

УДК 666.3-492.2, 666.7:539.8

**Г. Я. Акимов<sup>1</sup>, Т. А. Соловьева<sup>2,\*</sup>, П. И. Лобода<sup>2</sup>,  
С. Ю. Прилипко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина  
НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины  
“Киевский политехнический институт им. И. Сикорского”,  
г. Киев, Украина

\**tayzsolov@gmail.com*

**Механическая активация кристаллизации  
аморфного бора и синтеза  $Al_3Ti$   
при холодном изостатическом прессовании  
порошка состава  $B-Al-(LaB_6-TiB_2)$**

*Порошковую шихту, состоящую из частиц аморфного бора, а также кристаллических алюминия и композиционного материала  $LaB_6-TiB_2$  подвергали холодному изостатическому прессованию под давлением до 0,6 ГПа с последующим нагревом спрессованных порошков до температуры 1000 °С. Обнаружено, что практически весь аморфный бор, входивший в шихту, перешел в кристаллическое состояние, а также зарегистрирован синтез  $Al_3Ti$ , в то время как обычно кристаллизация аморфного бора происходит при температуре 1500 °С.*

**Ключевые слова:** бориды, аморфное состояние, давление, механическая активация, кристаллизация, синтез.

**ВВЕДЕНИЕ**

Композиты, полученные кристаллизацией расплавов эвтектических сплавов квазибинарных систем из тугоплавких соединений, представляют собой уникальный класс материалов, в которых обычно один из компонентов композиции имеет волоконный или пластинчатый тип структуры. Поликристаллы, полученные направленной кристаллизацией эвтектических сплавов борид-боридных систем, демонстрируют высокие механические свойства, такие как твердость  $> 35$  ГПа, вязкость разрушения  $> 25$  МПа·м<sup>1/2</sup> и прочность  $> 1500$  МПа [1]. За счет армирования керамической матрицы керамическими волокнами прочностные свойства этих материалов достигли уровня механической прочности металлических. При этом твердость керамических материалов в десятки раз превышает твердость металлических инструментальных и в 3–4 раза твердость наиболее распространенных металлокерамических материалов типа твердых сплавов. В настоящее время ведутся достаточно интенсивные исследования по созданию новых композиционных материалов из порошков сверхтвердых высокопрочных керамических армированных материалов [2]. В то же время хорошо известно, что компактирование порошков перед спеканием в заготовки изделий с использованием холодного изостатического прессования (ХИП), как никакой другой метод, обеспе-

чивает высокий уровень всех эксплуатационных свойств керамики [3]. Для отработки оптимального режима ХИП прежде всего необходимо изучить влияние давления ХИП на физические свойства порошка, в состав которого входят частицы из армированного керамического материала. Ранее [4–7] сообщали о сильном влиянии давления ХИП на физические свойства различных порошков. Так, было установлено, что ХИП порошка частично стабилизированного диоксида циркония инициирует в нем фазовый переход из тетрагональной в моноклинную фазу [4]. ХИП порошка оксида алюминия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снижает температуру превращения  $\alpha$ -фазы в  $\theta$ -фазу на 70 °С [5]. Обработка ХИП порошковых гидридообразующих интерметаллидов LaNi<sub>5</sub> и LaNi<sub>2,5</sub>Co<sub>2,4</sub>Al<sub>0,1</sub> повышает их остаточную проводимость [6]. С помощью многократного ХИП с промежуточными термообработками удалось существенно снизить температуру синтеза порошка манганита (La<sub>0,67</sub>Sr<sub>0,33</sub>)<sub>1-x</sub>Mn<sub>1+x</sub>O<sub>3±Δ</sub> и благодаря этому получить порошок с размером частиц 5–7 нм [7].

Целью исследования является изучение влияния ХИП с последующей термообработкой при 1000 °С на фазовый состав порошка, состоящего из частиц аморфного бора, а также кристаллических алюминия и композиционного материала LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub>.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Частицы LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> изготавливали с использованием порошков гексаборида лантана (LaB<sub>6</sub>) и диборида титана (TiB<sub>2</sub>) чистотой 98 % в соотношении\* 89 % LaB<sub>6</sub> и 11 % TiB<sub>2</sub>. После механического смешивания и одноосного прессования заготовок диаметром 30 мм и высотой 35 мм их спекали в вакуумной печи при температуре 1600 °С в течение 0,5 ч. После этого материал расплывался на промышленной плазменной установке [8]. Скорость охлаждения составляла 10<sup>5</sup> град/с. В результате получали порошок со средним размером частиц 300 мкм (рис. 1) и внутренней структурой, состоящей из тонких волокон диборида титана (темная фаза) в матрице гексаборида лантана (светлая фаза) [9].

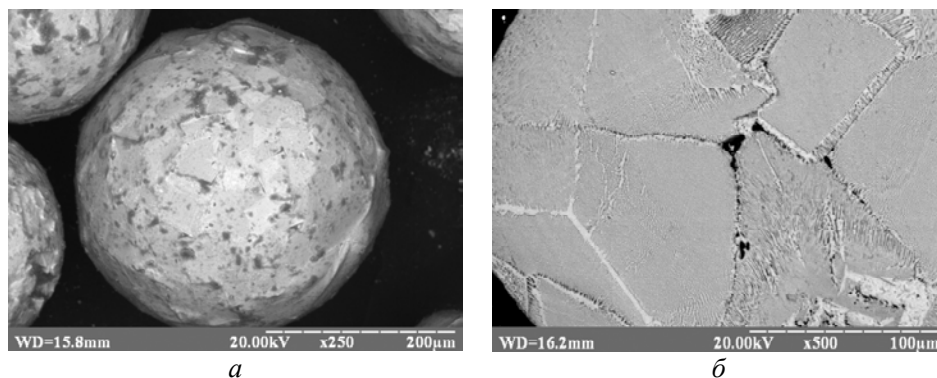


Рис. 1. Микроснимки порошка LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub>: общий вид частицы (а), микроструктура в плоскости поперечного сечения частицы (б).

Частицы композита были двух типов: первый – частицы композита в исходном состоянии, второй – частицы композита были протравлены с целью удаления с поверхности матрицы из LaB<sub>6</sub>. Авторы использовали протравли-

\* Здесь и далее состав приведен в % (по массе).

вание, поскольку ранее было обнаружено [10], что при ХИП протравленной аналогичной порошковой системы алюминий более плотно прилегает к поверхности частиц, а также это позволяет обнажить волокна  $\text{TiB}_2$  (рис. 2, 3).

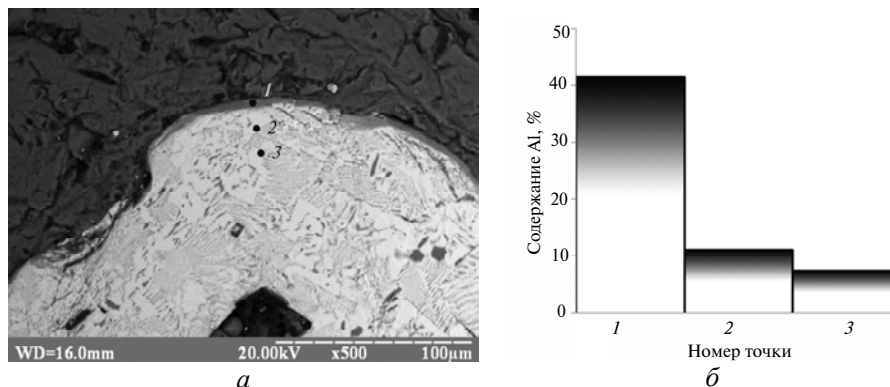


Рис. 2. Микроснимки приповерхностной области частицы порошка  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (а) и результаты микрорентгеноспектрального анализа, которые демонстрируют распределение алюминия в частице борида (б).

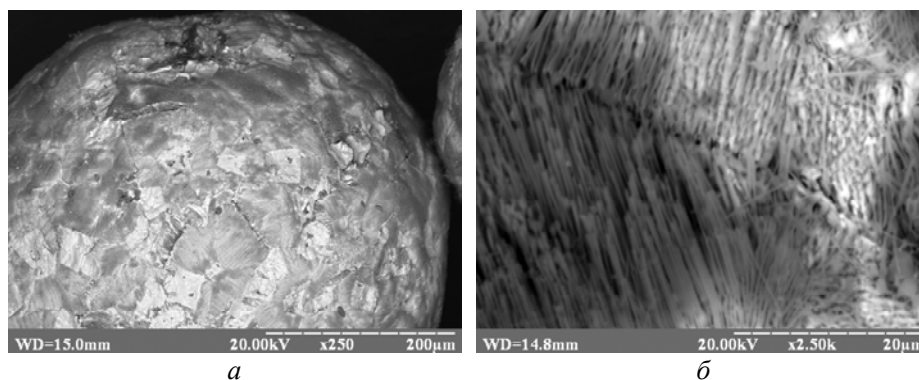


Рис. 3. Микроснимки частицы протравленного порошка  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ : общий вид (а) и поверхность (б) частицы.

Следующими компонентами смеси были аморфный бор марки Б99А (ТУ. 6.02.585–75) (рис. 4, а) и алюминий в виде алюминиевой пудры (Al – 99,5 %, Fe – 0,46 %, Zn – 0,04 %) (рис. 4, б).

Компоненты порошка (в соотношении 90 % ( $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ), 3 % В и 7 % Al) механически тщательно смешивали и одноосно прессовали под давлением 0,4 ГПа в таблетки диаметром 10 мм и высотой 4 мм. Таким способом было изготовлено две серии таблеток: первая – с протравленными частицами  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  (серия 1), а вторая – с частицами  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  в исходном состоянии (серия 2). Каждая серия была разделена на две части. Образцы одной части из каждой серии помещали в латексные оболочки, которые вакуумировали, герметизировали и подвергали ХИП под давлением 0,6 ГПа, получаемом на установке высокого давления мультипликационного действия путем сжатия трансформаторного масла в специальном контейнере. После этого образцы, спрессованные одноосно и прошедшие ХИП, термообработывали при температуре 1000 °С в вакуумной лабораторной печи.

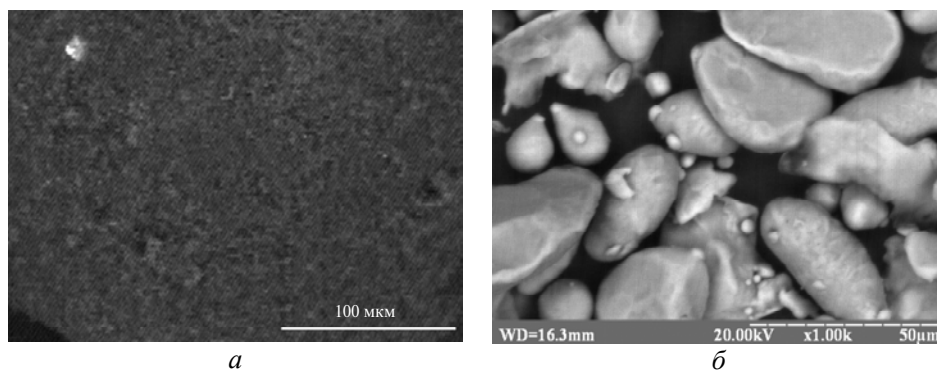


Рис. 4. Микроснимки порошка аморфного бора (а) и алюминиевой пудры (б).

Были проведены следующие исследования: методом гидростатического взвешивания образца в парафине измеряли плотность, фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Ultima IV в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с фокусированием по Бреггу-Брентано. В качестве монохроматора использовали изогнутый монокристалл графита, установленный на дифрагированном пучке. Съемку проводили в угловом интервале  $2\theta = 10\text{--}120^\circ$  с шагом сканирования  $0,04^\circ$ , время экспозиции в точке было 2 с. Результаты этих измерений обрабатывали с использованием программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих Powder Cell 2.4. Исследование структуры проводили на сканирующем микроскопе РЕМ-106И.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерение плотности образцов продемонстрировало следующее: после одноосного прессования порошков серии 1 и 2 они имели практически одинаковые плотности, равные  $3,22$  и  $3,20 \text{ г/см}^3$  соответственно. После ХИП плотность компактов выросла: плотности образцов серий 1 и 2 стали равными  $3,72$  и  $3,40 \text{ г/см}^3$  соответственно. На рис. 5 показаны микроснимки образцов после ХИП, на рис. 6 – после ХИП и термообработки при  $1000^\circ\text{C}$ .

Видно, что в образцах серии 2 наблюдаются единичные акты разрушения частиц  $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ . В то же время, в образцах серии 1 происходит массовое растрескивание и разрушение частиц  $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ . Очевидно, что это явление обусловлено более высокой плотностью образцов серии 1. На микроснимках после ХИП и термообработки (см. рис. 6) видно, что нагрев до  $1000^\circ\text{C}$

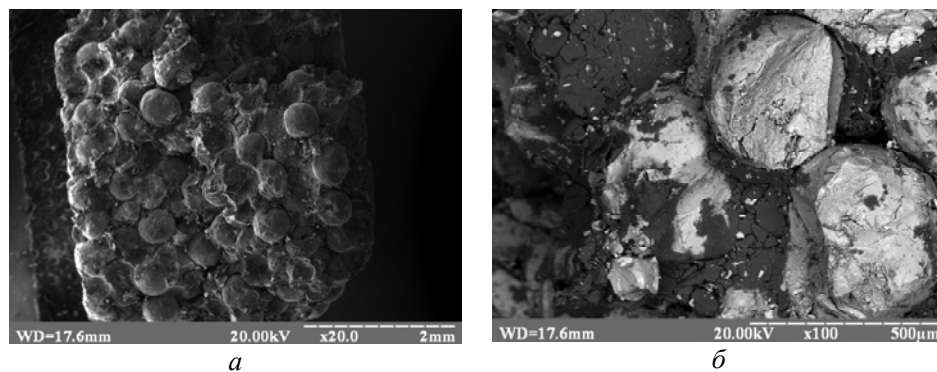


Рис. 5. Микроснимки образцов  $\text{B-Al-(LaV}_6\text{-TiV}_2)$  серии 2 (а, б) и 1 (в, з) после ХИП (темная фаза – алюминий и бор) при различном увеличении.

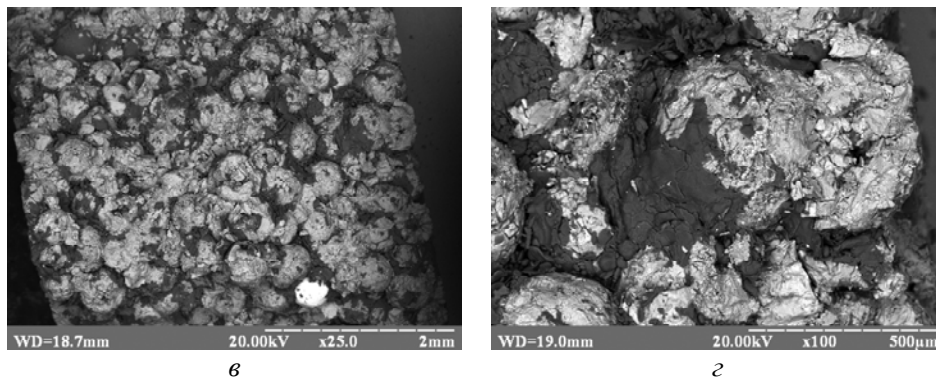


Рис. 5. (Продолжение).

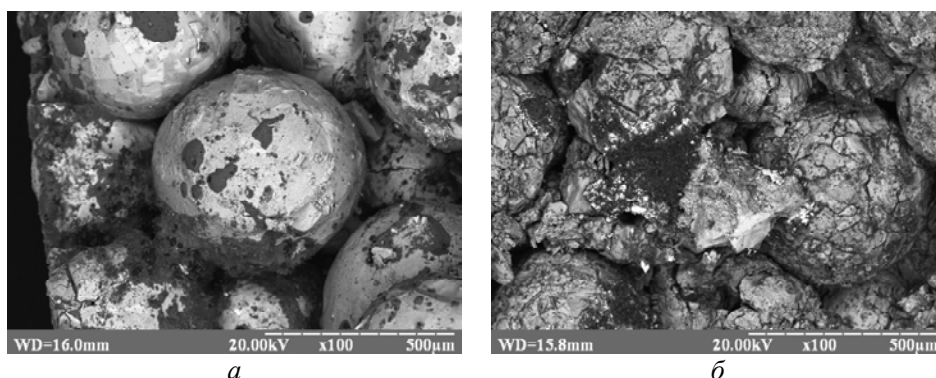


Рис. 6. Микроснимки образцов В–Al–(LaV<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub>) серии 2 (а) и 1 (б) после ХИП и последующей термообработки при 1000 °С.

практически не изменил состояние частиц LaV<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub>, но смесь алюминия и бора (темные образования), которая находилась между частицами LaV<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub>, исчезла. Эта смесь осталась на поверхности и в трещинах образцов серии 1 и только на поверхности образцов серии 2. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) приведены в таблице. Следует обратить внимание на два факта: первый – все образцы-таблетки после термообработки распались на мелкие фрагменты, т. е. спекания не произошло; второй – данные РФА относятся к поверхности и приповерхностному слою частиц LaV<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub>. Этот вывод основан на результатах следующего эксперимента. Был сделан шлиф частиц после термообработки и проведен РФА, который показал, что внутри частиц отсутствуют фазовые изменения (см. таблицу). Видно, что термообработка после ХИП образцов привела к следующим результатам. Во-первых, возможно, внутри трещин частиц LaV<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub> серии 1 произошла кристаллизация аморфного бора и появился так называемый тетрагональный бор (B<sub>t</sub>) и, во-вторых, на поверхности образцов серии 2 произошел синтез тетрагонального Al<sub>3</sub>Ti<sub>t</sub>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

То, что при ХИП под давлением 0,6 ГПа образцы серии 1 растрескивались и разрушались, а с образцами серии 2 этого практически не происходило (см. рис. 5), можно объяснить следующим образом. Поскольку разрушение, как правило, начинается с какого-нибудь концентратора напряжения на поверхности, то можно сделать вывод, что после распыления таких концентраторов

было очень мало. Когда же поверхность была удалена и при этом волокна  $\text{TiB}_2$  остались выходящими практически перпендикулярно к поверхности (см. рис. 3, а), возникли концентраторы напряжения. Известно, что сплавлением с алюминием можно получить из аморфного бора кристаллическое вещество, называвшееся ранее тетрагональным бором [11]; температура его кристаллизации – 1400–1500 °С [12]. Также известно, что изостатическое сжатие аморфного бора под давлением 11 ГПа может привести к кристаллизации аморфного бора, которая сопровождается повышением плотности [13] (плотность аморфного бора равна 1,73 г/см<sup>3</sup>, а кристаллического – 2,3 г/см<sup>3</sup>). Наблюдаемое снижение температуры кристаллизации, вероятно, связано с тем, что при ХИП возникли зародыши кристаллической фазы. Возможно, это происходило следующим образом. Механическое смешивание бора и алюминия во время ХИП могло сопровождаться проникновением алюминия в рыхлый аморфный бор аналогично тому, как это наблюдали в [10] (см. рис. 2). Кроме того, судя по микроснимкам (рис. 7), эти зародыши, скорее всего, были локализованы в трещинах частиц  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  серии 1 и, возможно, оставались в слабо сжатом состоянии.

### Результаты рентгенофазового анализа

Фаза	Состав, % (по массе)					
	Серия 1			Серия 2		
	ОС, БТ	ОС, 1000 °С,	ХИП, 1000 °С	ОС, БТ	ОС, 1000 °С	ХИП, 1000 °С
$\text{LaB}_6$	6,01	80,00	76,29	5,54	73,27	73,10
$\text{TiB}_2$	4,06	10,00	7,13	6,70	8,41	7,31
Al	89,93	10,00	13,69	87,75	18,32	11,70
$\text{Al}_3\text{Ti}_t$	–	–	–	–	–	7,89
$\text{B}_t$	–	–	2,88	–	–	–

Примечание. ОС – одноосно спрессованный, БТ – без термообработки,  $\text{Al}_3\text{Ti}_t$  – сплав с тетрагональной решеткой,  $\text{B}_t$  – тетрагональный бор.

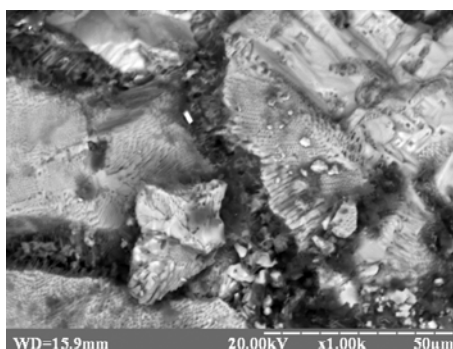


Рис. 7. Микроснимок трещины на поверхности частицы  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , заполненной кристаллическим бором в образце серии 1 после термообработки при 1000 °С.

Синтез интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ti}$  в обычных условиях происходит при 1500 °С [14]. Очевидно, что наблюдаемое в этой работе снижение температуры синтеза также обусловлено проникновением алюминия в сжатый поверхностный слой  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  серии 2. Прижатые друг к другу и продеформированные в процессе ХИП волокна  $\text{TiB}_2$  и частицы алюминия при нагреве образовали

интерметаллид уже при 1000 °С. Снижение содержания алюминия после термообработки связано с тем, что он частично удаляется из образцов, так как его температура плавления равна 660 °С.

## ВЫВОДЫ

При квазиизостатическом сжатии под давлением 0,6 ГПа с последующей термообработкой при температуре 1000 °С порошковой системы, состоящей из 3 % В–7 % Al–90 % (LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub>), механическая активация, прежде всего, инициирует кристаллизацию аморфного бора, которая по определению происходит в присутствии алюминия, и синтез интерметаллида Al<sub>3</sub>Ni. Такое предположение основано на том, что алюминий, во-первых, обладает высокой химической активностью и, во-вторых, является наиболее пластичным материалом в исследуемой композиции, а также на ранее установленном факте проникновения алюминия в поверхностный слой LaB<sub>6</sub> частиц LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub>.

Кроме того, следует отметить, что наблюдаемая механическая активация при ХИП кристаллизации аморфного бора и синтеза Al<sub>3</sub>Ti может быть использована для интенсификации процессов сплавообразования и синтеза тугоплавких соединений как отдельных упрочняющих фаз в композиционных материалах с металлической, керамической и полимерной матрицами. По сути, открывается возможность создания нового класса сверхтвердых, сверхпрочных материалов полифункционального применения.

*Порошкову шихту, що складається з частинок аморфного бору, а також кристалічних алюмінію і композиційного матеріалу LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub> піддавали холодному ізостатичному пресуванню під тиском до 0,6 ГПа з подальшим нагріванням спресованих порошків до 1000 °С. Виявлено, що практично весь аморфний бор, який входив до шихти, перейшов в кристалічний стан, а також було зареєстровано синтез Al<sub>3</sub>Ti, у той час як кристалізація аморфного бору зазвичай відбувається при температурі 1500 °С.*

**Ключові слова:** бориди, аморфний стан, тиск, механічна активація, кристалізація, синтез.

*The powder blend consisting of amorphous particles B, crystalline Al and composite material LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub> have subjected to cold isostatic pressing to a pressure of 0,6 GPa, and then have heated the pressed powders to 1000 °C. It is found that in almost all amorphous B in the blend had transferred to the crystalline state, as well as registered Al<sub>3</sub>Ti synthesis, while crystallization of the amorphous boron is typically happen at a temperature 1500 °C.*

**Keywords:** borides, amorphous state, pressure, mechanical activation, crystallization, synthesis.

1. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T. et al. Dense and tough (B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub>)–B<sub>4</sub>C “composite within a composite” by spark plasma sintering // Scripta Materialia. – 2014. – N 71. – P. 17–20.
2. Low I. M., Sakka Y., Hu C. F. MAX phases and ultra high temperature ceramics for extreme environments. – Hershey: IGI Global, 2013. – 679 p.
3. Акимов Г. Я. Холодное изостатическое прессование как способ получения керамических изделий с высоким уровнем физико-механических свойств // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 8. – С. 21–26.
4. Акимов Г. Я. Тимченко В. М., Горелик И. В. Особенности фазовых превращений в мелкодисперсном диоксиде циркония, деформированном высоким гидростатическим давлением // Физика твердого тела. – 1994. – 36, № 12. – С. 3582–3586.
5. Акимов Г. Я., Сторож В. В., Горелик И. В. и др. Полиморфные превращения в оксиде алюминия // Журнал технической физики. – 1994. – 64, № 11. – С. 172–174.

6. Прохоров И. Ю., Щербакова Л. Г., Акимов Г. Я. и др. Активация порошковых гидрид образующих интерметаллидов высокими давлениями // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – **21**, № 3. – С. 72–79.
7. Пат. 94832 Украина, МПК C04B 35/50, C04B 35/626, C04B 35/622. Способ получения нанокристаллических материалов на основе манганитов лантана / С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов. – Заявл. 01.02.2010; Опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.
8. Пат. 99564 Украина, МПК C01B 35/00, C04B 35/50, B22F 9/00, B22F 9/10. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення / П. І. Лобода, Ю. І. Богомол, О. І. Білий та ін. – Заявл. 30.12.2014; Опубл. 10.06.2015, Бюл. 11.
9. Loboda P. I., Soloviova, T. O., Bogomol Y. I. et al. Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> system // J. Superhard Mater. – 2015. – N 6. – P. 43–52.
10. Акимов Г. Я., Соловьева Т. А., Лобода П. И. и др. Влияние ХИП на формирование свойств эвтектических композиционных порошков LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 4/5. – С. 11–14.
11. Реми Г. Курс неорганической химии: В 2 т. – М.: Мир, 1966. – Т. 2. – 838 с.
12. Machaladze T., Samkharadze M., Kakhidze N. et al. Crystallization of amorphous boron by the calorimetric method // Open J. Inorganic Chem. – 2014. – N 4. – P. 18–20.
13. Kurakevycha O., Godca Y. Le, Hammoudac T. et al. Comparison of solid state crystallization of boron polymorphs at ambient and high pressures // High Pressure Res. – 2012. – **32**, N 1. – P. 30–38.
14. Долматов А. В., Ситникова О. А. Синтез интерметаллидов на основе Ti и Al алюминотермическим способом в условиях дополнительного нагрева // XIV Междунар. науч.-техн. Уральская школа-семинар металлословов – молодых ученых, Екатеринбург, 11–15 нояб. 2013 г. – Екатеринбург, 2013. – С. 122–123.

Поступила 03.08.16