

Получение, структура, свойства

УДК 666.3:539.53:

Т. А. Прихна^{1,*}, П. П. Барвицкий¹, М. В. Карпец²,
В. Б. Муратов², В. Б. Свердун¹, Р. Хабер³,
В. В. Каргузов², В. Е. Мощиль¹, С. Н. Дуб¹, М. Г. Лошак¹,
Л. И. Александрова¹, В. В. Ковыляев⁴, В. В. Гарбуз²,
А. А. Марченко¹

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

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

³Рутгерский университет, г. Нью-Брансуик, США

⁴“ПРОТОН-21” (ЛЭИ), Научно-исследовательская лаборатория
электродинамических исследований, г. Вишневое, Украина

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

Структура и свойства сверхтвердых материалов на основе додекаборида алюминия α -AlB₁₂

Исследована структура и механические свойства материалов на основе α -AlB₁₂ (50–150 нм, удельная поверхность – 21–15 м²/г) без добавок, с добавками С и TiC, спеченных в условиях высоких (2 ГПа) давлений и методом горячего прессования (30 МПа) в контакте с гексагональным BN. Получены легкие материалы с высокими значениями твердости, трещиностойкости, пределами прочности при изгибе и сжатии. Добавление 17 % (по массе) С к α -AlB₁₂ и спекание при 30 МПа позволило достичь трещиностойкости K_{Ic} (49 Н) = 5,9±1,4 МПа·м^{0,5}, твердости H_V (49 Н) = 23,6±2,8 ГПа, прочности при изгибе R_{bm} = 310 МПа и сжатии R_{cs} = 423 МПа, а удельный вес составлял γ = 2,7 г/см³. Добавление 20 % (по массе) TiC к α -AlB₁₂ и спекание при 30 МПа привело к образованию AlB₁₂C₂ и TiB₂, росту твердости H_V (49 Н) = 28,9±1,9 ГПа, R_{bm} = 633 МПа, R_{cs} = 640 МПа и к некоторому росту γ = 3,2 г/см³, при этом K_{Ic} (49 Н) = 5,2±1,5 МПа·м^{0,5}.

Ключевые слова: додекаборид алюминия α -AlB₁₂, композиционные материалы, горячее прессование, высокие давления, структура, механические свойства.

© Т. А. ПРИХНА, П. П. БАРВИЦКИЙ, М. В. КАРПЕЦ, В. Б. МУРАТОВ, В. Б. СВЕРДУН, Р. ХАБЕР, В. В. КАРГУЗОВ,
В. Е. МОЩИЛЬ, С. Н. ДУБ, М. Г. ЛОШАК, Л. И. АЛЕКСАНДРОВА, В. В. КОВЫЛЯЕВ, В. В. ГАРБУЗ, А. А. МАРЧЕНКО, 2017

ВСТУПЛЕНИЕ

Интерес к высшим боридам алюминия, в частности к додекаборидам алюминия, появился давно [1–10], но они пока не нашли широкого применения в промышленности, так как промышленные и полупромышленные технологии получения порошков данных соединений до сих пор не разработаны. Приобрести исходные порошки додекаборидов алюминия в настоящее время невозможно, поскольку их синтезируют в небольших количествах в лабораторных условиях [11, 12]. В связи с этим и процессы консолидации боридов алюминия, а также свойства поликристаллических материалов все еще остаются малоизученными и в современной литературе сведения об их исследовании практически отсутствуют.

В [13] получили нанокompозиты $Al/B_4C-AlB_{12}-Al_2O_3$ из смесей $Al-B_2O_3-C$ спеканием при низких (560 °C) температурах, которые, однако, обладали относительно невысокими значениями предела прочности при сжатии (313 МПа) и твердости по Бринеллю (88 ВНН, что несколько выше, чем для мягкой латуни, и ниже, чем для малоуглеродистой стали).

Высшие бориды алюминия изучали с точки зрения возможности использования в качестве топлива [2] и взрывчатых веществ, как добавки к консолидированным материалам на основе карбида бора и как абразивы [1, 8]. Довольно детально были исследованы фундаментальные свойства высших боридов алюминия, используя монокристаллические образцы, синтезированные раствором-расплавным методом в алюминии [1, 3–10].

Известно, что структура додекаборидов алюминия подобна карбиду бора, так как в ее состав входят почти правильные икосаэдры, состоящие из атомов бора, однако до сих пор расшифрованы не все кристаллические структуры известных модификаций додекаборидов алюминия. Точно так же остаются неясными моменты и, казалось бы, во всесторонне изученной структуре карбида бора. Элементарные структурные единицы карбида бора – это 12-атомные икосаэдры, расположенные в вершинах ромбической решетки с тетрагональной симметрией (пространственная группа $R3m$), и трехатомные линейные цепочки, соединяющие икосаэдры вдоль (111) осей ромба [14]. Структура карбида бора может также быть описана с точки зрения гексагональной решетки и на основании непримитивной элементарной ячейки, в таком случае ось [0001] гексагональной ячейки соответствует [111] направлению ромба.

Однако до сих пор точное положение атомов углерода и бора в элементарной ячейке карбида бора дискутируется. Это вызвано подобием как электронного, так и ядерного рассеяния изотопов бора и углерода (изотопов ^{11}B и ^{12}C), что делает невозможным определение положения атомов известными методами. Поэтому обычно предлагают две стехиометрии – B_4C или $B_{12}C_3$, в конфигурации (B_{12}) ССС и $B_{13}C_2$ (или $B_{6,5}C$) в конфигурации (B_{12}) СВС, т. е. когда один центральный атом углеродной цепочки замещен на бор. Также известно о синтезе карбида бора, структура которого отлична от симметрии $R3m$ – это моноклинная модификация со стехиометрией $B_{13}C_{2,17}$ [14]. Отсутствие расшифровки структуры некоторых высших боридов алюминия и присутствие на их дифрактограммах большого количества рефлексов (ввиду большого количества атомов, входящих в элементарную ячейку и большого количества отражений) делает идентификацию фазового состава материалов на их основе весьма затруднительной. Это сдерживает возможности компьютерного моделирования структуры указанных соединений и проясняет практически полное отсутствие публикаций по указанной тематике.

Исследование твердости и трещиностойкости, а также их анизотропии на монокристаллах додекаборидов алюминия показало следующее. Среди фаз α - AlB_{12} , γ - AlB_{12} , $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (β - AlB_{12}), $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ (AlB_{10}) наибольшую твердость по Виккерсу $H_V = 33,6 \pm 1,6$ ГПа, по Кнупу $H_K = 27,1 \pm 0,5$ ГПа и трещиностойкость $3\text{--}5 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$ (при нагрузке 1,96 Н) имели монокристаллы $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (β - AlB_{12}), но на грани [010] кристаллов $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (β - AlB_{12}), которая, как правило, слабо развита, наблюдали существенную анизотропию трещиностойкости – от 0,5 до 3 $\text{МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$. Твердость монокристаллов α - AlB_{12} по Кнупу составляла $H_K = 19,6$ ГПа, а трещиностойкость – 1,5 $\text{МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$ (при нагрузке 1,96 Н). При выполнении данных исследований механические свойства консолидированных материалов на основе α - AlB_{12} также сравнивали с изученными авторами в тех же условиях механическими свойствами карбида бора, который получали в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины до 90-х годов прошлого столетия для создания персональной броневой защиты, и со свойствами карбида бора, представленными в литературных источниках последнего десятилетия [15].

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и свойств материалов на основе α - AlB_{12} , спеченных в условиях одноосного горячего прессования и высоких квазиизостатических давлений без добавок и с добавками углерода и карбида титана. Целью работы было получение легких керамических композитных материалов с высокими механическими характеристиками, сопоставимыми с характеристиками карбида бора или превосходящими их.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы на основе α - AlB_{12} изготавливали из порошка, синтезированного в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ (В. Б. Муратовым) из гексагонального нитрида бора. Блоки диаметром 40 мм и толщиной 15 мм спекали в условиях горячего прессования (30 МПа) в графитовых пресс-формах, которые изнутри обмазывали гексагональным нитридом бора для изоляции материала от графитового нагревателя. Образцы диаметром 9–30 мм и высотой 5–10 мм спекали в условиях высоких (2 ГПа) давлений. Спекаемый материал изолировали от графитового нагревателя, помещая в предварительно скомпактированные контейнеры из гексагонального нитрида бора. В случае синтеза композиционных материалов исходные смеси порошков α - AlB_{12} типов I–III (средний размер зерен – 50–150 нм, удельная поверхность – 21–15 м²/г (табл. 1, рис. 1)) с углеродом (сажа) и карбидом титана готовили в смесителе типа “пьяная бочка” в течение 12 ч.

Структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-УМ1. Для определения фазового состава использовали монокроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 1,541841 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\Theta = 8^\circ\text{--}88^\circ$, с шагом сканирования $0,05^\circ$ и временем экспозиции в точке 2 с. В качестве монохроматора использовали монокристалл графита, установленный на дифрагированном пучке. Анализ экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ PowderCell 2.4, в котором реализовано полнопрофильное уточнение методом Ритвельда [16].

Микроструктуру образцов анализировали с помощью растрового Оже-спектрометра Scanning Auger Microprobe (SAM) JAMP–9500F, который соединяет в себе анализаторы сканирующего микроскопа, дающие возможность получить изображения и провести микрорентгеноспектральный анализ в режимах SEI (изображение получают с помощью вторичных электронов, дает

представление о пористости материала и рельефе) и СОРМО (изображение получают с помощью обратно отраженных электронов, его контраст зависит от атомного номера и отражает фазовый состав материала), а также Оже-детектор. Перед исследованием на поверхность непроводящих материалов напыляли тонкий слой золота, чтобы избежать размытого “светящегося” изображения во время исследования (из-за отклонения пучка магнитным полем заряда, возникающего на образце).

Таблица 1. Фазовый состав исходных порошков α -AlB₁₂ типов I–III для спеченных образцов 1–8 и параметры элементарных ячеек фаз, присутствующих в порошках

Тип α -AlB ₁₂	Фазовый состав, % (по массе)	Параметры a, b, c , нм	Образец
I	α -AlB ₁₂ – 88	$a = 1,017, c = 1,429$	1, 2, 4
	BN_g – 3,5	$a = 0,2501, c = 0,6689$	
	Al ₂ O ₃ – 8,5	$a = 0,7955$	
II	α -AlB ₁₂ – 95,5	$a = 1,0164, c = 1,4227$	3, 5
	AlN_H – 4,5	$a = 0,3110, c = 0,4977$	
	B ₂ O _{3(cub)}	–	
III	α -AlB ₁₂ – 95	$a = 1,0174, c = 1,4286$	6–8
	AlN_H – 5	$a = 0,3111, c = 0,4981$	

Примечание. Фазовый состав определен в результате расшифровки рентгенограмм с использованием метода Ритвельда.

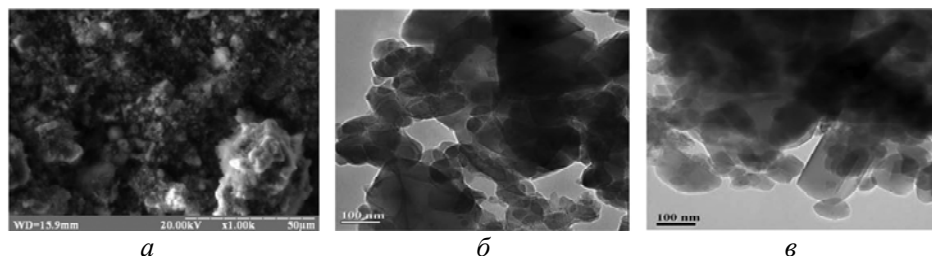


Рис. 1. Снимки порошка α -AlB₁₂, полученные с помощью СЕМ (а) и ТЕМ (б, в).

Механические характеристики, такие как макротвердость, микротвердость, трещиностойкость, прочность при изгибе и сжатии, исследовали в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ.

Макротвердость по Виккерсу и трещиностойкость по Палмквисту определяли с помощью твердомера ТП-2 индентором Виккерса при нагрузке 49 Н (5 кГ).

Микротвердость исследовали индентором Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 4,91 Н. Размеры отпечатков измеряли с помощью универсального исследовательского микроскопа NU-2 (“Carl Zeiss Jena”, Германия) при увеличении в 750 раз в режиме фазового контраста.

Исследование предела прочности при изгибе и сжатии проводили при статическом нагружении по трехточечной схеме на шлифованных, а потом полированных образцах размером 5×5×25 мм согласно ГОСТ 20019–74. Границу прочности при трехточечном изгибе R_{bm} определяли с помощью прибора ФП-10 со шкалой 400 кгс, расстояние между нижними опорами, на которые

устанавливали исследуемый образец, составляло $l = 15$ мм. Прочность при изгибе определяли по уточненной формуле, выведенной для соотношений $h/l > 0,15-0,20$, где h – высота образца [15]:

$$R_{bm} = \frac{3Pl}{2bh^2} \left(1 - \frac{4h}{3\pi l} \right), \quad (1)$$

где b и h – ширина и высота образца соответственно, P – разрушающая нагрузка.

Предел прочности при сжатии R_{cs} определяли с помощью машины Р-5, ДСТУ Б В.2.7-61-97. Образец помещали между твердосплавными вставками с алюминиевыми прокладками.

Пористость образцов определяли по формуле

$$\Pi = (1 - \gamma_{\text{теор}}/\gamma) \cdot 100, \%, \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{теор}}$ и γ – теоретический и реальный удельный вес образца (материала) соответственно. Теоретический удельный вес образцов $\gamma_{\text{теор}}$ рассчитывали на основе результатов количественного рентгенофазового анализа и теоретических значений удельного веса фаз – составляющих по формуле

$$\gamma_{\text{теор}} = \frac{100\gamma_1\gamma_2\cdots\gamma_n}{a_1\gamma_2\gamma_3\cdots\gamma_n + a_2\gamma_1\gamma_3\cdots\gamma_n + \dots + a_n\gamma_1\gamma_2\cdots\gamma_{n-1}}, \text{ г/см}^3, \quad (3)$$

где $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_n$ – теоретические значения удельного веса фаз, которые входят в состав образца, а a_1, a_2, \dots, a_n – количество (в % (по массе)) каждой фазы, которая входит в состав образца, согласно результатам количественного рентгенофазового анализа, т. е. $a_1 + a_2 + \dots + a_n = 100, \%$.

Реальный удельный вес образцов определяли методом гидростатического взвешивания и рассчитывали по формуле

$$\gamma = \frac{P_1\gamma_{\text{воды}}}{P_2 - P_3}, \text{ г/см}^3, \quad (4)$$

где P_1 – вес образца на воздухе, P_2 – вес образца после погружения в смазку (парафин) на воздухе, P_3 – вес образца в воде, перед этим опущенного в смазку, $\gamma_{\text{воды}}$ – удельный вес воды при температуре исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура консолидированных образцов

В табл. 2 приведены технологические условия спекания материалов на основе $\alpha\text{-AlB}_{12}$ и полученный фазовый состав, определенный на основе результатов рентгеновского дифракционного анализа с использованием расшифровки дифрактограмм методом Ритвельда. Дифрактограммы материалов образцов 1 и 4 без добавок (нумерация согласно табл. 2), спеченные в условиях высокого давления и горячего прессования, приведены на рис. 2. Образцы с наибольшим (98 %)* количеством фазы $\alpha\text{-AlB}_{12}$ (образец 4) были получены после 10-минутного (0,17 ч) спекания в условиях горячего прессования (30 МПа) при температуре $T = 2080$ °С. Следует отметить, что в некоторых случаях (образцы 2 и 4) количество фазы $\alpha\text{-AlB}_{12}$ после спекания несколько возросло (по сравнению с ее количеством в исходном материале (см. табл. 1 и

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

2) или осталось примерно тем же (образец 3). Материалы (образцы 2–4) имели низкую пористость. Основными примесными фазами были Al_2O_3 и BN . Пористость образца 1 была высокой (4,3 %), что свидетельствует о том, что 10-минутной (0,17 ч) выдержки даже при высоком (2 ГПа) давлении недостаточно для спекания $\alpha\text{-AlB}_{12}$ до беспористого состояния при 1200 °С.

Таблица 2. Состав исходной смеси и условия спекания (температура, давление, время выдержки) материалов на основе $\alpha\text{-AlB}_{12}$, их фазовый состав, удельный вес, пористость, параметры элементарной ячейки

Образец	Исходный состав	Условия спекания	Фазовый состав после спекания, % (по массе),	γ , г/см ³	П, %	Параметры a, b, c , нм
1	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ (I)	$p = 2$ ГПа $T = 1200$ °С $\tau = 0,17$ ч	$\alpha\text{-AlB}_{12} - 79$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 21$	2,65	4,3	$a = 1,0157, c = 1,4273$ $a = 0,4760, c = 1,2990$
2	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ (I)	$p = 2$ ГПа $T = 1200$ °С $\tau = 1$ ч	$\alpha\text{-AlB}_{12} - 95$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$	2,64	~ 0	$a = 1,0140, c = 1,4233$ $a = 0,4749, c = 1,3012$
3	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ (II)	$p = 30$ ГПа $T = 1950$ °С $\tau = 0,3$ ч	$\alpha\text{-AlB}_{12} - 94$ $\text{BNg} - 6$	2,53	0,8	$a = 1,0157, c = 1,4244$ $a = 0,2504, c = 0,6660$
4	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ (I)	$p = 30$ ГПа $T = 2080$ °С $\tau = 0,17$ ч	$\alpha\text{-AlB}_{12} - 98$ $\text{BN} - 2$	2,58	~ 0	$a = 1,0160, c = 1,4252$ $a = 0,2509, c = 0,6661$

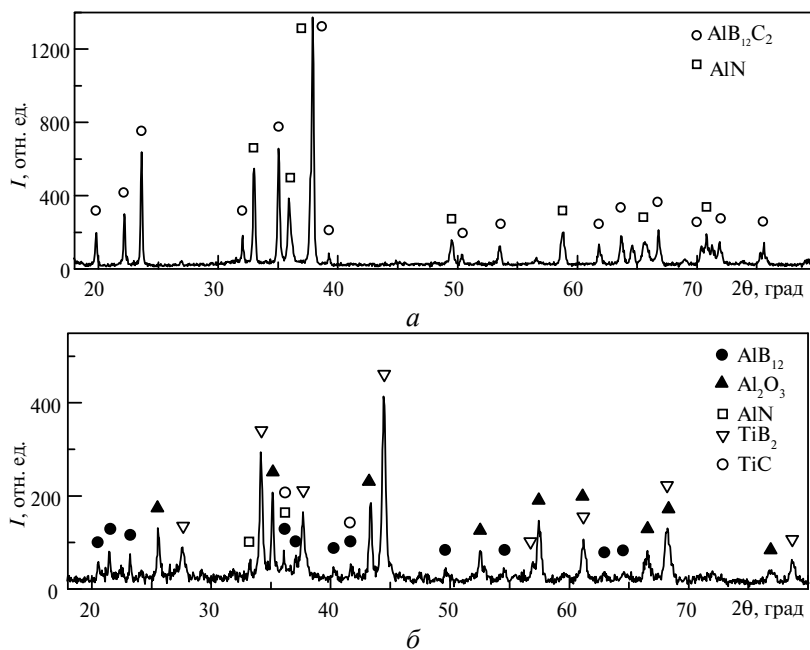


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 5 (а), 8 (б), 4 (в) и 1 (г) (см. табл. 2, 3).

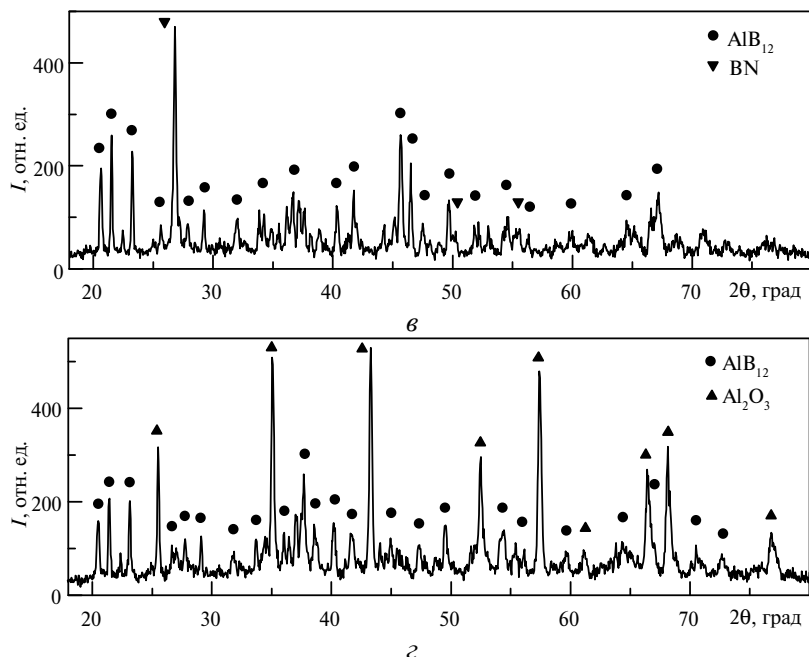
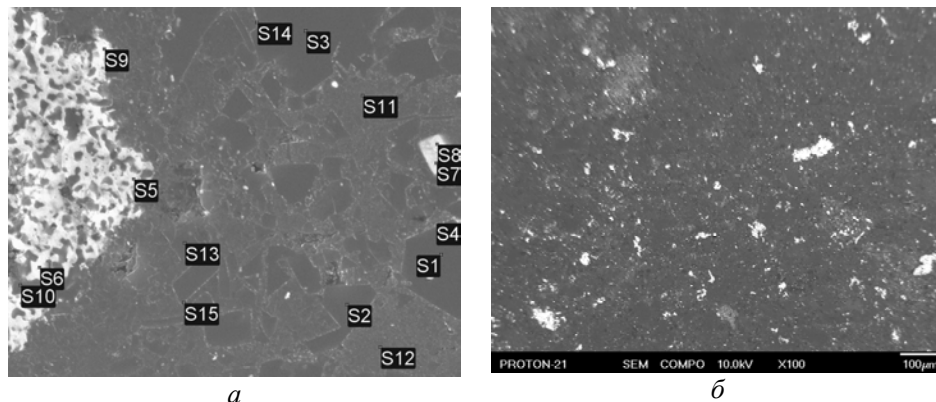


Рис. 2. (Продолжение).

Однако анализ материалов с помощью СЕМ показал, что их структура гораздо сложнее (см., например, рис. 3), чем это следует из результатов рентгеновского фазового анализа. Так, образец 2, спеченный в условиях высоких давлений, состоял из трех основных фаз, стехиометрия которых близка к AlB_{17-18} , $\text{AlB}_{14-16}\text{O}_{0,17-0,5}$ и $\text{TiB}_{1,9}\text{C}_{0,7}\text{Al}_{0,03}$, а также других примесей ($\text{AlB}_{9-13}\text{N}_{0,3-1,6}\text{O}_{0,02-0,1}$, $\text{AlB}_{1,8-2,5}\text{C}_{0,13-0}\text{N}_{1,1-1,5}\text{O}_{0,07}$ и т. п.).

В табл. 3 представлены результаты исследования фазового состава композиционных материалов на основе $\alpha\text{-AlB}_{12}$ с добавками сажи и карбида титана. При синтезе в условиях горячего прессования (30 МПа) интенсивная усадка происходила только при нагреве до 1950 °С. Исследование структуры материалов показало, что при этом имело место взаимодействие с образованием $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$. В обоих случаях материалы были практически беспористыми, но при добавлении углерода (образец 5) кроме $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ в материале присутствовал AlN (14 %), а при добавлении карбида титана (образец 6) – TiB_2 (22 %) и Al_2O_3 (4 %), кроме этого удельный вес при добавлении углерода был меньше – 2,7 г/см³ по сравнению с материалом, в который добавляли карбид титана, – 3,2 г/см². Под высоким (2 ГПа) давлением уже при 1200 °С за 1 ч (образец 7) происходило уплотнение образцов до беспористого состояния и фазовый состав практически мало отличался от фазового состава исходной смеси: 79 % $\alpha\text{-AlB}_{12}$ и 14,5 % TiC (образовывалось примерно 6,5 % AlN). При увеличении температуры нагрева до 1400 °С (образец 8) карбид титана почти полностью распадался (оставалось меньше 0,5 % TiC), количество фазы $\alpha\text{-AlB}_{12}$ уменьшалось до 62 %, появлялся диборид титана TiB_2 (14 %), Al_2O_3 (20,5 %) и несколько снижалось количество AlN (до 2 %), увеличивалась пористость образца (до 6,5 %). В материалах, содержащих алюминий, как правило, всегда есть кислород, который может входить в структуру присутствующей фазы, формируя твердые растворы, а при определенных условиях выделяться в виде оксида алюминия. Рентгенофазовый анализ не дал ответа на вопрос, в состав какой фазы вошел углерод в образце 8 после разложения карбида титана (его осталось в образце 0,5 %).



Спектр	B	C	N	O	Al	Ti	Всего	Примерный состав
S1	94,7				5,3		100,0	AlB_{18}
S2	94,4				5,6		100,0	AlB_{17}
S3	94,8				5,2		100,0	AlB_{18}
S4	70,2		18,2	0,5	11,1		100,0	$\text{AlB}_{11}\text{N}_{1,6}\text{O}_{0,05}$
S5	61,1		20,7	1,7	16,5		100,0	$\text{AlB}_{3,7}\text{N}_{1,3}\text{O}_{0,1}$
S6	44,0	3,1	27,4	1,6	23,9		100,0	$\text{AlB}_{1,8}\text{C}_{0,13}\text{N}_{1,1}\text{O}_{0,07}$
S7	51,7	20,1			0,7	27,5	100,0	$\text{TiB}_{1,9}\text{C}_{0,7}\text{Al}_{0,03}$
S8	53,0	18,7			0,8	27,5	100,0	$\text{TiB}_{1,9}\text{C}_{0,7}\text{Al}_{0,03}$
S9	49,4		29,2	1,5	19,9		100,0	$\text{AlB}_{2,5}\text{N}_{1,5}\text{O}_{0,08}$
S10	84,2		5,9	0,2	9,6		99,9	$\text{AlB}_9\text{N}_{0,6}\text{O}_{0,02}$
S11	87,9		1,7	3,8	6,6		100,0	$\text{AlB}_{13}\text{N}_{0,3}\text{O}_{0,6}$
S12	90,6			3,0	6,4		100,0	$\text{AlB}_{14}\text{O}_{0,5}$
S13	89,3	4,6		0,8	5,3		100,0	$\text{AlB}_{17}\text{C}_{0,9}\text{O}_{0,15}$
S14	92,7			1,3	6,0		100,0	$\text{AlB}_{15}\text{O}_{0,17}$
S15	92,0			2,2	5,8		100,0	$\text{AlB}_{16}\text{O}_{0,4}$

Рис. 3. Структура образца 2 (см. табл. 2), полученная с помощью СЕМ в режиме SEI (а) и COMPO (б) и результаты микрозондового анализа, в % (ат.) (в структуре образца обнаружены области, имеющие приблизительную стехиометрию AlB_{17-18} , $\text{AlB}_{14-16}\text{O}_{0,17-0,5}$, $\text{AlB}_{9-13}\text{N}_{0,3-1,6}\text{O}_{0,02-0,1}$, $\text{AlB}_{1,8-2,5}\text{C}_{0,13-0}\text{N}_{1,1-1,5}\text{O}_{0,07}$, $\text{TiB}_{1,9}\text{C}_{0,7}\text{Al}_{0,03}$).

Механические характеристики материалов на основе $\alpha\text{-AlB}_{12}$

В табл. 4 приведены механические характеристики исследованных материалов и, для сравнения, характеристики карбида бора. Значение твердости по Виккерсу консолидированного поликристаллического $\alpha\text{-AlB}_{12}$ при нагрузке 50 Н приведено в [1] (без ссылки на режим спекания) – 21,4 ГПа. Твердость спеченных нами материалов из субмикронных порошков $\alpha\text{-AlB}_{12}$ достигала $24,1 \pm 0,5$ ГПа при той же нагрузке на индентор (см. табл. 4, образец 4) и была практически такой же, как и у карбида бора. Как видно из результатов исследования, наивысшими механическими характеристиками, сопоставимыми с характеристиками карбида бора, обладали образцы 3 и 5. В структуре образца 3 кроме 94 % $\alpha\text{-AlB}_{12}$ присутствовало 6 % гексагонального BN, удельный вес образца был такой же, как у карбида бора при практически нулевой пористости, но твердость была несколько ниже, а трещиностойкость (вязкость разрушения) превосходила трещиностойкость карбида бора. При этом температура спекания образца 3 была примерно на 290 град ниже. Более высокими механическими характеристиками обладал материал образца 5, приготовленный из смеси $\alpha\text{-AlB}_{12}$ с добавками 17 % углерода, содержавший после спекания при температуре 1950 °С и давлении 30 МПа 86 % $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ и 14 % AlN.

Таблица 3. Состав исходной смеси и условия спекания (температура, давление, время выдержки) композиционных материалов на основе α -AlB₁₂ с добавками углерода и TiC, а также B₄C; фазовый состав консолидированных материалов, их удельный вес, пористость, параметры элементарной ячейки

Образец	Исходный состав, % (по массе)	Условия спекания	Фазовый состав, % (по массе),	γ , г/см ³	П, %	Параметры a, b, c , нм
5	α -AlB ₁₂ (II) + 17 % C	$p = 30$ МПа $T = 1950^\circ\text{C}$ $\tau = 0,3$ ч	AlB ₁₂ C ₂ – 86 AlN – 14	2,7	0,11	$a = 0,5610, c = 1,2118$ $a = 0,3147, c = 0,5015$
6	α -AlB ₁₂ (III) + 20 % TiC	$p = 30$ МПа $T = 1950^\circ\text{C}$ $\tau = 0,3$	AlB ₁₂ C ₂ – 74 TiB ₂ – 22 Al ₂ O ₃ – 4	3,2	~ 0	$a = 0,5608, c = 1,2436$ $a = 0,3033, c = 0,3235$ $a = 0,4769, c = 1,3022$
7	α -AlB ₁₂ (III) + 20 % TiC	$p = 2$ МПа $T = 1200^\circ\text{C}$ $\tau = 1$ ч	α -AlB ₁₂ – 79 TiC – 14,5 AlN – 6,5	3,13	~ 0	$a = 1,0176, c = 1,4241$ $a = 0,4321$ $a = 0,3105, c = 0,4955$
8	α -AlB ₁₂ (III) + 20 % TiC	$p = 2$ МПа $T = 1400^\circ\text{C}$ $\tau = 1$ ч	α -AlB ₁₂ – 62 Al ₂ O ₃ – 20,5 AlN – 2 TiB ₂ – 14 TiC – 0,5	2,82	6,5	$a = 1,0152, c = 1,4252$ $a = 0,4761, c = 1,2994$ $a = 0,3109, c = 0,4965$ $a = 0,3027, c = 0,3232$ $a = 0,4315$
9	B ₄ C [13]	$p = 30$ МПа $T = 2240^\circ\text{C}$ $\tau = 0,17$ ч	B ₄ C – ~ 100	2,52	~ 0	$a = 0,5608, c = 1,2117$

Таблица 4. Механические свойства материалов на основе α -AlB₁₂: твердость по Виккерсу H_V при разных нагрузках, трещиностойкость K_{Ic} , предел прочности при изгибе и сжатии (R_{bm} и R_{cs}), пористость образцов П

Образец	H_V , ГПа при P , Н		K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}		R_{bm} , МПа	R_{cs} , МПа	П, %
	4,9	49	индентирование, $P = 49$ Н	схема 3-х точечного изгиба			
1	30,6±4,5	22,3±1,3	2,7±0,6	–	–	–	4,3
3	–	22,6±0,8	4,9±0,3	3,67±1,2	336	378	~ 0,8
4	21,4±4,9	24,1±0,5	4,2±0,5	–	285	–	~ 0
5	–	23,6±2,8	5,9±1,4	–	310	423	0,11
6	–	28,9±1,9	5,2±1,5	4,27±0,8	633	639	~ 0
7	–	13,6±0,5	3,6±1,6	–	–	–	~ 0
8	–	16,0±1,2	–	–	–	–	6,5
9 (B ₄ C [13])	–	24,6	–	3,4	408	–	~ 0

Высокие давления использовали с целью выяснения возможности существенного понижения температуры спекания. Уплотнить α -AlB₁₂ до беспористого состояния при 2 ГПа можно при температуре 1200 °С, как и α -AlB₁₂ с добавками TiC, но для получения материалов с невысокой пористостью процесс уплотнения (спекания) нужно проводить не менее 1 ч. Материалы, полученные в условиях горячего прессования при существенно более низком (30 МПа) давлении, также обладали высоким удельным весом, высокими механическими характеристиками и превосходили как материалы, спеченные при высоком давлении, так и в некоторых случаях (образец 6, см. табл. 4) карбид бора, а температуру спекания при этом удалось понизить на ~ 290 град (по сравнению с оптимальной температурой спекания карбида бора – 2240 °С).

ВЫВОДЫ

Спекание ультрадисперсных порошков α -AlB₁₂ в условиях горячего прессования (30 МПа) и высоких (2 ГПа) давлений, а также материалов на основе α -AlB₁₂ с добавками сажи и карбида титана, исследование их структуры методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии и механических свойств (твердости, трещиностойкости, напряжение при сжатии и изгибе) показало, что лучшими механическими характеристиками обладали материалы, полученные методом горячего прессования при 1950 °С при 30 МПа из порошков α -AlB₁₂ с добавками TiC, структура которых после спекания состояла из 74 % AlB₁₂C₂, 22 % TiB₂, 4 % Al₂O₃. По сравнению с материалами, полученными из порошков α -AlB₁₂ без добавок в тех же условиях, твердость по Виккерсу увеличилась на 17–20 %, трещиностойкость (при нагрузке на индентор 50 Н) – на 24 %, предел прочности при изгибе и сжатии – почти в 2 раза, но при этом удельный вес материала увеличился почти на 40 %.

При добавлении углерода (сажи) к α -AlB₁₂ трещиностойкость спеченного материала, в который входил в качестве основного составляющего AlB₁₂C₂ (86 % AlB₁₂C₂ и 14 % AlN), увеличивалась на 20 %, при этом пределы прочности при изгибе и сжатии практически не менялись, но удельный вес незначительно (< 5 %) увеличился.

Спекание α -AlB₁₂ под квазиизостатическим давлением 2 ГПа позволяет получать беспористый материал, содержащий 95 % α -AlB₁₂ и 5 % Al₂O₃ с удельным весом 2,64 г/см³ при температуре ~ 1200 °С, что на 750–880 град ниже, чем в условиях горячего прессования при 30 МПа.

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

Досліджено структуру та механічні властивості матеріалів на основі α -AlB₁₂ (50–150 нм, питома поверхня 21–15 м²/г) без добавок, з добавками C і TiC, спечених в умовах високих (2 ГПа) тисків і методом гарячого пресування (30 МПа) в контакт з гексагональних ВН. Отримано легкі матеріали з високими значеннями твердості, тріщиностійкості, межами міцності при згині і стисканні. Додавання 17% (за масою) C до α -AlB₁₂ і спікання при 30 МПа дозволило досягти тріщиностійкості K_{Ic} (49 Н) = 5,9±1,4 МПа·м^{0,5}, твердості H_V (49 Н) = 23,6±2,8 ГПа, міцності при згині R_{bm} = 310 МПа і стисканні R_{cs} = 423 МПа, а питома вага становила γ = 2,7 г/см³. Додавання 20 % (за масою) TiC до α -AlB₁₂ і спікання при 30 МПа привело до утворення AlB₁₂C₂ і TiB₂, зростання твердості H_V (49 Н) = 28,9±1,9 ГПа, R_{bm} = 633 МПа, R_{cs} = 640 МПа, і до певного зростання γ = 3,2 г/см, при цьому K_{Ic} (49 Н) = 5,2±1,5 МПа·м^{0,5}.

Ключові слова: додекаборид алюмінію α -AlB₁₂, композиційні, гаряче пресування, високі тиски, структура, механічні властивості.

The structures and mechanical properties of materials based on α -AlB₁₂ without additives and with additions of carbon and titanium carbide sintered under high (2 GPa) pressure and by hot pressing (30 MPa) in the contact with hexagonal BN. The light materials were obtained having high hardness, fracture toughness, ultimate strengths at bending, R_{bm} , and compression. The addition of 17 wt % C to α -AlB₁₂ and sintering at 30 MPa makes possible to achieve fracture toughness K_{Ic} (49 N) = 5.9 ± 1.4 MPa·m^{0.5}, hardness H_V (49 N) = 23.6 ± 2.8 GPa, bending R_{bm} = 310 MPa and compression R_{cs} = 423 MPa strengths and specific weight was γ = 2.7 g/cm³. The addition of 20 wt % TiC to α -AlB₁₂ and sintering at 30 MPa resulted in the formation of AlB₁₂C₂ and TiB₂, increase of the hardness H_V (49 N) = 28.9 ± 1.9 GPa, R_{bm} = 633 MPa, R_{cs} = 640 MPa and γ = 3.2 g/cm³, the K_{Ic} (49 N) = 5.2 ± 1.5 MPa·m^{0.5}.

Keywords: aluminum dodecaboride α -AlB₁₂, composite materials, hot pressing, high pressures, structure, mechanical properties.

1. Кислый П. С., Геронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. – К.: Наук. Думка, 1990. – 192 с.
2. 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.
3. Kisly P. S., Prikhna T. A., Golubyak L. S., Less J. Properties of high-temperature solution-grown aluminum borides // *Common Met.* – 1986. – **117**. – P. 349–353.
4. Дуб С. Н., Прихна Т. А., Ильницкая О. Н. Механические свойства кристаллов соединений системы Al–B–C // *Сверхтв. материалы.* – 1986. – № 6. – P. 12–18.
5. Крочук В. М., Прихна Т. А., Мельников В. С., Кислый П. С. Морфологические особенности кристаллов AlC₄B₂₄ и Al₃C₂B₄₈ // *Докл. АН УССР, Сер. Б. Геологические, химические и биологические науки.* – 1987. – № 11. – P. 10–11.
6. Kisly P. S., Prikhna T. A., Gontar A. Gr., Podarevskaya O. V. Structure and properties of monocrystals of the Al–B–C system // *Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds.* – Universitaet Duisburg, Gesamthochschule, 1987. – P. 273–274.
7. Prikhna T. A., Nachalnaya T. A., Malogolovets V. G. IR-spectroscopy and EPR of single crystals of the Al–B–C system // *Сверхтв. материалы.* – 1988. – № 5. – P. 24–27.
8. Prikhna T. A., Kovylyayev V. V., Dub S. N. взаимодействие кристаллов Al₃C₂B₄₈ (β -AlB₁₂) с медью и сплавами на ее основе with copper and copper-based compounds // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 1988. – Вып. 21. – С. 56–59.
9. Крочук В. М., Мельников В. С., Прихна Т. А., Кислый П. С. Морфология и двойники в α - и γ -AlB₁₂ // *Сверхтв. материалы.* – 1989. – № 1. – P. 21–24.
10. Prikhna T. A., Kisly P. S. Aluminium borides and carboborides // *AIP Conf. Boron-Rich Solids, Albuquerque, NM, 1990.* – New York: American Institute of Physics, 1991. – V. 231. – P. 590–593.
11. Koroglu A., Thompson D. P. In vacuo production of α -AlB₁₂, C₄AlB₂₄, AlB₁₂C₂ and Al₃B₄₈C₂ powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – **32**. – P. 3501–3507.
12. Choi S., Matsuo J., Watanabe T. Synthesis of AlB₁₂ and YB₆₆ nanoparticles by RF thermal plasmas // *J. Physics: Conf. Ser.* – 2013. – **441**. – P. 012030.
13. Torabi O., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Sintering behavior of Al/B₄C–AlB₁₂–Al₂O₃ nanostructure composite synthesized by in situ processing method // *J. Mat. Eng. Perform.* – 2013. – 22, N 5. – P. 1405–1411.
14. 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.
15. Ивженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф. и др. Особенности формирования структуры и свойств материалов из порошковой системы B₄C–TiH₂ при реакционном спекании под давлением // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – **33**. – № 1. – С. 46–58.
16. McCusker L. B., Von Dreele R. B., Cox D. E. et al. Rietveld refinement guidelines // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – **32**. – P. 36–50.
17. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов // *Наук. думка.* – 1984. – 328 с.

Поступила 26.08.16