

Письма в редакцию

УДК 666.3:539.53

**Т. А. Прихна^{1,*}, П. П. Барвицкий¹, С. Н. Дуб¹,
В. Б. Муратов², М. В. Карпец^{1,2}, В. Е. Мощиль¹,
С. С. Пономарев³, А. А. Васильев²**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина

³ЛЭИ “Proton-21”, г. Вишневое, Украина

**prikhna@mail.ru, prikhna@ukr.net*

Структура и свойства горячепрессованных материалов на основе $AlB_{12}C_2$

Представлены результаты исследования структуры и механических свойств горячепрессованных материалов на основе $AlB_{12}C_2$. Показано, что консолидированные материалы с механическими свойствами, сопоставимыми с карбидом бора, можно получить при существенно более низких (на 270–300 °С) температурах спекания. Установлено, что скорость нагрева при прессовании влияет на стехиометрию матричной фазы, имеющей структуру $AlB_{12}C_2$, а также на количество и стехиометрию примесной фазы, содержащей Al, B, O, что обуславливает разницу в механических свойствах материалов (снижение скорости нагрева приводит к незначительному снижению твердости материала и росту трещиностойкости).

Ключевые слова: карборид алюминия $AlB_{12}C_2$, горячее прессование, структура, механические свойства.

ВСТУПЛЕНИЕ

Карборид алюминия $AlB_{12}C_2$ относится к материалам типа B_4C , так как в состав структуры данного соединения, как и в состав структуры карбида бора, входят почти правильные икосаэдры, состоящие из атомов бора [1, 2]. Карбид бора – это уникальный материал, который сочетает низкую ($\rho \approx 2500 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) плотность, твердость чуть ниже, чем у алмаза ($> 9,5$ по шкале Мооса), высокую термическую стабильность и химическую инертность. Это потенциальный заменитель карбида кремния (SiC) в приложениях, где основным требованием является хорошая износостойкость, но при этом также важна малая масса. Карбид бора это материал, из которого изготавли-

© Т. А. ПРИХНА, П. П. БАРВИЦКИЙ, С. Н. ДУБ, В. Б. МУРАТОВ, М. В. КАРПЕЦ, В. Е. МОЩИЛЬ,
С. С. ПОНОМАРЕВ, А. А. ВАСИЛЬЕВ, 2017

вают бронезилеты. Но он не является “удобным” материалом, так как из него трудно получить плотные изделия сложной формы, а температура, необходимая для его уплотнения (> 2200 °C), автоматически приводит к дорогостоящему конечному продукту. Кроме этого, в случае воздействия высокоскоростных снарядов на бронезилеты из карбида бора последний претерпевает локальную аморфизацию [1, 3] и не обеспечивает надлежащей защиты, поэтому необходимо разработать альтернативные способы упрочнения данного материала с целью повышения ударопрочности.

Считается, что уплотнить карбид бора можно при более низких температурах за счет введения алюминия. Алюминий может обеспечить присутствие жидкой фазы на ранних стадиях спекания и появление при температурах спекания низкотемпературных эвтектик, кроме этого, присутствие Al в структуре карбида бора может привести к увеличению ударопрочности материала, а следовательно, и к улучшению качества бронезилетов [2]. Поскольку синтез исходных порошков додекаборидов алюминия в мире осуществляется пока только в нескольких лабораториях и в очень небольших количествах, процессы спекания и свойства материалов на основе $AlB_{12}C_2$ на данный момент практически не изучены. Несмотря на многочисленные исследования системы Al–B–C, о которых сообщается в литературе [2, 4, 5], все еще необходимо проведение большого объема исследований, направленных на выяснение природы протекающих реакций и относительной стабильности различных тернарных фаз при высоких температурах. Наиболее важным фактором при разработке высокоэффективных композиционных материалов является правильная конструкция интерфейса и упрочнение матричной фазы, а также недопущение протекания химических реакций, при температурах эксплуатации [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошка $AlB_{12}C_2$ (средний размер зерен – 50–150 нм, удельная поверхность – 21–15 м²/г), исследованный с помощью ДРОН-УМ1 и с расшифровкой рентгенограмм методом Ритвельда, представлен в табл. 1. Порошок $AlB_{12}C_2$ был синтезирован из порошкообразного додекаборида алюминия $\alpha-AlB_{12}$ с добавлением сажи С300 в вакууме при 1400 °C. Порошкообразный $\alpha-AlB_{12}$ был синтезирован из гексагонального нитрида бора с добавлением алюминия. Методом горячего прессования ($p = 30$ МПа, $T = 1950$ °C, $\tau = 0,3$ ч, при использовании двух скоростей нагрева – ~ 100 и ~ 325 град/мин), из порошкообразного $AlB_{12}C_2$ были изготовлены блоки диаметром 40 мм и толщиной 15 мм. Температура спекания была выбрана экспериментально и является минимально необходимой для полной усадки данного материала при данном давлении. Результаты исследования структуры консолидированных материалов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, а также сканирующей микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (с помощью JAMP-9500F), приведены в табл. 1 (фазовый состав исходного порошка 1 и материалов 2 и 3, полученных горячим прессованием при температуре T , давлении p , времени выдержки τ и скорости нагрева v , и их характеристики: плотность ρ , пористость Π , параметры элементарной ячейки (a , c) присутствующих фаз), а также на рисунке.

В табл. 2 приведены результаты исследования механических характеристик консолидированных материалов на основе $AlB_{12}C_2$, полученных при разных скоростях нагрева: твердость по Виккерсу H_V при разных нагрузках, трещиностойкость K_{Ic} , определенная индентированием и методом трехточеч-

ного изгиба балки с надрезом, предел прочности при изгибе $R_{изг}$ и сжатии $R_{сж}$ (нумерация образцов такая же, как и в табл. 1).

Таблица 1. Результаты исследования структуры консолидированных материалов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, сканирующей микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа

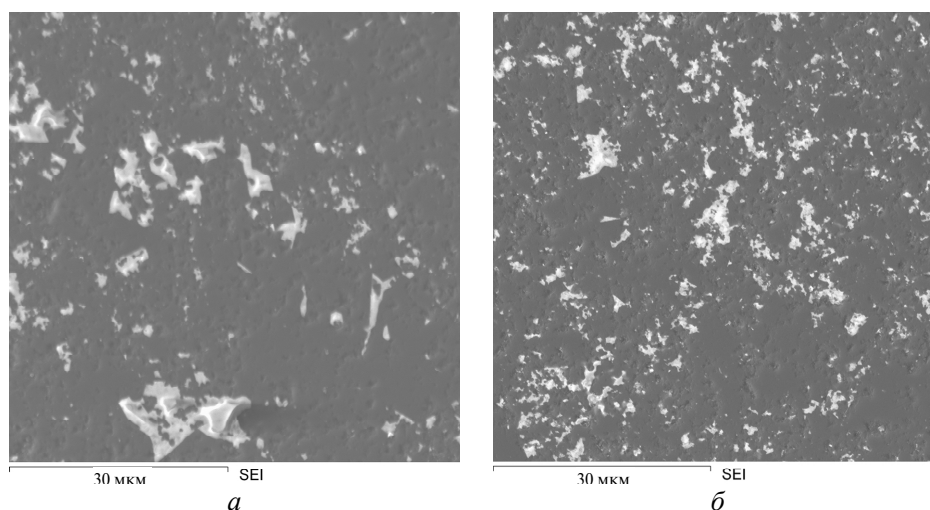
Образец	ρ , МПа	T , °С	τ , ч	ν , град/мин	Фазовый состав, % (по массе)	ρ , г/см ³	П, %	Параметры элементарной ячейки, нм	
								a	c
1				Исходный порошок	AlB ₁₂ C ₂ – 62			0,5658	1,2357
					<i>h</i> -BN – 5			0,2504	0,6645
					Al ₂ O ₃ (корунд) – 33			0,4768	1,2999
2	30	1950	0,3	325	AlB ₁₂ C ₂ – 99,7	2,57	~ 2	0,5628	1,2267
					<i>r</i> -BN – 0,3			0,2504	1,0028
3	30	1950	0,3	100	AlB ₁₂ C ₂ – 93	2,59	~ 3	0,5644	1,2267
					<i>h</i> -BN – 2			0,2504;	0,6726
					γ -Al ₂ O ₃ – 5			0,5689;	0,7902

Таблица 2. Механические свойства консолидированных материалов на основе AlB₁₂C₂

Образец	H_V , ГПа, под нагрузкой P , Н		K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}		$R_{изг}$, МПа	$R_{сж}$, МПа
	4,9	49	$P = 49$ Н	трехточечный изгиб		
2	–	27,9±0,5	3,4±0,9	3,36±0,9	311	1461
3	–	25,3±0,7	4,2±1,3	6,5±0,4	289	379

Неожиданным оказалось различие механических свойств и составов образцов, спеченных из одинакового исходного порошка при использовании тех же параметров спекания, но разной скорости ν нагрева (см. табл. 1, 2, образцы 2 и 3). Изучение их структуры с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и микрозондового анализа (рисунок) позволило выявить следующие отличия. Примерный состав матричной фазы материала, который нагревался быстрее ($\nu = 325$ град/мин), был Al_{0,15}B₁₁C₂ (образец 2), в то время как примерный состав матричной фазы материала, который нагревали медленнее ($\nu = 100$ град/мин), – Al_{0,09}B_{8,6}C₂ (образец 3). В обеих матричных фазах был дефицит Al и B по сравнению со стехиометрией AlB₁₂C₂, но в матрице второго материала этот дефицит был выше. При исследовании методами SEM в обоих материалах были обнаружены включения (светлые области на рисунке) фазы, содержащей Al, O и B, с примерным стехиометрическим составом Al₂O_{3,5}B_{1,1} в образце 2 и Al₂O_{3,5}B_{1,9}N_{0,3} в образце 3 (следует отметить, что исследуемые области были достаточно велики, чтобы быть уверенным в том, что электроны отражались и рассеивались именно от изучаемых включений, т. е. что микрозонд не захватывал при этом матричную фазу). На дифрактограмме образца 3 (см. табл. 1) было обнаружено присутствие фазы Al₂O₃ в небольшом количестве, а в образце 2 – она не обнаружена, что, веро-

ятно, можно объяснить меньшим содержанием данной фазы, наличием большого количеством рефлексов на дифрактограмме $AlB_{12}C_2$ (ввиду сложности строения элементарной ячейки), которые могут накладываться на рефлексы Al_2O_3 , а также дисперсным распределением включений в структуре материала. С большой степенью вероятности можно утверждать, что в обоих материалах присутствует примесная фаза со структурой Al_2O_3 , в которую также входит и бор. Сравнение изображений структур (см. рисунок) и результатов количественного SEM-микрoанализа позволяет утверждать, что при снижении скорости нагрева, т. е. с увеличением продолжительности спекания, увеличивается количество бора в составе примесной фазы, имеющей структуру Al_2O_3 , ее включения становятся более мелкодисперсными и равномернее распределяются по объему материала, кроме этого, в матричной фазе снижается количество алюминия и бора. Это, с большой степенью вероятности, может быть причиной различия механических свойств этих материалов (см. табл. 2), т. е. снижение скорости нагрева приводит к некоторому снижению твердости и росту трещиностойкости.



Структуры образцов, консолидированных методом горячего прессования при температуре 1950 °С, давлении 30 МПа со скоростью нагрева 325 град/мин (*а*) (примерный усредненный состав матричной темной фазы $Al_{0,15}B_{11}C_2$ и светлых включений $Al_2O_{3,5}B_{1,1}$) и 100 град/мин (*б*) (примерный усредненный состав матричной темной фазы $Al_{0,09}B_{8,6}C_2$ и светлых включений $Al_2O_{3,5}B_{1,9}$); усредненный состав фаз определяли как среднее арифметическое результатов количественного микрoзондового анализа в шести аналогичных точках.

ВЫВОДЫ

Результаты исследований структуры методами рентгеновского фазового и структурного анализов, растровой электронной микроскопии, а также механических свойств горячепрессованных (при 30 МПа, 1950 °С) материалов на основе $AlB_{12}C_2$ показали, что скорость нагрева при прессовании влияет на стехиометрию матричной фазы, имеющей структуру $AlB_{12}C_2$, а также на количество и стехиометрию примесной фазы, содержащей Al, O и B, что обуславливает разницу в механических свойствах материалов. Из результатов микрoзондового анализа следует, что состав матричной фазы со структурой $AlB_{12}C_2$ в случае быстрого (325 град/мин) нагрева имеет примерную стехиометрию $Al_{0,15}B_{11}C_2$, а в случае медленного (100 град/мин) – $Al_{0,09}B_{8,6}C_2$. При-

мерный состав примесной фазы, которая присутствует в матричной фазе в виде включений, в случае быстрого нагрева – $\text{Al}_2\text{O}_{3,5}\text{B}_{1,1}$, а при медленном – $\text{Al}_2\text{O}_{3,5}\text{B}_{1,9}$. При более длительном спекании увеличивалось количество примесной фазы, имеющей, вероятно, структуру Al_2O_3 , а также существенно увеличивалось количество растворенного в ней бора, ее включения уменьшались в размерах и более равномерно распределялись в материале, при этом несколько снижалась твердость по Виккерсу (с $27,9 \pm 0,5$ до $25,3 \pm 0,7$ ГПа при нагрузке 49 Н), но росла трещиностойкость (с $3,4 \pm 0,9$ до $4,2 \pm 1,3$ МПа·м^{0,5}), определенная интентированием при 49 Н.

Работа выполнена в рамках проекта NATO Science for Peace SPS 985070 “New Shock-Resisting Ceramics: Computer Modelling, Fabrication, Testing”.

Представлено результати дослідження структури і механічних властивостей гарячепресованих матеріалів на основі $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$. Показано, що консолідовані матеріали з механічними властивостями, аналогічними карбиду бору, можна отримати при істотно нижчих (на 270–300 °С) температурах спікання. Встановлено, що швидкість нагріву при пресуванні впливає на стехіометрію матричної фази, що має структуру $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, а також на кількість і стехіометрію домішкової фази, що містить Al, B, O, і це обумовлює різницю в механічних властивостях матеріалів (зниження швидкості нагріву веде до незначного зниження твердості і зростання тріщиностійкості).

Ключові слова: карборид алюмінію $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, гаряче пресування, структура, механічні властивості.

The results of the study of structure and mechanical properties of hot-pressed materials based on $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ are presented. It is shown that consolidated materials with mechanical properties comparable to boron carbide can be obtained at substantially lower (for 270–300 °C) sintering temperatures. It is established that the heating rate during pressing affects the stoichiometry of the matrix phase having the structure $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, as well as the amount and stoichiometry of the impurity phase containing Al, B, O, which causes a difference in the mechanical properties of the materials (a decrease in the heating rate leads to an insignificant decrease in the hardness of the material and increase of fracture toughness).

Keywords: carboride $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ aluminum, hot pressing, structure, mechanical properties.

1. Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**. – P. 3605–3628.
2. Koroglu A., Thompson D. P. In vacuo production of $\alpha\text{-AlB}_{12}$, $\text{C}_4\text{AlB}_{24}$, $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ and $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ powders // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – **32**. – P. 3501–3507.
3. Chen M., McCaulay J. W., Hemker K. J. Shock-induced local amorphization in boron carbide // Science. – 2003. – **299**. – P. 1563–6.
4. Whittaker M. L. Synthesis, characterization and energetic performance of metal boride compounds for insensitive energetic materials: Thesis for the degree of Master of Science. – The faculty of the University of Utah Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, 2012.
5. Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. – К.: Наук. думка, 1990. – 192 с.

Поступило 05.04.17