением, в зависимости от основных параметров процесса – температуры, усилия прессования, времени прессования.

Как следует из рисунков 6 и 7, процесс спекания  $B_4C$ , полученного восстановлением углеродом, можно условно разделить на следующие стадии: - разогрев порошкового тела до  $2000^\circ C$  в течение 20 мин., при усилии прессования 50 МПа, сопровождающийся, по-видимому, двумя конкурирующими процессами, с одной стороны - термическим расширением, с другой - усадкой, обусловленной испарением адсорбированной влаги и выгоранием примесей.

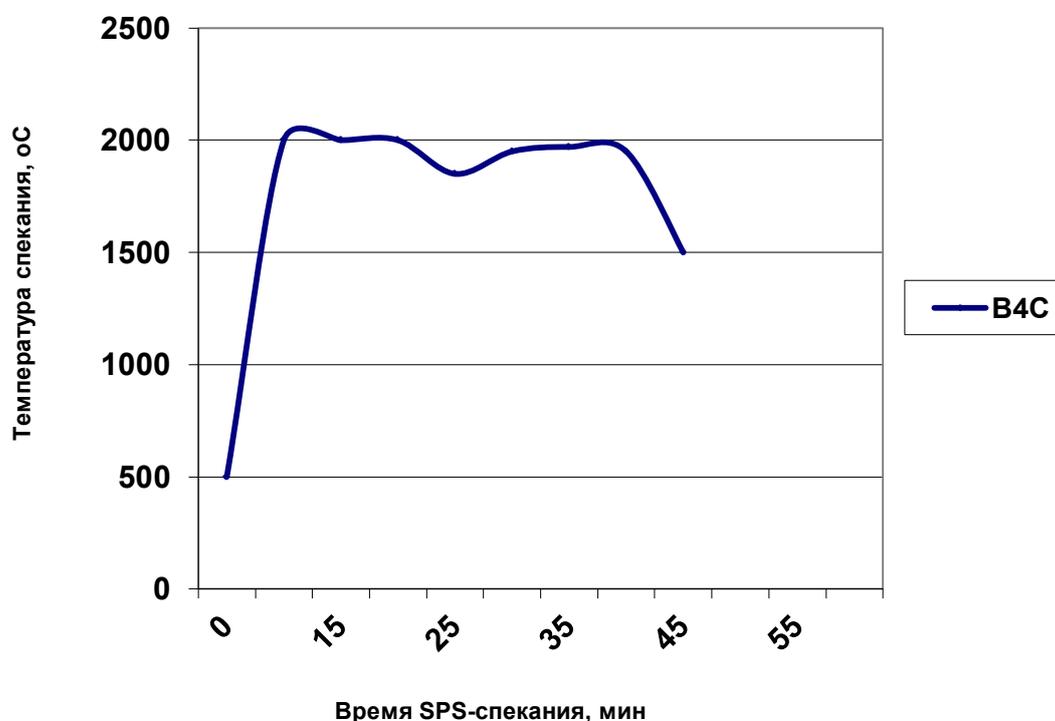


Рис. 6. Ход SPS-спекания  $B_4C$ , полученного восстановлением углеродом в координатах температура - время спекания

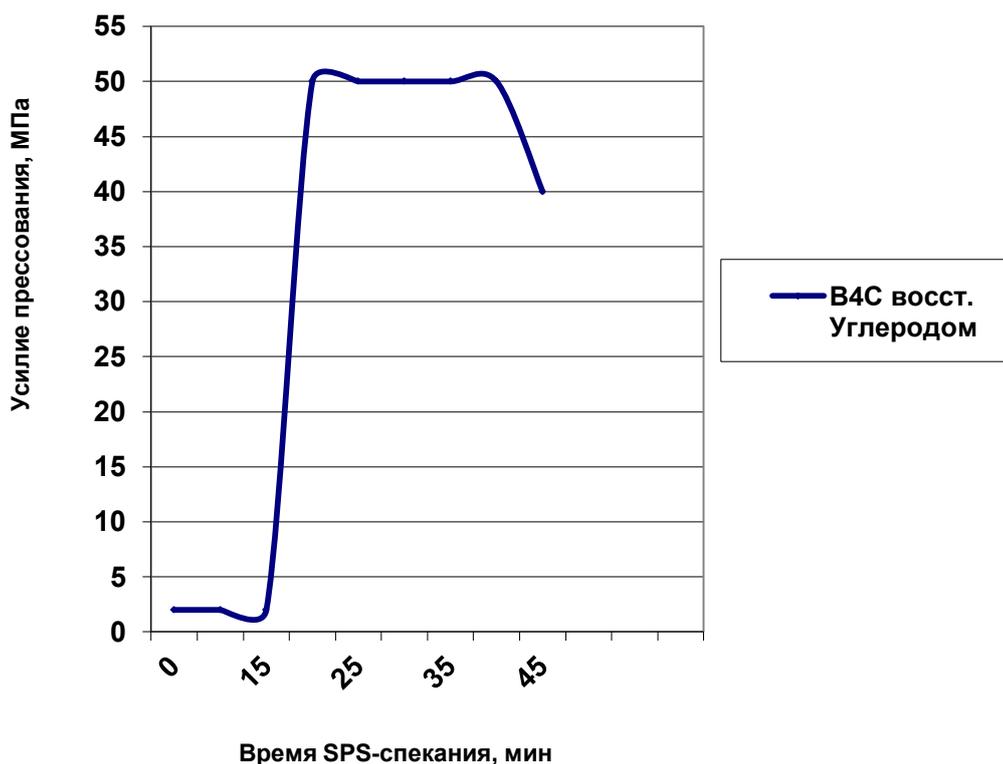


Рис. 7. Ход SPS-спекания  $B_4C$ , полученного восстановлением углеродом в координатах усилие прессования - время спекания

Далее начинается интенсивное уплотнение формовки в течение следующих 25 минут. По истечении 45 минут - остывание пресс-формы со спечённым изделием. После остывания пресс-формы до комнатной температуры производилось ее извлечение из камеры.

Рентгенофазовый анализ показал, что образец  $B_4C$ , полученный восстановлением углеродом, представляет собой однофазный продукт без посторонних легкоплавких соединений из порошковой шихты (рис. 8). На рисунке 9 представлено СЭМ-изображение частиц  $B_4C$ , полученного восстановлением углеродом, после SPS-спекания при  $2000^{\circ}C$

Видно, что размер зерен не превышает 20 мкм, а размер остаточных пор составляет величину около 5 мкм. Поры

имеют неправильную форму. Относительная плотность составляет 93-95%.

На рисунках 10, 11 представлен ход SPS - спекания порошков карбида бора, полученных СВС-методом и механосинтезом.

Из представленных данных видно, что в ходе спекания порошков  $B_4C$ , полученных СВС-методом и механосинтезом, после первых 15 минут спекания усилие прессования несколько снижается, что вызвано контактным плавлением в микронных и нанопорошках карбида бора, полученных СВС-методом и механосинтезом, также при применении порошков  $B_4C$ , полученных механосинтезом, идет активация процесса спекания за счет накопления.

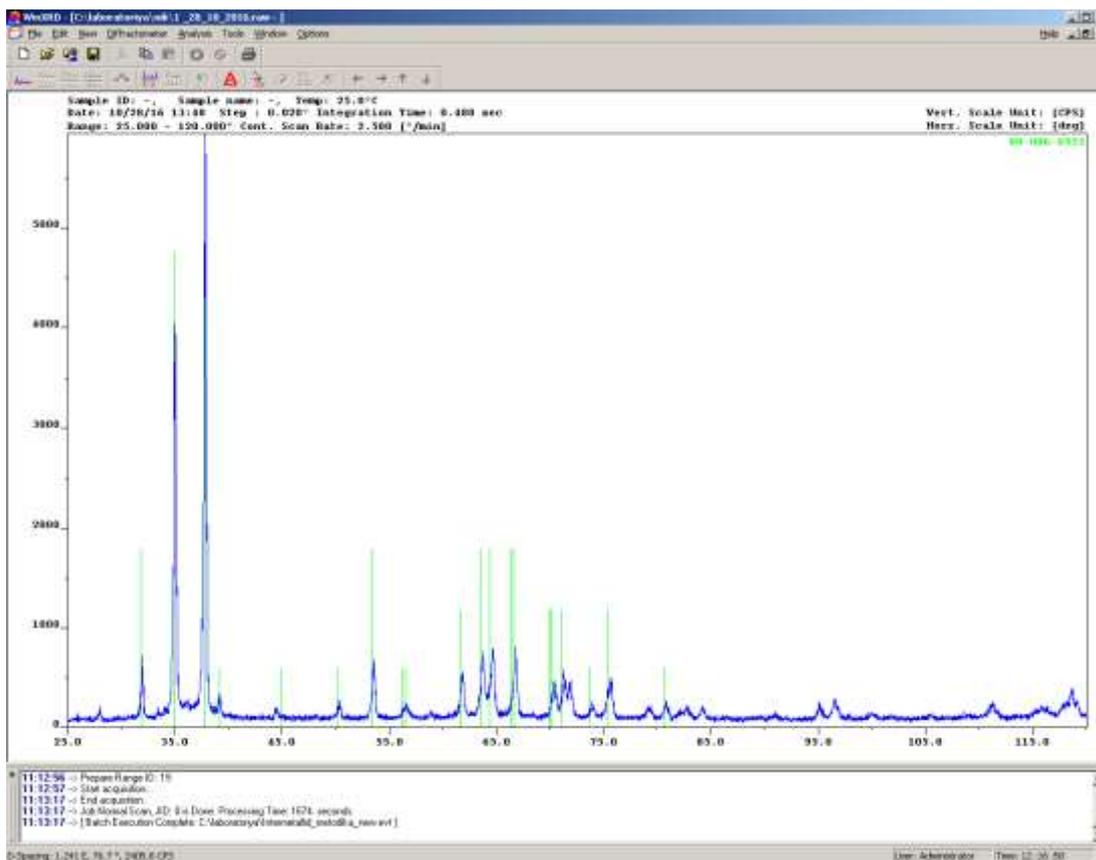


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ  $B_4C$  после SPS-спекания  $B_4C$ , полученного восстановлением углеродом

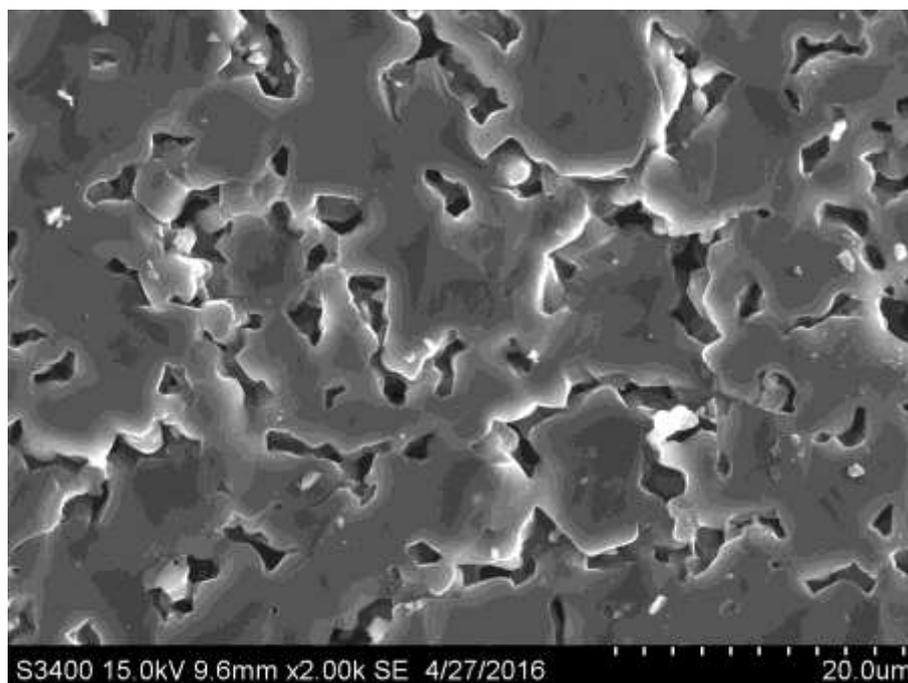


Рис. 9. СЭМ-изображение микроструктуры скола керамики  $B_4C$ , полученной при  $2000^{\circ}C$  и  $50\text{ МПа}$

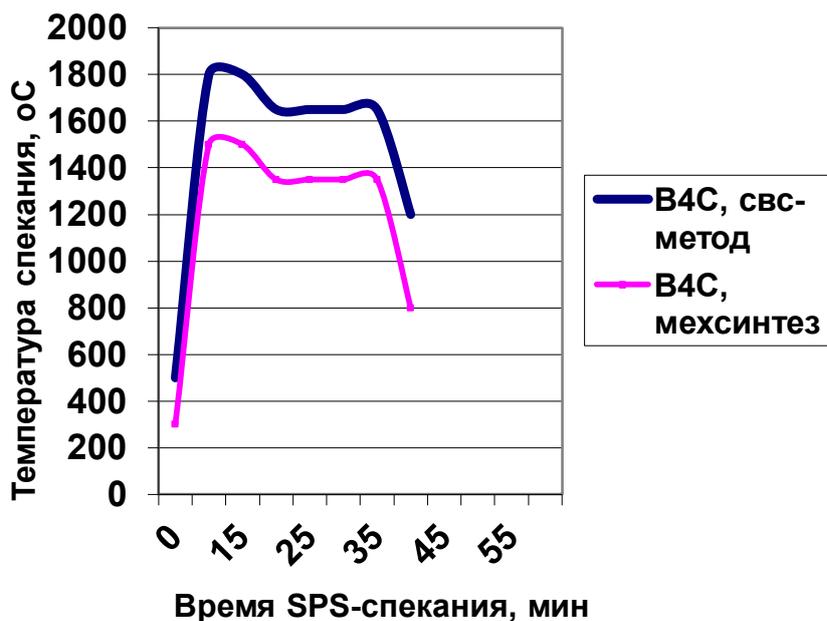


Рис. 10. Ход SPS-спекания  $B_4C$ , полученного СВС-методом и механохимическим синтезом, в координатах температура-время спекания

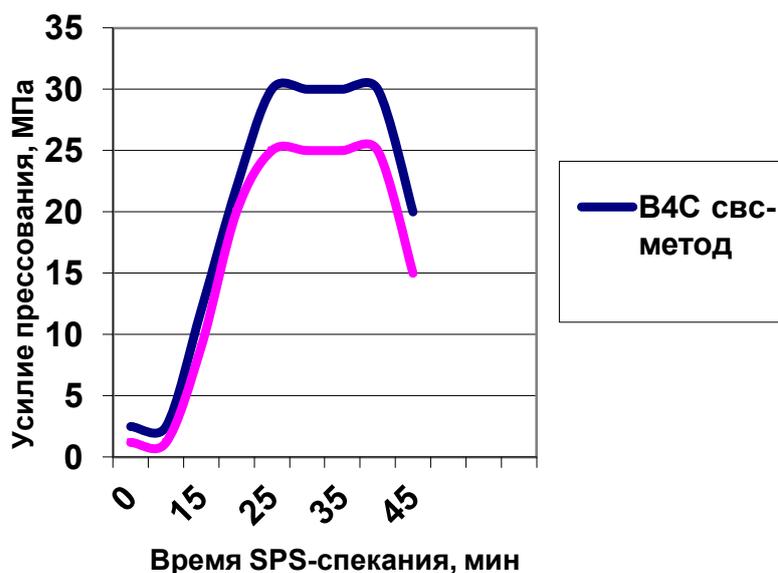


Рис. 11. Ход SPS-спекания  $B_4C$ , полученного СВС-методом и механохимическим синтезом, в координатах усилие прессования - время спекания

Т.к. порошок  $B_4C$ , полученный механосинтезом, характеризуется большой удельной поверхностью, что приводит к росту уровня избыточной энергии. Повышение шероховатости и отклонение формы частиц от правильной приводит к

уменьшению радиусов кривизны различных поверхностей, и, соответственно, к увеличению величины лапласовских сил, что ускоряет процесс консолидации и уменьшает температуру SPS-спекания по

сравнению с порошками  $B_4C$ , полученными восстановлением углеродом.

Необходимо отметить значительное снижение температуры спекания (образование компактного  $B_4C$ ), до  $1800^{\circ}C$  и  $1500^{\circ}C$  и давления прессования до 30 МПа и 25 МПа для  $B_4C$ , полученного СВС-методом и механосинтезом, соответственно, по сравнению с  $B_4C$ , полученным восстановлением углеродом. Эти

данные хорошо согласуются с выводами исследований по влиянию на процесс SPS-спекания частиц наноразмерного диапазона [4-6].

РФ – анализ  $B_4C$  (рис. 12), полученного СВС-методом и механохимическим синтезом, так же, как и в предыдущем случае, показал образование однофазного карбида бора без видимых количеств примесей.

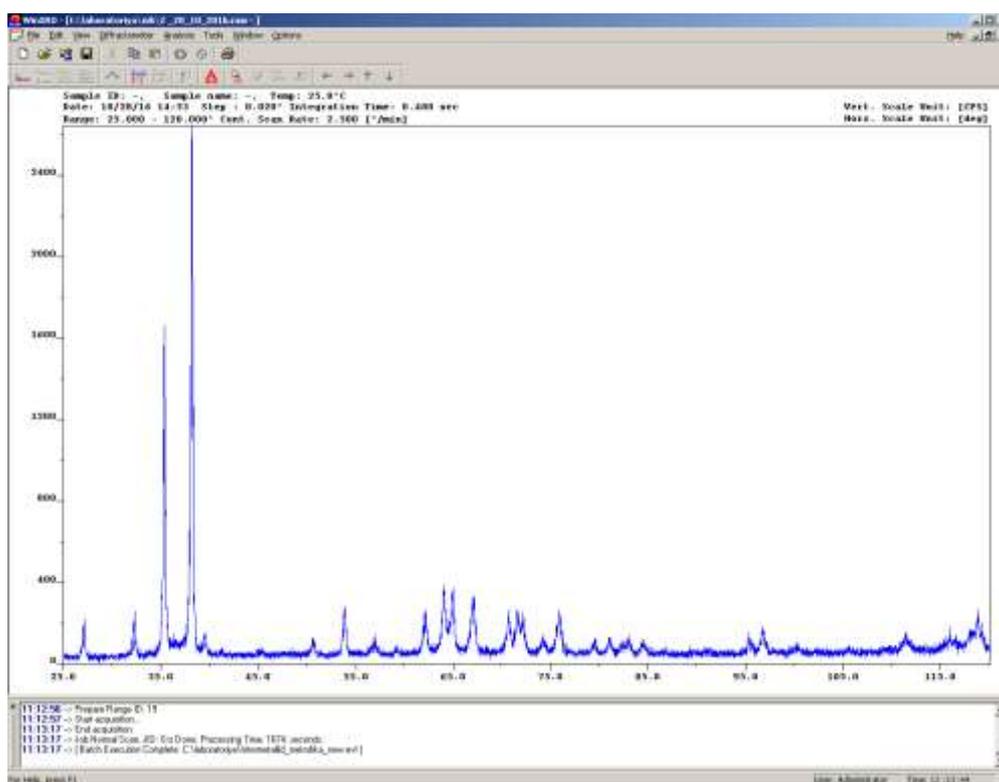


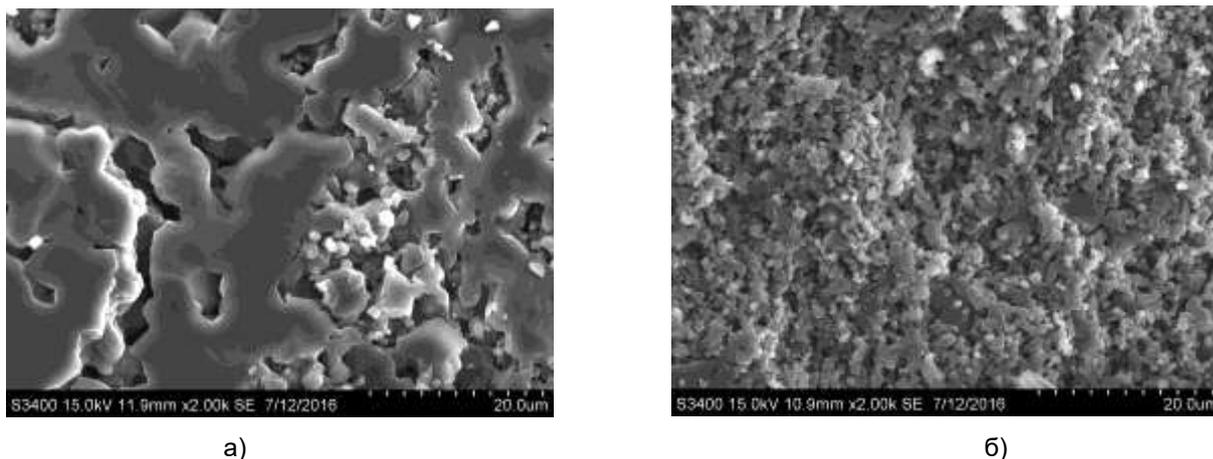
Рис. 12. Рентгенофазовый анализ  $B_4C$  после SPS-спекания  $B_4C$ , полученного СВС-методом и механосинтезом

Микроструктуры изломов  $B_4C$ , полученного СВС-методом (рис. 13а) и механосинтезом (рис. 13б) после SPS-спекания значительно отличаются друг от друга.

СЭМ-анализ поверхности изломов  $B_4C$  (рис. 13а – СВС-метод), полученного SPS – спеканием при температуре  $1800^{\circ}C$  и усилия прессования 30МПа, показал неоднородность зеренной структуры. Наряду с зернами размером 4-8 мкм

наблюдается локальное образование спеченных зерен размером до 15 – 20 мкм. Относительная плотность спеченного образца составляет 98,5 %отн.

СЭМ-анализ поверхности изломов  $B_4C$  (рис. 13б – механосинтез) показал, что данный образец после SPS – спекания имеет более совершенную зёрненную структуру с хорошо сформированными межзеренными границами.



а)

б)

Рис. 13. СЭМ-изображение микроструктуры скола образцов керамики  $V_4C$ , полученных СВС-методом (а) и механосинтезом (б), после SPS-спекания при температурах  $1800^{\circ}C$  и  $1500^{\circ}C$  и усилии прессования 30МПа и 25МПа, соответственно

Средний размер зерна  $V_4C$  не превышает 4 мкм. Относительная плотность спеченного образца составляет 99 % отн.

На рисунках 14, 15 представлен ход SPS – спекания смеси порошков сажи и бора аморфного, взятых в эквимолярном соотношении для образования продукта,

соответствующего составу  $V_4C$ . Процесс спекания смеси исходных компонентов проводили при усилии формования 50 МПа. При температуре  $2000^{\circ}C$  время SPS – спекания смеси порошков составляло практически 80 мин.

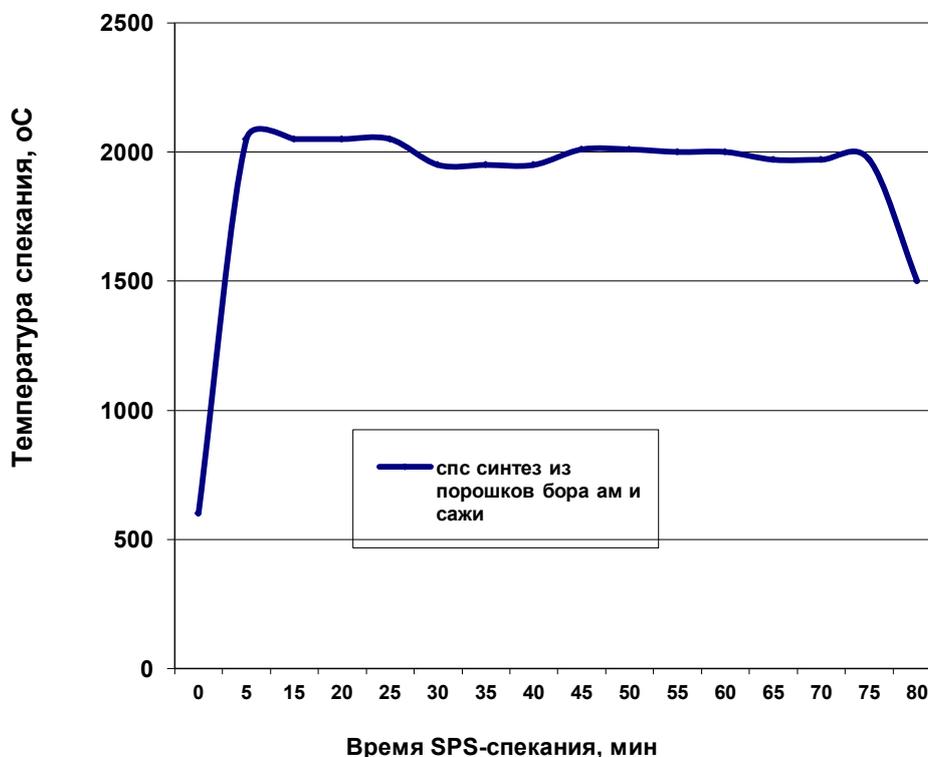


Рис. 14. Ход SPS-спекания  $V_4C$ , полученного синтезом из порошков сажи и бора аморфного в координатах температура-время спекания

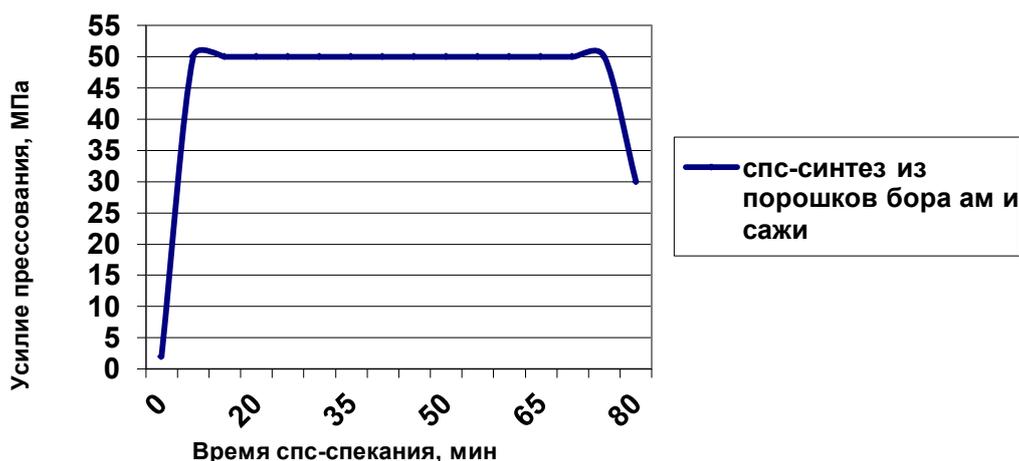


Рис. 15. Ход SPS-спекания  $B_4C$ , полученного синтезом из порошков сажи и бора аморфного в координатах усилие прессования-время спекания

Рентгенофазовый анализ спеченного компактного образца (рис. 16) с наложенными на спектр линиями  $B_4C$  из базы данных, показал, что в процессе SPS-спекания из шихты удаляются все посторонние примеси, имевшиеся в исходном порошке, и происходит синтез однофазного карбида бора.

На рисунке 17 представлено СЭМ-изображение частиц порошка  $B_4C$  после

SPS-спекания эквимольной смеси сажи и бора аморфного при температуре  $2000^{\circ}C$  и давлении прессования 50 МПа.

Средний размер зёрен составляет 8 - 10 мкм, имеются отдельные крупные зерна размером 15 мкм, размер остаточных пор не превышает 1 мкм. Межчастичные контакты зерен имеют большую площадь.

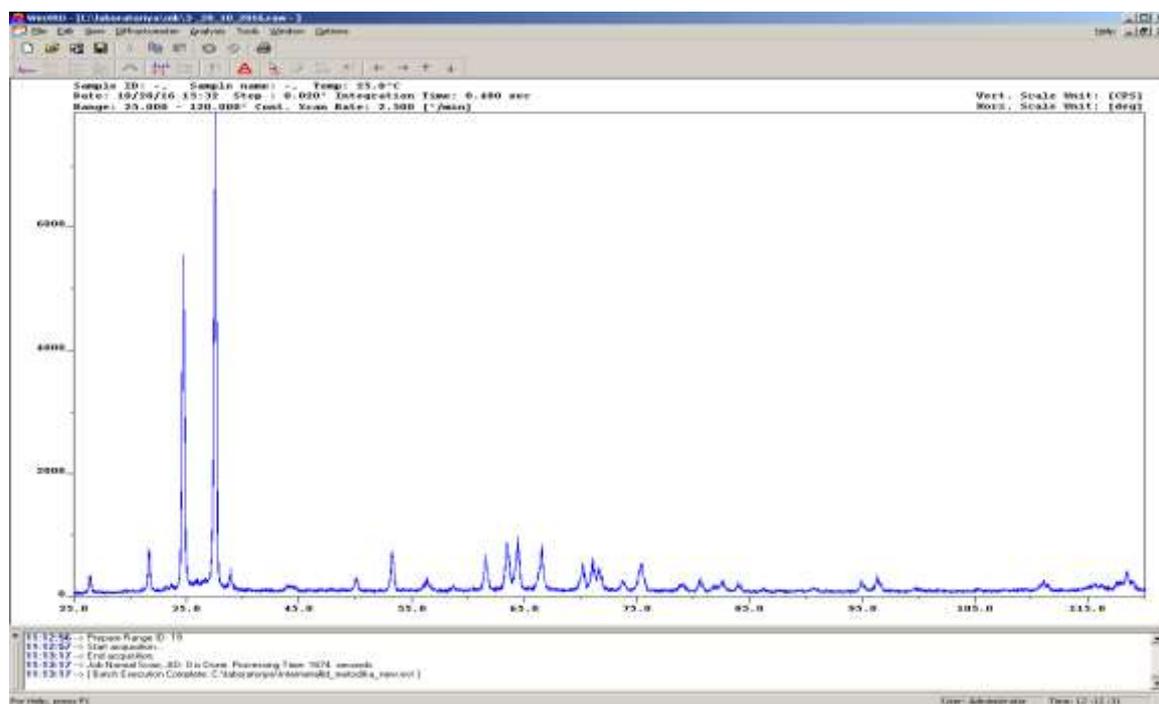


Рис. 16. Рентгенофазовый анализ  $B_4C$  после SPS-спекания эквимольной смеси сажи и бора аморфного