

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ АМОРФНОГО БОРА

© 2023 г. И. Н. Лукина^а, О. П. Черногорова^{а,*}, Е. И. Дроздова^а, Е. А. Екимов^б

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

^бИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, Москва, Троицк, Россия

*e-mail: tchern@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Металломатричные композиционные материалы (КМ), армированные частицами бора, синтезируются при давлении 8 ГПа и температурах 500–1000°C из порошков аморфного бора и металла (Ni, Ti). Установлено, что аморфный бор при синтезе кристаллизуется при температурах выше 800°C, частицы аморфного бора характеризуются твердостью ~30 ГПа, модулем упругости при индентировании до 270 ГПа, упругим восстановлением более 60%. Исследованы закономерности образования боридов при высокobarическом синтезе. Показано, что износостойкость КМ Ni–В, синтезированного при 600°C, увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с износостойкостью чистого никеля; армирование титана 30% аморфного бора повышает износостойкость более чем на два порядка, но коэффициент трения КМ снижается незначительно.

Ключевые слова: композиционные материалы, аморфный бор, термобарический синтез, кристаллизация, твердость, трибологические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723010193, EDN: BCKIXS

Элементарный бор, благодаря его уникальным свойствам (низкой плотности, высокой твердости, высокой химической и термической стойкости), рассматривается как перспективный материал, способный работать в экстремальных условиях абразивного износа, при высоких механических нагрузках, а также в химически активных средах. Обнаружение в боре эффекта самосмазывания благодаря его окислению на воздухе и образованию твердой смазки – борной кислоты – делает бор перспективным материалом триботехнического назначения [1]. Несмотря на востребованность бора как конструкционного материала, задача его получения в виде объемных образцов с высокими механическими свойствами до настоящего времени остается нерешенной. Высокая хрупкость бора, особенно в кристаллической форме, препятствует его применению на практике.

Создание мелкозернистой структуры методом спекания могло бы повысить трещиностойкость бора, но из-за направленного характера жестких ковалентных связей, низкой поверхностной энергии и низкой диффузионной подвижности бора в структурах с локальным икосаэдрическим порядком задача спекания бора становится чрезвычайно сложной [2, 3]. Уплотнения прессовок

кристаллического бора при спекании в вакууме не происходит вплоть до температуры плавления ~2370 К [2]. Частицы бора не обнаруживают сцепления между собой даже после прессования взрывом до почти теоретической плотности [3]. Уплотнение бора наблюдали [4] в процессе горячего прессования при давлениях ~40 МПа и температурах ~2100 К, однако, полученные образцы не были должным образом охарактеризованы: данные по микроструктуре и механическим свойствам образцов в работе представлены не были. Спеканием аморфного бора при давлениях 2–8 ГПа и температурах 750–1050 К удалось получить плотные образцы без трещин с сохранением исходной структуры [5, 6]. Изотропность механических свойств аморфного бора делает его особенно привлекательным в качестве конструкционного материала. Высокая твердость и высокие модули упругости полученных образцов свидетельствуют о прочном сцеплении частиц аморфного бора после спекания. Однако кристаллизация аморфного бора под давлением при температурах спекания выше 1300 К приводила к появлению многочисленных трещин в образцах, образцы легко разрушались при шлифовке.

Проблема хрупкости керамических материалов в целом и бора в частности может быть решена созданием металломатричных композиционных материалов [7, 8]: с одной стороны, в дисперсной фазе керамического наполнителя уменьшается вероятность образования дефектов, а с другой стороны, создание сжимающих напряжений в хрупких фазах препятствует зарождению в них критической трещины. В разработке углеродсодержащих композиционных материалов и в моделировании структуры армирующей фазы, полученной из фуллеренов путем термобарического синтеза, деятельное участие принимал Николай Александрович Бульенков [8]. Для аморфного бора, полученного в виде волокон, наблюдали колоссальное улучшение гибкости и прочности на разрыв [9] благодаря созданию сжимающих напряжений в поверхностном слое волокон в процессе их получения [10]. Это позволяет надеяться на то, что при получении композиционных материалов на основе металлической матрицы с аморфным бором в качестве армирующей дисперсной фазы могут быть реализованы условия наследования уникальных физико-механических свойств бора.

Цель настоящей работы – термобарический синтез объемных образцов аморфного бора и композиционных металломатричных материалов с армирующими частицами аморфного бора, а также сравнительное исследование их микроструктуры, трибологических и механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Агрегаты (размером <10 мкм) наночастиц аморфного бора в смеси с порошками титана и никеля размером 6–12 и 3–5 мкм, соответственно, а также без металла спекали при давлении (P) 8 ГПа и при температурах (T) в диапазоне от 500 до 1000°C с использованием камер высокого давления “тороид-15”. Порошки в виде таблеток, предварительно спрессованных под давлением менее 1 ГПа, помещали внутрь нагревателя в центральную часть с целью снижения градиента температуры по образцу в процессе последующего спекания. Под давлением образцы нагревали с фиксированной скоростью до 100 К/мин до заданной температуры пропусканием тока через нагреватель. Продолжительность спекания при фиксированных параметрах P и T составляла 30–40 с. Давление в камерах высокого давления определяли при комнатной температуре по изменению электросопротивления реперных материалов Вi и Sn при фазовых переходах под давлением. Температуру в ячейке высокого давления определяли по показаниям хромель-алюмелевой термопары. Спаи термопары располагали в центре образца или на внешней стенке графитового

нагревателя на середине его высоты. Получали образцы в виде таблеток диаметром 5 мм и высотой 2–3 мм. Измерение физико-механических свойств (ГОСТ Р 8.748-2011) проводили с помощью динамического микротвердомера DUN-211 (Shimadzu, Япония). Триботехнические испытания образцов КМ проводили на установке УМТ-3МО фирмы CETR по схеме палец-диск с круговым движением.

Обработка порошка аморфного бора давлением 8 ГПа при 600–1000°C позволила получить компактные беспористые образцы. Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных при температурах 600–800°C, содержат размытые максимумы в области дифракционных рефлексов кристаллического бора, что свидетельствует об их аморфном состоянии. Образцы, синтезированные при 1000°C, частично кристаллизованы, на что указывает появление острых пиков кристаллического бора с ромбоэдрической решеткой ($R\bar{3}m$, $a = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 12.57 \text{ \AA}$) на фоне размытых максимумов аморфного бора (рис. 1).

Для получения композиционных материалов (КМ), армированных частицами аморфного бора, выбраны матрицы из металлов, сильно различающихся по температурным интервалам образования боридов: никель, образующий бориды в диапазоне температур синтеза 500–1000°C, и титан, у которого образование боридов в условиях синтеза маловероятно [11].

На рентгеновских дифрактограммах КМ Ni–B, полученных с 10 мас. % аморфного бора, интенсивность рефлексов бора незначительна по сравнению с таковой рефлексов матричного металла и боридов (рис. 2). По мере повышения температуры синтеза фазовый состав КМ Ni–B меняется вследствие реакционного взаимодействия между металлом и бором: образуются бориды с более высоким содержанием бора, а при 800°C уже наблюдаются только бориды, на образование которых расходуются все частицы бора (рис. 2). Синтез при 1000°C приводит фазовый состав КМ Ni–B ($\text{Ni}_2\text{B} + \text{Ni}_4\text{B}_3$) в соответствие с равновесной диаграммой состояния Ni–B [11].

В КМ Ni–B после синтеза при низких температурах наблюдается дисперсная структура с однородным распределением фазы аморфного бора (рис. 3), поскольку при получении КМ на основе Ni исходные порошки металла и аморфного бора были подвергнуты тщательному перемешиванию и измельчению. Поверхность разрушения КМ Ni–B, синтезированного при 600°C, демонстрирует раковистый излом частиц бора, типичный для аморфных материалов.

В КМ на основе Ti, синтезированных при 800°C из смесей, содержащих 10, 20 и 30 мас. % аморфного бора, согласно результатам рентгенофазового анализа, бориды титана отсутствуют.

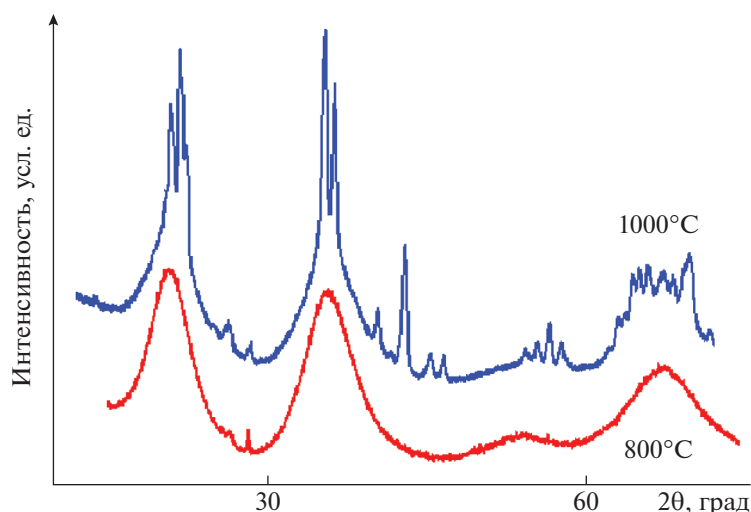


Рис. 1. Дифрактограммы образцов бора, синтезированных под давлением 8 ГПа при разных температурах.

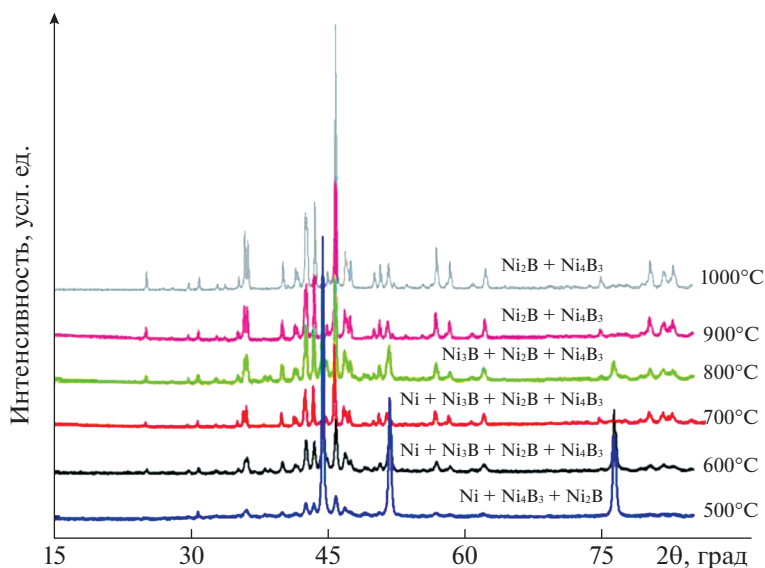


Рис. 2. Дифрактограммы КМ из смеси Ni–10 мас. %, синтезированных под давлением 8 ГПа при разных температурах.

Это позволяет в КМ Ti–B полностью сохранить бор в виде сплошной сетки включений второй фазы, которые равномерно распределены в структуре. Доля таких включений возрастает с повышением содержания аморфного бора.

Значения твердости H_{IT} , модуля упругости при индентировании E_{IT} и упругого восстановления при индентировании η_{IT} для объемных образцов бора и армирующих частиц в КМ приведены в табл. 1. Сравнение этих результатов показывает, что частичная кристаллизация аморфного бора не приводит к существенному изменению свойств. Следует отметить достаточно высокие значения упругого восстановления бора (>60%).

Отношение твердости к модулю упругости образцов и частиц бора имеет довольно высокие значения (>0.1), что показывает их перспективность для триботехнического применения [12].

Испытания на абразивную износостойкость показали чрезвычайно низкую интенсивность изнашивания у образцов чистого бора (табл. 3), при этом они практически не имеют микроскопически видимых следов износа. Коэффициент трения таких образцов достаточно низкий (0.26). Износостойкость КМ Ni–B, синтезированного при 600°C, благодаря армированию твердыми частицами аморфного бора увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с таковой чистого никеля (рис. 4). Однако при повышении температуры

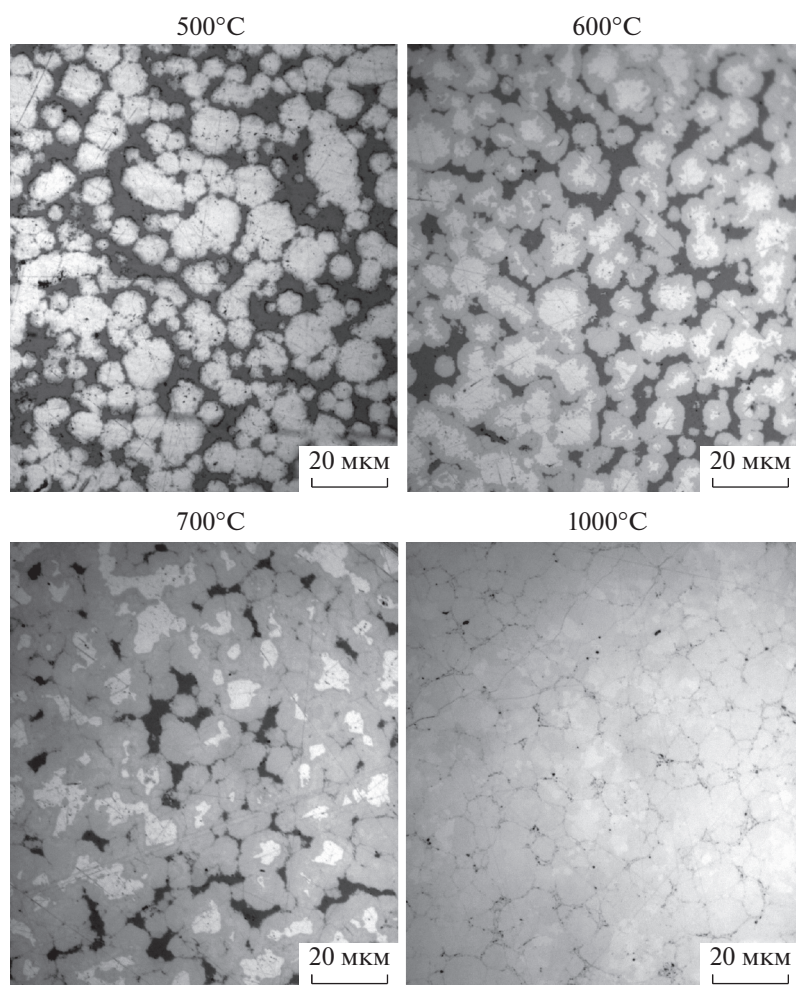


Рис. 3. Влияние температуры синтеза на микроструктуру КМ Ni-B.

синтеза от 500–600°C до 1000°C КМ системы Ni–B демонстрируют значительное (в 15–20 раз) повышение интенсивности изнашивания (рис. 4), что обусловлено растворением дисперсных включений аморфного бора с образованием боридов

никеля. Износостойкость КМ на основе Ti при повышении содержания бора от 10 до 30% возрастает в 7 раз и превышает износостойкость чистого титана более чем на два порядка величины (табл. 2). Коэффициент трения при армировании

Таблица 1. Механические характеристики (твердость индентирования H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} и упругое восстановление $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$, где W_{elast} и W_{total} – упругая и полная работа индентирования, соответственно) образцов бора и КМ, полученных при разных температурах синтеза T

| Образец | T , °C | H_{IT} , ГПа | E_{IT} , ГПа | η_{IT} , % |
|---------|----------|----------------|----------------|-----------------|
| B | 630 | 30.1 | 227 | 65.4 |
| B | 700 | 31.7 | 229 | 67.1 |
| B | 800 | 30.8 | 240 | 65.6 |
| B | 1000 | 32.5 | 257 | 64.8 |
| Ni–B | 500 | 29.1 | 274 | 61 |
| Ti–B | 800 | 32.4 | 274 | 61 |

Таблица 2. Трибологические характеристики образцов аморфного бора, титана и КМ на основе Ti, армированных частицами аморфного бора

| Образец | Интенсивность изнашивания, мг/м | Коэффициент трения |
|------------|---------------------------------|--------------------|
| 100% B | 0.003 | 0.26 |
| 100% Ti | 2.5 | 0.79 |
| Ti + 10% B | 0.15 | 0.60 |
| Ti + 20% B | 0.04 | 0.67 |
| Ti + 30% B | 0.02 | 0.66 |

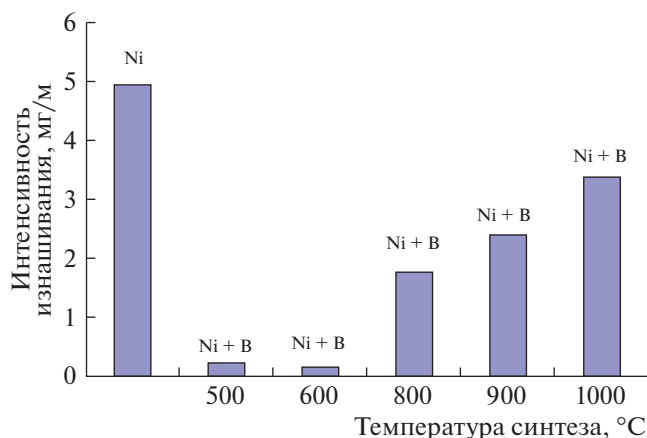


Рис. 4. Влияние температуры синтеза на интенсивность изнашивания КМ Ni–B. Для сравнения приведен результат для чистого никеля.

титана аморфным бором снижается незначительно (от 0.79 до 0.66).

Таким образом, методом высокотемпературного (500–1000°C) синтеза под давлением 8 ГПа получены компактные образцы аморфного бора в виде макроскопических таблеток и микроскопических частиц, армирующие композиционные материалы (КМ) на основе Ni и Ti. Повышение температуры синтеза сопровождается кристаллизацией аморфного бора в интервале температур 800–1000°C. По мере повышения температуры синтеза фазовый состав КМ Ni–B меняется вследствие реакционного взаимодействия между металлом и бором: образуются бориды с более высоким содержанием бора. Образцы и частицы аморфного бора демонстрируют высокие значения твердости ($H_{IT} = 27–33$ ГПа), модуля упругости ($E_{IT} = \sim 200–300$ ГПа) и отношения работы упругой деформации к общей работе деформации при индентировании ($\eta_{IT} > 60\%$). Благодаря армированию твердыми частицами аморфного бора

износостойкость КМ Ni–B, синтезированного при 600°C, увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с износостойкостью чистого никеля. Износостойкость КМ Ti–B при повышении содержания бора от 10 до 30% возрастает в 7 раз и более чем на два порядка превышает износостойкость чистого титана.

Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00715-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shah F.U., Glavatskih S., Antzutkin O.N.* // Tribol. Lett. 2013. V. 51. № 3. P. 281. <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0181-3>
2. *German R.M., Mar R.W., Hastings J.C.* // Ceram. Bull. 1975. V. 54. № 2. P. 178.
3. *Kalanadze G.I., Shalamberidze S.O., Peikrishvili A.B.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 154. P. 194. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8835>
4. *Brodhag C., Thevenot F.* // J. Less-Common Met. 1986. V. 117. P. 175. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8835>
5. *Екимов Е.А., Садыков Р.А., Громницкая Е.Л. и др.* // Неорган. матер. 2006. Т. 42. № 5. С. 538.
6. *Екимов Е.А., Сидоров В.А., Садыков Р.А. et al.* // High Pressure Res. 2007. V. 27. P. 179. <https://doi.org/10.1080/08957950601101902>
7. *Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 112601. <https://doi.org/10.1063/1.4726155>
8. *Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульленков Н.А.* // Росс. нанотехнол. 2008. № 5–6. С. 150.
9. *Talley C.P.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 7. P. 1114.
10. *Bhardwaj J., Krawitz A.* // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 2639.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
12. *Leyland A., Matthews A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 177–178. P. 317. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.011>