

УДК 546:548.736.3

КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ V_4C : СИНТЕЗ МЕТОДОМ ІСКРОПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ

А. Іванушко*, Р. Гладішевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,
буль. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
*e-mail: andriana.ivanushko@lnu.edu.ua

Синтез керамічного матеріалу виконали іскроплазмовим спіканням (2 000 °С, 70 МПа) порошку борокарбиду V_4C з середнім розміром зерен 1,2 мкм. Результати скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенівської дифракції засвідчили однофазність отриманого матеріалу. Визначили склад фази, параметри елементарної комірки та координати атомів у її структурі: $V_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$; $R-3m$, $a = 5,60333(15) \text{ \AA}$, $c = 12,0926(5) \text{ \AA}$; $B1\ 18h\ 0,44196(16) -x\ 0,04756(17)$, $B_{\text{ізо}} = 1,38(5) \text{ \AA}^2$; $B2\ 18h\ 0,50683(17) -x\ 0,1926(2)$, $B_{\text{ізо}} = 1,58(4) \text{ \AA}^2$; $C\ 6c\ 0\ 0\ 0,1209(7)$, $B_{\text{ізо}} = 1,38(12) \text{ \AA}^2$, $KЗП = 0,877(5)$; $B3\ 6c\ 0\ 0\ 0,102(7)$, $B_{\text{ізо}} = 1,38(12) \text{ \AA}^2$, $KЗП = 0,123(5)$; $B4\ 3a\ 0\ 0\ 0$, $B_{\text{ізо}} = 1,38(12) \text{ \AA}^2$, $KЗП = 0,877(5)$. Твердість матеріалу, виміряна методом Віккерса, становить 32,6 ГПа за відносної густини 99,5 %.

Ключові слова: борокарбід, іскроплазмове спікання, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, твердість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.102>

1. Вступ

Розвиток інструментарію у галузі матеріалознавства надає нові можливості для розробки і виробництва матеріалів з унікальними властивостями, які широко застосовуються в різних галузях промисловості. Одним із таких є кераміка на основі борокарбиду V_4C . Цей матеріал має високу твердість, термічну стійкість, низьку густину, що робить його ідеальним кандидатом для застосувань у будівництві, гірничій справі, медицині, виробництві елементів індивідуального та колективного захисту.

Борокарбід з ідеалізованою формулою V_4C [1] – сполука, яка має високу температуру плавлення 2 450 °С [2], утворюється з розплаву та володіє широкою областю гомогенності 15 ат. %, що пояснює різний запис її хімічної формули [3]: $V_{0,9}C_{0,1}$ [4], $V_{13}C_2$ [5], $V_{12}C_3$ [6] тощо.

Синтезувати V_4C можна різноманітними методами, втім числі іскроплазмовим спіканням, яке є одним із найбільш перспективних методів отримання матеріалу. Іскроплазмове спікання дає змогу швидко консолідувати керамічні матеріали на основі тугоплавких сполук за температур набагато нижчих, ніж у разі гарячого пресування чи спікання у печах опору, завдяки чому отримують матеріал з унікальними характеристиками, зокрема з максимальним ущільненням [7].

2. Матеріали та методика експерименту

Синтез кераміки проводили з порошку борокарбиду V_4C методом іскроплазмового спікання. Порошок поміщали у графітову прес-форму діаметром 20 мм і спікали у машині FAST/SPS (DSP 507, Dr. Fritsch) з використанням багатоетапного процесу (рис. 1). Для визначення стійких контактів між частинками порошку і графітовою прес-формою зразок нагрівали до температури $400\text{ }^\circ\text{C}$ і створювали тиск 7 МПа упродовж 5 хв. Щоб забезпечити дегазацию зразку, видалити всі сторонні домішки (наявні у вихідному порошку), зразок нагрівали до $1800\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $100\text{ }^\circ\text{C/хв}$ і витримували 6 хв у вакуумі за тиску 7 МПа. Потім підвищували тиск до 70 МПа, одночасно підвищуючи температуру до максимальної – $2000\text{ }^\circ\text{C}$, витримували впродовж 7 хв, після чого зразок охолоджували до кімнатної температури. Температуру вимірювали пірометром на внутрішній поверхні верхнього графітового пуансона.

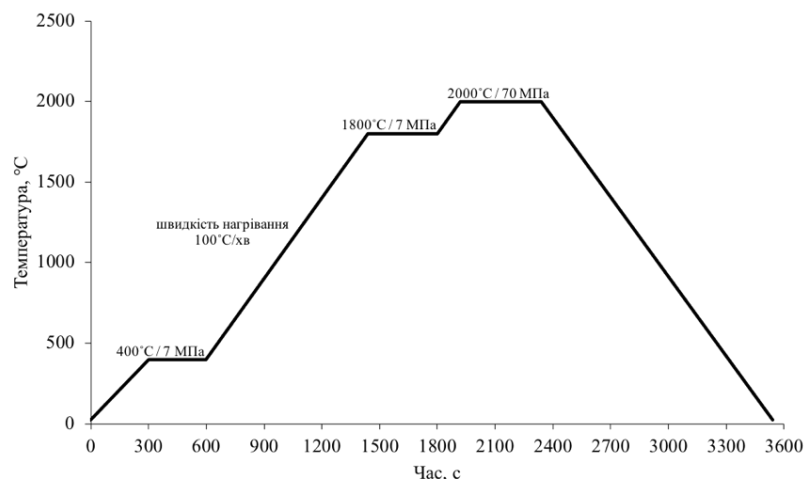


Рис. 1. Технологічна схема синтезу
Fig. 1. Technological scheme of the synthesis

Для визначення якісного та кількісного хімічного складу вихідної речовини та синтезованого матеріалу використовували скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора Oxford Instruments Aztec ONE (детектор X-Max^N20). Отримані зображення проаналізували за допомогою програмного забезпечення ImageJ [8], що дало змогу оцінити розмір зерен V_4C .

Для вихідного порошку V_4C проводили диференціальний термічний аналіз у інертній атмосфері на термоаналізаторі STA PT1600 (Linseis International).

Метод рентгенівської порошкової дифракції використовували для визначення фазового складу зразка. Розрахунки проводили за масивами рентгенівських дифракційних даних, отриманих на порошковому дифрактометрі HZG-4 (проміння $\text{Cu K}\alpha$). Індексуння та розрахунки дифрактограм виконували з використанням програм WinXPOW [9] та WinCSD [10]. Масив експериментальних даних рентгеноструктурного аналізу використовували для визначення та уточнення кристалічної структури сполуки за допомогою пакета програм FullProf Suite [11].

Відносну густину кераміки визначали методом гідростатичного зважування, вимірюючи експериментально густину зразка та порівнюючи її з теоретичною (обчисленою за результатами уточнення структури з даних рентгенівської дифракції).

Твердість вимірювали алмазним пірамідальним індентором із кутом при вершині піраміди 136° та навантаженням 1 кгс (9,807 Н) на поверхню зразка (твердомір NOVOTEST TS-MKV1). Значення твердості розраховують з довжини діагоналі відбитка піраміди за формулою:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = \frac{1,854F}{d^2},$$

де HV – твердість за Віккерсом (кгс/мм²); F – навантаження (Н); S – площа поверхні відбитка піраміди (мм²); θ – двогранний кут при вершині піраміди (136°); d – середньоарифметичне значення довжини обох діагоналей відбитка піраміди (мм), виміряних після зняття навантаження.

2. Результати експерименту та їх обговорення

За результатами скануючої електронної мікроскопії зі збільшенням в 6 000 разів (рис. 2) визначено, що середній розмір зерен B_4C становив 1,2 мкм.

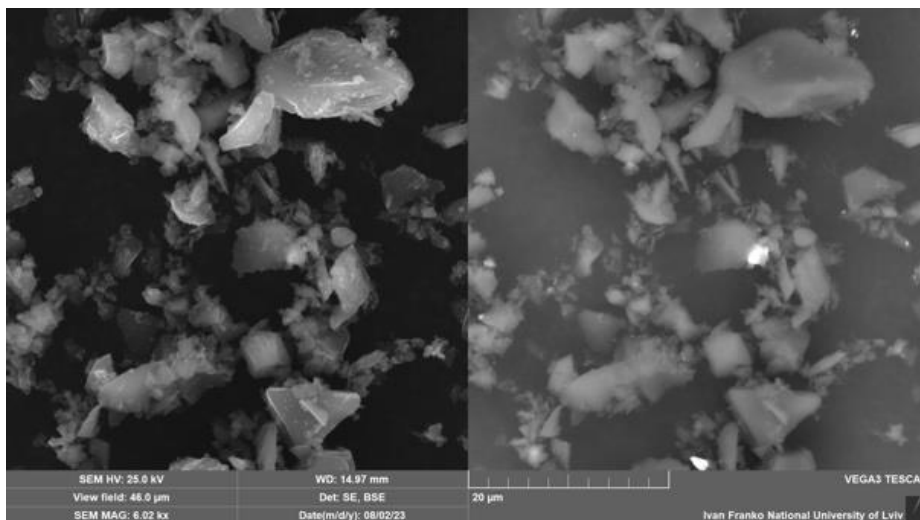


Рис. 2. СЕМ-зображення вихідного порошку B_4C (ліворуч – у вторинних електронах, праворуч – у зворотно розсіяних електронах).

Fig. 2. SEM-image of the initial B_4C powder (left – SE, right – BSE).

Проведено диференціальний термічний аналіз зразка порошку B_4C за нагрівання до температури $1\ 100^\circ C$ та охолодження до кімнатної. На термограмі піків не зафіксовано, отж, фазові перетворення чи хімічні реакції не відбувались.

Методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено синтезований керамічний матеріал B_4C . Отримано SEM-зображення та елементний розподіл у цьому зразку (рис. 3), що засвідчують однофазність отриманого матеріалу.

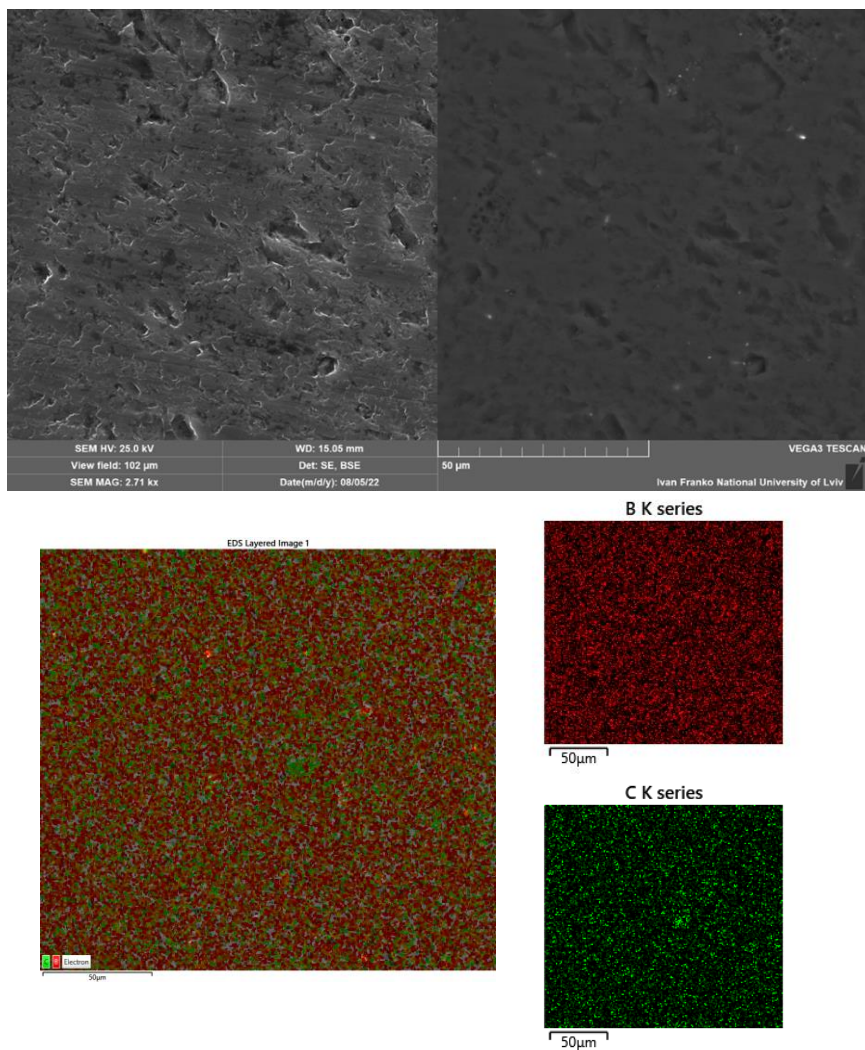


Рис. 3. SEM-зображення (ліворуч – у вторинних електронах, праворуч – у зворотно розсіяних електронах) та елементний розподіл для кераміки B_4C
Fig. 3. SEM-image (left – SE, right – BSE) and element mapping for the B_4C ceramic

Методом рентгенівської порошкової дифракції підтверджено, що отриманий матеріал однофазний (рис. 4). Результати уточнення кристалічної структури фази методом Рітвельда, визначені координати, ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій наведено в табл. 1, 2.

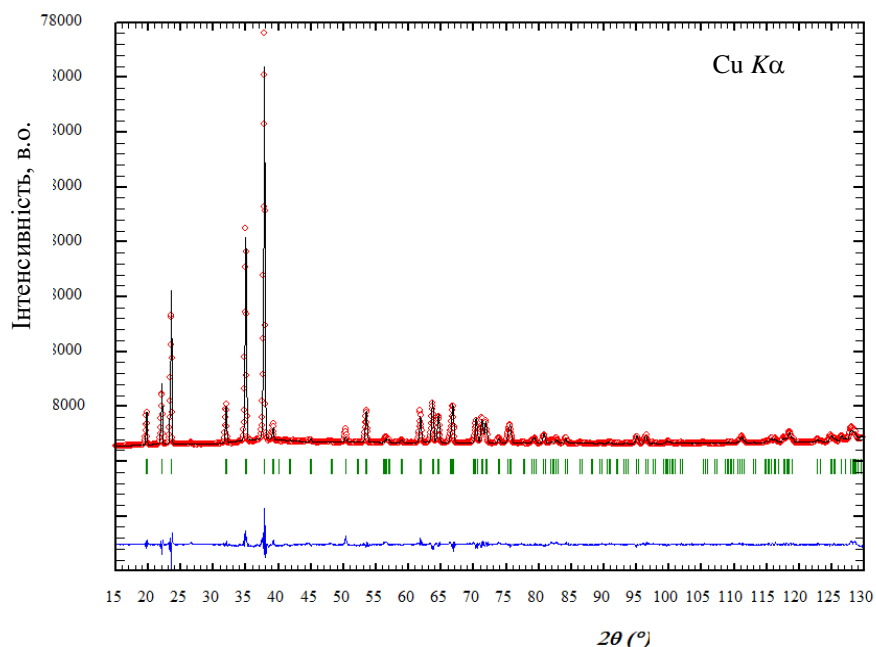


Рис. 4. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева рентгенівські дифрактограми керамічного матеріалу B_4C

Fig. 4. Experimental (dots), calculated (line) and difference X-ray diffraction patterns of the B_4C ceramic material

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фази

Table 1

Experimental conditions and results of the refinements of the crystal structure

Склад фази	$B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$
Структурний тип	$B_{13}C_2$
Символ Пірсона	<i>hR51</i>
Просторова група	<i>R-3m</i>
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 5,60333(15), c = 12,0926(5)$
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	328,809(18)
Кількість формульних одиниць Z	3
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	2,468
Фактори достовірності	$R_B = 6,95 \%, R_p = 6,10 \%, R_{wp} = 8,04 \%$

Таблиця 2

Координати, ізотропні параметри зміщення атомів
 і коефіцієнти заповнення позицій для структури фази $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$

Table 2

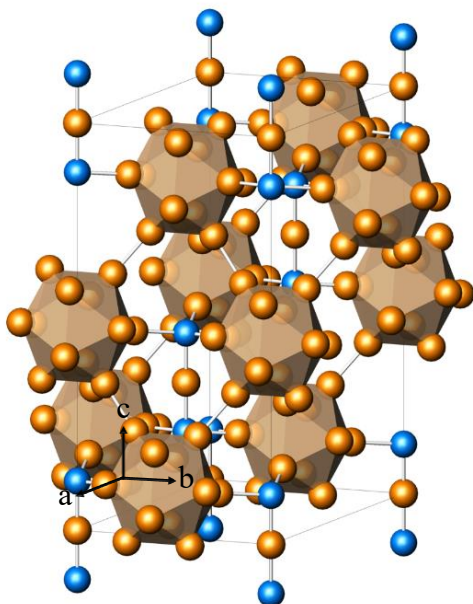
Atomic coordinates, isotropic displacement parameters, and site occupancies
 for the $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$ phase

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$	КЗП
B1	18h	0,44196(16)	0,55804(16)	0,04756(17)	1,38(5)	1
B2	18h	0,50683(17)	0,49317(17)	0,1926(2)	1,58(4)	1
C	6c	0	0	0,1209(7)	1,38(12)	0,877(5)
B3	6c	0	0	0,102(7)	1,38(12)	0,123(5)
B4	3a	0	0	0	1,38(12)	0,877(5)

ПСТ – правильна система точок; КЗП – коефіцієнт заповнення позиції; зв’язані параметри: $KЗП(C) = KЗП(B4)$, $KЗП(B3) = 1 - KЗП(C, B4)$.

Борокарбід $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$ має тригональну (ромбоедричну) кристалічну структуру (рис. 5), яка описується просторовою групою $R-3m$. Структура побудована з ікосаедрів B_{12} , що складаються з атомів бору в положеннях B1 і B2 ($\delta(B1-B1) = 1,8260(14) \text{ Å}$, $\delta(B1-B2) = 1,855(2) \text{ Å}$, $\delta(B1-B2) = 1,863(3) \text{ Å}$, $\delta(B2-B2) = 1,7968(16) \text{ Å}$), а також лінійних груп C–B–C (положення B4) або двох атомів B (положення B3), що розташовані вздовж кристалографічного напрямку [001]. Між собою ікосаедри B_{12} зв’язані атомами бору ($\delta(B1-B1) = 1,610(2) \text{ Å}$) та через ланцюги B–C–B ($\delta(B2-C) = 1,5697(17) \text{ Å}$) у тривимірний каркас. Відстань між двома атомами в положенні B3 ($\delta(B3-B3) = 2,47(12) \text{ Å}$) є більшою за суму радіусів атомів. Всі зв’язки між атомами у структурі є ковалентними, що пояснює їхню міцність, а звідси високу твердість і термічну стійкість борокарбиду (ковалентні радіуси $r(B) = 0,82 \text{ Å}$, $r(C) = 0,77 \text{ Å}$; атомні радіуси $r(B) = 0,98 \text{ Å}$, $r(C) = 0,914 \text{ Å}$ [12]).

Міжатомні відстані у кристалічній структурі $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$ наведено у табл. 3.

Рис. 5. Кристалічна структура B_4C (атоми В – помаранчеві, атоми С – сині)Fig. 5. Crystal structure of B_4C (B atoms – orange, C atoms – blue)

Таблиця 3

Міжатомні відстані у кристалічній структурі $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$

Table 3

Interatomic distances in the crystal structure of $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$

Атоми		Відстань δ , Å
B1	1 B1	1,610(2)
	2 B1	1,8260(14)
	2 B2	1,855(2)
	1 B2	1,863(3)
B2	1 C	1,5697(17)
	1 B3	1,62(2)
	2 B2	1,7968(16)
	2 B1	1,855(2)
	1 B1	1,863(3)
C	1 B4	1,462(8)
	3 B2	1,5697(17)
B3	3 B2	1,62(2)
	1 B3	2,47(12)
B4	1 C	1,462(8)

Відносна густина синтезованого керамічного матеріалу B_4C , визначена експериментальним шляхом, становить 99,5 %.

За результатами вимірювання твердості методом Віккерса для лабораторного прототипу керамічного матеріалу B_4C визначено твердість цього матеріалу – 32,6 ГПа.

3. Висновки

Керамічний матеріал B_4C синтезовано методом іскроплазмового спікання (2 000 °С, 70 МПа) і досліджено його рентгенівським фазовим та структурним аналізами, скануючою електронною мікроскопією, енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією, диференціальним термічним аналізом, гідростатичним вимірюванням густини та вимірюванням твердості методом Віккерса.

Борокарбід B_4C (уточнений склад $B_{13,12(2)}C_{1,75(1)}$) є надзвичайно твердим матеріалом (твердість 32,6 ГПа) завдяки сильним ковалентним зв'язкам у тривимірній кристалічній ґратці ($\delta(B-B) = 1,610(2)$ – $1,863(3)$ Å, $\delta(B-C) = 1,462(8)$ Å).

Метод іскроплазмового спікання є одним з кращих методів синтезу кераміки B_4C з високим значенням відносної густини (99,5 %).

1. Clark H. K., Hoard J. L. The crystal structure of boron carbide // J. Am. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. P. 2115–2199. DOI: <http://doi.org/10.1021/ja01251a026>
2. Villars P. Pauling File. Inorganic Materials Database and Desing System. Binaries Edition. 2001.
3. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2023/24, ASM International, Materials Park (OH).
4. Morosin B., Kwei G. H., Lawson A. C., Aselage T. L., Emin D. Neutron powder diffraction refinement of boron carbides Nature of intericosahedral chains // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 226. P. 121–125. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01585-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01585-X)
5. Zhang S., Lu W., Wang C., Shen Q., Zhang L. Synthesis and characterization of $B_{13}C_2$ boron carbide ceramic by pulsed electric current sintering // J. Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 895–900. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.036>
6. Hosoi S., Kim H., Nagata T., Kirihara K et al. Electron density distributions in derivative crystals of α -rhombohedral boron // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. Vol. 76. No. 4. P. 044602-1–044602-8. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.044602>
7. Anselmi-Tamburini U. Spark Plasma Sintering // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. Ed. Pomeroy M., Elsevier. 2021. Vol. 1. P. 294–310. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11730-8>
8. Rasband W. ImageJ (Version 1.51) // National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>
9. STOE WinXPow (Version 2.21). – Darmstadt: Stoe & Cie, 2005.
10. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. P. 47.
11. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
12. Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya. Applied Crystal Chemistry. Workshop. Fourth edition, supplemented // Ivan Franko National University of Lviv. 2022. 126 p. (in Ukrainian).

B₄C CERAMIC PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING**A. Ivanushko^{*}, R. Gladyshevskii**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine
^{*}e-mail: andriana.ivanushko@lnu.edu.ua*

Ceramic material was prepared by spark plasma sintering (2000°C, 70 MPa) of boron carbide B₄C powder with an average grain size of 1.2 μm. The B₄C ceramic was studied by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and differential thermal analysis. The results confirmed the single-phase nature of the obtained material. The refined composition, unit-cell parameters, and atomic coordinates of the structure are as follows: B_{13.12(2)}C_{1.75(1)}, *R*-3*m*, *a* = 5.60333(15) Å, *c* = 12.0926(5) Å; B1 18*h* 0.44196(16) *-x* 0.04756(17), *B*_{iso} = 1.38(5) Å²; B2 18*h* 0.50683(17) *-x* 0.1926(2), *B*_{iso} = 1.58(4) Å²; C 6*c* 0 0 0.1209(7), *B*_{iso} = 1.38(12) Å², Occ. = 0.877(5); B3 6*c* 0 0 0.102(7), *B*_{iso} = 1.38(12) Å², Occ. = 0.123(5); B4 3*a* 0 0 0, *B*_{iso} = 1.38(12) Å², Occ. = 0.877(5); *R*_B = 6.95 %, *R*_p = 6.10 %. The hardness of the synthesized ceramic, measured by the Vickers method, was 32.6 GPa. The relative density was 99.5 %.

Keywords: boron carbide, spark plasma sintering, X-ray diffraction, crystal structure, hardness.

Стаття надійшла до редколегії 22.07.2024
Прийнята до друку 09.09.2024