

# НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 666.6

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{LaB}_6\text{—SiC—B}_4\text{C—TiB}_2\text{—W}_2\text{B}_5$

© Д-р техн. наук С.С. Орданьян<sup>1</sup>, канд. техн. наук Д.Д. Несмелов<sup>1</sup>, А.И. Овсиенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «ВИРИАЛ», г. Санкт-Петербург, Россия

В статье исследовано взаимодействие компонентов в системе  $\text{LaB}_6\text{—SiC—B}_4\text{C—TiB}_2\text{—W}_2\text{B}_5$ . Определены физико-механические характеристики материалов на основе данной системы. Обсуждены особенности реализации высокоплотных керамических материалов в многокомпонентных эвтектических системах.

**Ключевые слова:** гексаборид лантана, эвтектика, многокомпонентная система, композиционный материал, функциональная керамика, машиностроительная керамика, катод, карбид кремния, карбид бора, диборид титана, пентаборид вольфрама.

In article interaction of components in system  $\text{LaB}_6\text{—SiC—B}_4\text{C—TiB}_2\text{—W}_2\text{B}_5$  is investigated. Physicomechanical characteristics of materials on the basis of this system are defined. Features of realization of high density ceramic materials in multicomponent eutectic systems are discussed.

**Keywords:** lanthanum hexaboride, eutectic, multicomponent system, composite material, functional ceramics, machine-building ceramics, cathode, silicon carbide, boron carbide, titan diboride, tungsten pentaboride.



**Орданьян С.С.**  
зав. кафедрой  
химической тех-  
нологии тонкой  
технической ке-  
рамики

Композиционные материалы на основе гексаборида лантана традиционно применяются в качестве катодных материалов для термоэмиссионной техники. Такие материалы должны обеспечивать не только необходимый уровень термоэмиссионных характеристик (работы выхода электрона, плотности тока эмиссии), но и достаточные физико-механические показатели при рабочих температурах (>1500 °С).

Однофазные материалы из  $\text{LaB}_6$ , отвечающие требованиям к уровню термоэмиссионных характеристик, отличаются недостаточной термостойкостью. Кроме того, температура спекания подобных материалов составляет 2000 °С и выше, что вызывает необходимость использования дорогостоящих методов горячего прессования (ГП).

Альтернативой традиционным катодным материалам может выступить многокомпонентный материал на основе  $\text{LaB}_6$ . Взаимодействие в двухкомпонентных системах  $\text{LaB}_6$ -совместимое вещество ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Me}^d\text{B}_2$ ) описывается диаграммами состояния эвтектического типа [1–9]. Из-

вестные тройные системы также описываются эвтектическими диаграммами состояния [10–15]. На основании этого было сделано предположение, что и системы с числом компонентов, примененных в изученных системах, более трех будут относиться к эвтектическому типу. Использование эвтектической системы дает ряд практических преимуществ. Во-первых, естественное для эвтектических систем снижение температуры спекания позволит проводить эту операцию методом свободного спекания без применения дорогостоящих импульсных методов. Во-вторых, как было установлено ранее [16], в композициях  $\text{LnB}_6\text{—Me}^d\text{B}_2$  происходит снижение работы выхода электронов. Кроме того, в эвтектических системах реализуется керамика с существенным понижением хрупкости по сравнению с однофазными [17]. Подобные эффекты связываются с возможностью минимизации размера зерен каждой из фаз при спекании многокомпонентных эвтектических композиций с исходным  $d_{\text{частиц}} < 1$  мкм и возникновением

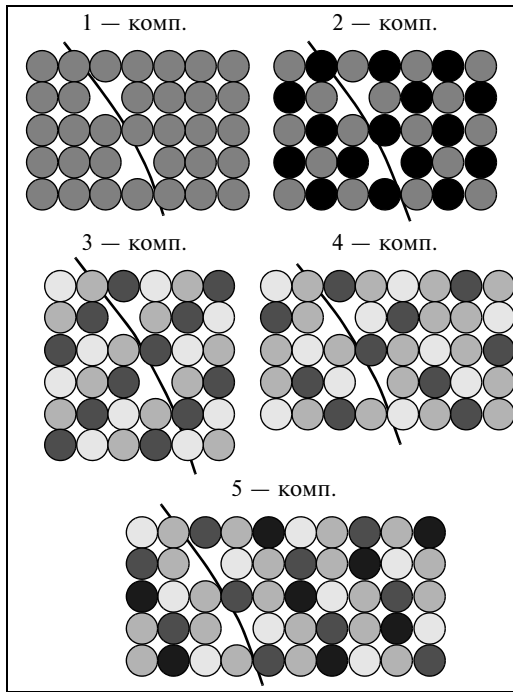


**Несмелов Д.Д.**  
ассистент

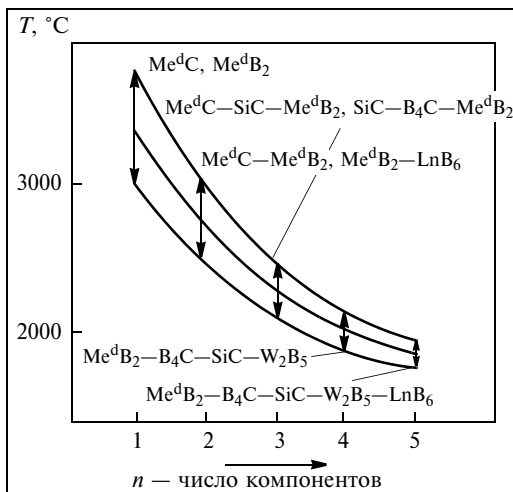


**Овсиенко А.И.**  
инженер-технолог

**Рис. 1.**  
Модели однофазного и многофазного материалов



**Рис. 2.**  
Зависимость  $T_{эвт}$  от числа компонентов в системе



структур со специфическим строением границ зерен. Эвтектический тип систем позволяет активировать массоперенос как преимущественно за счет механизма жидкофазного спекания при  $T_{сп.} \geq T_{эвт}$ , так и за счет активации межфазной диффузии в наноразмерных ансамблях частиц при их твердофазном спекании. По сравнению с однофазными материалами при этом увеличен диффузионный путь (рис. 1) между одноименными компонентами, участвующими в рекристаллизационных процессах, и на 1,5–2 порядка замедлен рост частиц при существенном снижении  $T$  появления расплава (эвтектики) (рис. 2).

Таким образом, для разработки материала в системе  $LaB_6-SiC-B_4C-TiB_2-W_2B_5$  в первую очередь было необходимо обеспечить физико-химический базис — исследовать взаимодействие между совокупностью компонентов системы. Было предпринято экспериментальное определение температуры плавления в широком диапазоне составов (табл. 1).

Изготовление опытных образцов вели по стандартной керамической технологии. Определение температуры плавления образцов (табл. 1) проводили в специальной установке в атмосфере аргона [18]. Нагрев образцов осуществляли косвенным нагревом в полем трубчатом графитовом нагревателе. Микропирометром ЛМП-014 фиксировали температуру появления капли расплава. После этого с помощью рентгенофазового анализа (РФА) оценивали возможное проявление частичной растворимости компонентов в твердом состоянии, сравнивая параметры элементарной ячейки со справочными величинами. С этой целью образцы подвергались изотермическому отжигу при минимальной температуре появления расплава в системе в течение 1 ч с последующей быстрой закалкой, что обеспечивало надежное фиксирование структурного и фазового состояний. На шлифах образцов определяли микротвердость фазовых составляющих. Эвтектические колонии демонстрировали микротвердость меньше аддитивного значения, что свидетельствует о проявлении эффекта микропластичности [17]. Таким образом, РФА, анализ микротвердости, а также металлографический анализ на микроскопе МИМ-10 подтвердили наличие всех пяти фаз, неизменность параметров их элементарных ячеек, отсутствие взаимной растворимости в твердом состоянии и химического взаимодействия между компонентами в исследованной области составов. Однако выделить как таковую пятикомпонентную эвтектику представляется затруднительным вследствие неизбежных для многокомпонентных систем локальных отклонений от необходимой степени гомогенизации, а также чрезвычайно мелкодисперсной эвтектической структуры. Металлографический анализ фиксирует лишь различные двойные и тройные эвтектики, связанные с локальными концентрационными неоднородностями при перемешивании частиц конечных размеров. Вероятно, требуется многократный переплав для достижения гомогенности состава расплава.

**Таблица 1. Составы и некоторые свойства опытных образцов в системе  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$**

№	Состав, мол %					Температура плавления $T$ , °C	Микро-твердость первично выпавших фаз, ГПа	Количество фаз
	SiC	$\text{W}_2\text{B}_5$	$\text{LaB}_6$	$\text{TiB}_2$	$\text{B}_4\text{C}$			
1	34,4	45,6	3	7	10	2100	32	5
2	30,1	39,9	6	14	10	2080		5
3	25,8	34,2	9	21	10	2200		5
4	17,2	22,8	15	35	10	2250	26,63	5
5	30,1	39,9	3	7	20	2090		5
6	25,8	34,2	6	14	20	2080	21 (27,95)*	5
7	17,2	22,8	12	28	20	2130		5
8	17,2	22,8	6	14	40	2180	34,5	5
9	8,6	11,4	21	49	10	2370		5
10	8,6	11,4	18	42	20	2190	25,1**	5
11	32,2	42,8	6	14	5	2170	48	5
12	21,5	28,5	9	21	20	2250		5
13	27,9	37,1	6	14	15	2160		5
14	25,8	34,2	3	7	30	2180		5
15	20	20	20	20	20	2110		5
16	32,7	18,7	9,4	12,6	26,6	2200		5

\* Аддитивное значение для тройной эвтектики  $\text{SiC—LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ .

\*\* Значения для фазы  $\text{LaB}_6$ .

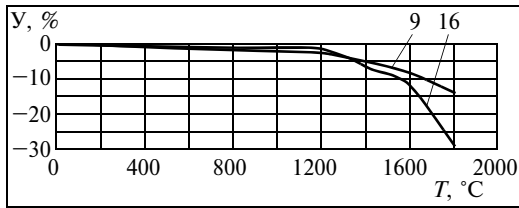
На следующем этапе работы были получены образцы для определения некоторых физико-механических характеристик. Кроме материала на основе системы  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$ , испытывали керамику, полученную в системе  $\text{LaB}_6\text{—SiC—}$

$\text{W}_2\text{B}_5$ . Образцы готовили из предварительно виброизмельченных до  $d \approx 1$  мкм порошков марки «Ч» несколькими методами: свободным спеканием одноосно отпрессованных брикетов, свободным спеканием брикетов, полученных холодным изостатическим

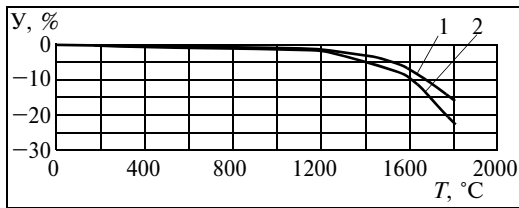
**Таблица 2. Составы и способ получения опытных образцов для испытания физико-механических свойств**

№ образца	Способ формования и спекания	Содержание компонента, мол. %				
		$\text{LaB}_6$	SiC	$\text{W}_2\text{B}_5$	$\text{TiB}_2$	$\text{B}_4\text{C}$
16	ХИП и свободное спекание	9,4	32,7	12,6	26,6	18,7
16-а	Свободное спекание	9,4	32,7	12,6	26,6	18,7
16-б	КВД	9,4	32,7	12,6	26,6	18,7
16-в	ГП	9,4	32,7	12,6	26,6	18,7
9	ХИП и свободное спекание	21	8,6	49	10	11,4
1	ХИП и свободное спекание	33	33	33	—	—
2	ХИП и свободное спекание	11	42	47	—	—
2-а	Свободное спекание	11	42	47	—	—
2-б	КВД	11	42	47	—	—
2-в	ГП	11	42	47	—	—
3	ХИП и свободное спекание	11	55	—	—	34
4	ХИП и свободное спекание	20	51	—	—	29

**Рис. 3.**  
Зависимость линейной усадки от температуры образцов пятикомпонентной системы



**Рис. 4.**  
Зависимость линейной усадки от температуры образцов тройной системы



прессованием (ХИП), а также импульсными методами — ГП и в камерах высокого давления (КВД) (табл. 2).

Ряд опытных образцов спекали в высокотемпературном dilatометре с целью определения линейной усадки и анализа процессов уплотнения в ходе спекания образца. Сравнивая кривые усадки для материалов на основе систем  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$  (рис. 3) и  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_2\text{B}_5$  (рис. 4), мы можем отметить более интенсивное уплотнение пятикомпонентного материала состава 16, которое начинается при более низких  $T$  (примерно на

**Таблица 3.** Физико-механические характеристики материала на основе системы  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$

Наименование исследуемой характеристики	Наименование составов образцов				
	16	16-а	16-б	16-в	9
	ХИП	Без ХИП	КВД	ГП	ХИП
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	5,45	5,34	5,28	5,51	8,36
Относительная плотность $\rho_{\text{от}}$ , %	97	95	94	98	94
Открытая пористость $P_{\text{отк}}$ , %	0,7	1,7	1,5	0,4	1,8
Предел прочности на изгиб при комнатной температуре $\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	420	400	—	450	350
Предел прочности на изгиб при температуре 1000 °C $\sigma_{\text{изг}1000}$ , МПа	330	310	—	350	280
Предел прочности на изгиб при температуре 1500 °C $\sigma_{\text{изг}1500}$ , МПа	170	130	—	220	120
Модуль нормальной упругости $E$ , ГПа	416	374	327	485	493
Твердость $H$ , ГПа	10,18	9,32	9,87	10,75	8,93

**Таблица 4.** Физико-механические характеристики материала на основе системы  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_2\text{B}_5$

Наименование исследуемой характеристики	Наименование составов образцов				
	1	2	2-а	2-б	2-в
	ХИП	ХИП	Без ХИП	КВД	ГП
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	7,13	9,23	8,67	9,25	9,44
Относительная плотность $\rho_{\text{от}}$ , %	94	97	93	97	98
Открытая пористость $P_{\text{отк}}$ , %	4	0,8	3	0,6	0,4
Предел прочности на изгиб при комнатной температуре $\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	385	430	400	—	460
Предел прочности на изгиб при температуре 1000 °C $\sigma_{\text{изг}1000}$ , МПа	350	335	290	—	395
Предел прочности на изгиб при температуре 1500 °C $\sigma_{\text{изг}1500}$ , МПа	150	180	160	—	200
Модуль нормальной упругости $E$ , ГПа	385	456	394	492	570
Твердость $H$ , ГПа	9,21	11,37	10,13	11,28	12,43

50°), несмотря на присутствие тугоплавкого  $TiB_2$ . Это подтверждает исходное положение об уплотняемости многокомпонентных систем за счет реализации механизма жидкофазного спекания, а также за счет активации межфазной диффузии.

На образцах определяли кажущуюся и относительную плотность, открытую пористость, модуль нормальной упругости, твердость, температурную зависимость предела прочности при изгибе в вакууме (табл. 3 и 4).

Образец эквивалентного (16) состава пятикомпонентной системы (табл. 3) демонстрирует более высокие физико-механические показатели, чем образец 9. Это объясняется тем, что эквивалентный состав по своей структуре больше соответствует модели эвтектики, чем имеющий в своем составе «избыточные»  $LaB_6$ ,  $W_2B_5$  и  $TiB_2$  образец 9. В ходе процесса спекания идет рекристаллизация этих фаз и, как следствие, — рост зерен.

ХИП предварительно отформованных образцов дает значительный прирост физико-механических показателей. Так, образец 16 (с ХИП) имеет  $\sigma_{изг}$  при комнатной температуре 420 против 400 МПа у образца 16-а (одноосное прессование) (рис. 5). При этом  $\rho_{от}$  образцов равна 97 и 95 % соответственно, а  $P_{отк}$  составляет 0,7 и 1,7 %.

Как видно из данных табл. 4, для состава 2 (эвтектического в тройной системе), имеющего лучшие физико-механические свойства, ХИП позволило увеличить  $\rho_{от}$  от 93 до 97 %, уменьшить  $P_{отк}$  от 3 до 0,8 %, увеличить  $E$  от 394 до 456 ГПа и увеличить  $\sigma_{изг}$  в интервале температур 25–1500 °C от 400–160 до 430–180 МПа (рис. 6).

Температурная зависимость  $\sigma_{изг}$  (рис. 5 и 6) примерно до 1000 °C носит линейный характер, после чего наблюдается заметное снижение  $\sigma_{изг}$  с ростом  $T$ . Наибольшую  $\sigma_{изг}$  во всем диапазоне температур имеет образец 16-б, полученный методом ГП (450–220 МПа).

Из фотографий микроструктур (рис. 7) следует, что образцы состава 2 имеют наименьший размер зерна ( $d_{cp} \approx 1-2$  мкм с наличием отдельных зерен  $LaB_6$  размером 5–7 мкм), а ХИП позволяет уменьшить общую пористость. Сравнивая структуру образцов трехкомпонентной системы со структурой образцов пятикомпонентной системы, видим, что материал на основе  $LaB_6-SiC-B_4C-W_2B_5-TiB_2$  отличается более мелким зерном и меньшим «разбросом» между  $d_{min}$  и  $d_{max}$  при аналогичных

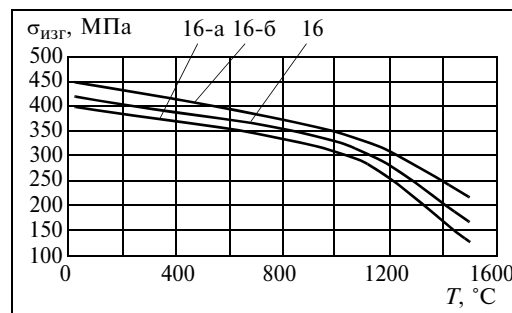


Рис. 5. Температурная зависимость  $\sigma_{изг}$  образцов пятикомпонентной системы

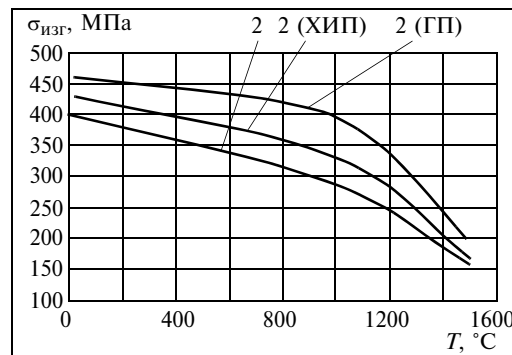


Рис. 6. Температурная зависимость  $\sigma_{изг}$  образцов тройной системы

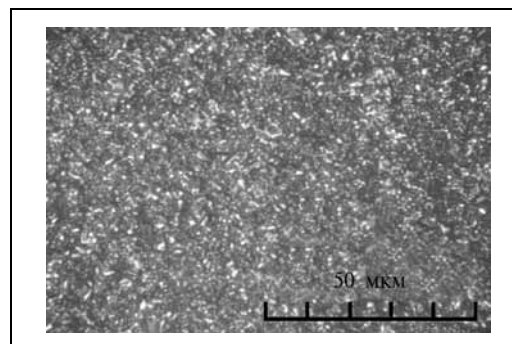


Рис. 7. Микрофотография образца 16 ( $\times 1200$ )

параметрах термообработки. Следует отметить, что рост зерен в изученных системах (особенно — для эквивалентных составов) оценивается 2–3 кратным увеличением в сравнении с исходным (от 0,3–1 мкм до 0,6–2 мкм). Спекание же однофазных брикетов в тех же условиях приводит к росту среднего размера зерна в 10–15 раз.

## Выводы

В системе  $LaB_6-SiC-B_4C-W_2B_5-TiB_2$  экспериментально установлено отсутствие химического взаимодействия компонентов и областей ограниченных твердых растворов. В эвтектических колониях при инденитировании происходит микропластическая деформация по межфазным границам, что

приводит к отклонению (снижению) твердости от аддитивной.

Усложнение состава керамик ( $n \gg 2$ ) сопровождается заметным торможением роста зерен при спекании благодаря «экранирующему» эффекту в многокомпонентной системе — замедлению роста частиц за счет увеличения диффузионного пути между одноименными компонентами, участвующими в рекристаллизационных процессах, что положительно сказывается на всех структурочувствительных параметрах материала.

Массоперенос в системе  $\text{LaB}_6\text{—SiC—W}_4\text{C—W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$  активируется преимущественно за счет механизма жидкофазного спекания при  $T_{\text{сп}} \geq T_{\text{эвт}}$ , что позволяет вести спекание при технологически достижимых температурах. Твердофазное спекание высокодисперсных композиций с  $n > 3$  также перспективно для создания керамики с регулируемой структурой.

При изучении физико-механических свойств материалов, полученных свободным спеканием, горячим прессованием и в камерах высокого давления, установлено, что наилучшими свойствами обладают горячепрессованные и свободно спеченные образцы. Характеристики образцов следующие: относительная плотность до 98 %, предел прочности при изгибе до 450 МПа, предел прочности при изгибе при 1500 °С до 220 МПа, модуль упругости до 485 ГПа, твердость по Виккерсу до 16,7 ГПа. При этом свободное спекание обеспечивает меньшие энергозатраты и большую чистоту конечного материала. Полученный уровень физико-механических характеристик позволяет использовать материалы в качестве конструкционных, функциональных (в т. ч. высокотемпературных, например элементов катодного узла).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Орданьян С.С., Юрченко О.В., Вихман С.В.* Взаимодействие в системе  $\text{SiC—LaB}_6$  // Неорганические материалы. — 2004. — Т. 40. — № 6. — С. 1—4.
2. *Орданьян С.С., Юрченко О.В., Вихман С.В.* Политермический разрез  $\text{W}_4\text{C—LaB}_6$  системы  $\text{La—W—C}$  // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. — № 2. — С. 338—340.
3. *Калипина А.А., Шамрай Ф.И.* Физико-химическое исследование разреза  $\text{SiC—W}_4\text{C}$  системы  $\text{Si—W—C}$  // Труды Института металлургии АН СССР. — 1960. — Вып. 5. — С. 151—155.
4. *Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Степаненко Е.К.* и др. Система  $\text{SiC—TiB}_2$  — ос-

нова высокотвердых износостойких материалов // Порошковая металлургия. — 1987. — № 5. — С. 32—34.

5. *Орданьян С.С., Вихман С.В., Кузнецов М.Н.* Строение политермического разреза  $\text{SiC—W}_2\text{B}_5$  системы  $\text{W—C—Si—W}$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 12. — С. 2—4.
6. *Орданьян С.С., Степаненко Е.К., Дмитриев А.И., Шемелева Я.В.* Взаимодействие в системе  $\text{W}_4\text{C—TiB}_2$  // Сверхтвердые материалы. — 1986. — № 5. — С. 27—29.
7. *Орданьян С.С., Болдин А.А., Прилуцкий Э.В.* Взаимодействие в системе  $\text{W}_4\text{C—W}_2\text{B}_5$  // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73. — № 12. — С. 2042—2044.
8. *Орданьян С.С., Болдин А.А., Вихман С.В., Прилуцкий Э.В.* Взаимодействие в системе  $\text{W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$  // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73. — № 12. — С. 2044—2046.
9. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В.* Взаимодействие в системе  $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$  // Неорганические материалы. — 2009. — Т. 45. — № 7. — С. 1—4.
10. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В.* О строении системы  $\text{SiC—W}_4\text{C—LaB}_6$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 5. — С. 2—5.
11. *Орданьян С.С., Болдин А.А.* Взаимодействие в системе  $\text{W}_4\text{C—W}_2\text{B}_5\text{—TiB}_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 3. — С. 7—10.
12. *Орданьян С.С., Удалов Ю.П., Валова Е.Е.* Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе  $\text{W}_4\text{C—SiC—TiB}_2$  // Огнеупоры. — 1995. — № 8. — С. 2.
13. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В.* Система  $\text{SiC—W}_2\text{B}_5\text{—LaB}_6$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 10. — С. 54—56.
14. *Несмелов Д.Д., Удалов Ю.П., Орданьян С.С.* О строении системы  $\text{LaB}_6\text{—W}_4\text{C—W}_2\text{B}_5$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 9. — С. 7—9.
15. *Орданьян С.С., Болдин А.А., Удалов Ю.П., Несмелов Д.Д.* О строении системы  $\text{W}_4\text{C—W}_2\text{B}_5\text{—CrB}_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 12. — С. 11—15.
16. *Костерова Н.В., Орданьян С.С., Нешпор В.С., Островский Е.К.* Термомиссионные свойства керметов эвтектического состава в системах  $\text{Me}^{\text{IV}}\text{—(C, W)}$  —  $\text{(Mo, Re, W)}$  // Порошковая металлургия. — 1980. — № 1. — С. 81—87.
17. *Орданьян С.С., Уирид В.И.* Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели — спеченные композиции // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 42—48.
18. *Орданьян С.С., Августиник А.И., Вигдергауз В.Ш.* Диаграмма состояния  $\text{ZrC—Mo}$  // Исследования в области химии силикатов и окислов: Сб. — М.-Л.: Наука, 1965. — С. 220—228.