

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ AlMgB_{14} , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2021 г. П. Ю. Никитин^{а, *}, И. А. Жуков^а, М. С. Болдин^б, С. Н. Перевислов^с, В. Н. Чувильдеев^б

^аТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт, пр-т Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, 603950 Россия

^сИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: upavelru@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Методом искрового плазменного спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{-B}$ при температурах спекания 1300 и 1400°C получены материалы на основе AlMgB_{14} . Проведены исследования фазового состава, структуры и свойств материалов. Согласно результатам рентгеноструктурных исследований, в процессе искрового плазменного спекания формируется фаза AlMgB_{14} и шпинель MgAl_2O_4 . Содержание фазы AlMgB_{14} в полученных материалах составляет ~95 мас. %. При температуре спекания 1400°C твердость и относительная плотность образца составляют 30.1 ГПа и 90.3% соответственно. Установлено, что основным источником кислорода в порошковой смеси является оксидная пленка B_2O_3 на поверхности порошка бора. Таким образом, при использовании интерметаллического порошка $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ в качестве исходного прекурсора шпинель MgAl_2O_4 формируется в результате реакции интерметаллидов Al_xMg_y и оксида B_2O_3 .

Ключевые слова: бориды, твердые материалы, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, шпинель

DOI: 10.31857/S0044457X2108016X

ВВЕДЕНИЕ

AlMgB_{14} , известный также как борид алюминия-магния (БAM), – орторомбическое соединение на основе связанных алюминием и магнием икосаэдров бора B_{12} , обладающее рядом потенциально значимых для промышленного использования свойств. Хотя первые исследования монокристаллов AlMgB_{14} проводились с 1969 г. [1, 2], о физико-механических свойствах поликристаллических материалов AlMgB_{14} стало известно лишь в 2000 г. Группой ученых лаборатории Ames под руководством В. Соок было обнаружено, что поликристаллические материалы на основе AlMgB_{14} , полученные методом горячего прессования механически активированных смесей порошков алюминия, магния и бора, имеют значение твердости 32 ГПа (в композитах с 30 мас. % TiB_2 твердость достигает 46 ГПа [3]), низкий коэффициент трения, равный 0.02 [4], и коэффициент теплового расширения (КТР), близкий к КТР стали [5]. Благодаря уникальному сочетанию этих свойств поликристаллические материалы на основе AlMgB_{14} стали

объектом активных исследований ученых из Америки, Китая, Японии и стран Европы.

Обычно для получения AlMgB_{14} порошки алюминия, магния и бора различной дисперсности смешиваются в атомном соотношении $\text{Al} : \text{Mg} : \text{B} = 1 : 1 : 14$, а затем спекаются методами высокотемпературного вакуумного спекания [6, 7], горячего прессования [3, 8–10], искрового плазменного спекания [11, 12]. Для интенсификации процессов синтеза AlMgB_{14} используется предварительная механическая активация порошковой смеси [13]. Для получения композиционного порошка $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ авторами [14] был также применен метод термомеханически сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). После СВС-синтеза полученный порошок был консолидирован методом искрового плазменного спекания.

Основная проблема получения БAM связана с формированием примесных фаз, в особенности шпинели MgAl_2O_4 , значительно снижающей свойства AlMgB_{14} [15]. В процессе спекания

AlMgV_{14} шпинель формируется по реакции кислорода с алюминием и магнием. Основным источником кислорода являются оксидные пленки на поверхности частиц бора (B_2O_3) и алюминия (Al_2O_3). Учеными из Словении предложено использовать в качестве исходных прекурсоров порошки боридов AlB_2 и MgB_2 вместо порошков алюминия, магния и бора [7]. Ими обнаружено, что для образования AlMgV_{14} необходимо наличие свободного бора в смеси, поэтому получение БАМ из порошков AlB_2 и MgB_2 оказалось безрезультатным. Синтез материалов на основе AlMgV_{14} из смесей AlB_2 , MgB_2 и бора проведен в [6]. В результате полученные материалы с содержанием фазы AlMgV_{14} ~85 мас. %. Во избежание контакта исходных порошков с кислородом синтез исходной порошковой смеси и ее спекание осуществляли в условиях высокого вакуума. В работе также предложено проводить предварительный высокотемпературный отжиг порошка бора в вакууме. Это позволило сократить содержание шпинели до 3.3 мас. %, а содержание фазы AlMgV_{14} в полученном материале составило 92.6 мас. %. В этой связи особый интерес представляет использование интерметаллических порошков алюминия и магния в качестве исходного прекурсора для получения материалов на основе AlMgV_{14} . Это может повысить эффективность получения AlMgV_{14} , поскольку магний не испаряется из соединения, как при использовании отдельных порошков. Для компенсации испарения магния из порошковой смеси Al-Mg-V в процессе спекания AlMgV_{14} авторы [16] предложили использовать смесь с избытком магния, в которой атомное соотношение $\text{Al} : \text{Mg} : \text{V} = 1 : 6 : 14$. В полученных материалах было обнаружено высокое содержание фазы AlMgV_{14} , однако предложенный авторами метод требует использования порошков с минимальным содержанием примесей и спекания в условиях высокого вакуума, что значительно увеличивает трудоемкость и стоимость изготовления. Более того, использование порошка интерметаллического сплава для синтеза БАМ может снизить содержание шпинельной фазы в спеченных образцах. Это связано с тем, что оксидная пленка интерметаллического соединения не такая плотная, как у алюминия [17]. В нашей предыдущей работе [18] предложен механизм формирования AlMgV_{14} в процессе горячего прессования порошковой смеси интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и бора. Установлено, что для достижения плотности материала, близкой к теоретической, и увеличения содержания фазы AlMgV_{14} необходимо оптимизировать процесс спекания порошковой смеси. При этом по сравнению с технологиями высокотемпературного вакуумного спекания и горячего прессования метод искрового плазменного спекания является

более эффективным как за счет сокращения длительности спекания, так и за счет возможности точного контроля и управления параметрами процесса: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева и давлением [19, 20].

Цель настоящей работы – исследование фазового состава, структуры и физико-механических свойств материалов AlMgV_{14} , полученных методом искрового плазменного спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и порошок аморфного черного бора. Интерметаллический порошок получали сплавлением слитков алюминия и магния чистотой 99.9% в графитовом тигле в среде аргона. Для этого на первом этапе расплавляли 1 кг алюминия при температуре 720°C, затем в расплав алюминия добавляли магний в массовом соотношении $\text{Al} : \text{Mg} = 1 : 1$. Для достижения гомогенности расплава смешивание осуществляли с помощью устройства, описанного в [21]. Полученный расплав выливали в стальной кокиль при температуре 670°C с одно-временным вибрационным воздействием на кристаллизатор [22]. На втором этапе полученный сплав механически измельчали в щековой дробилке, а затем подвергали обработке в планетарной мельнице в среде аргона. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8.7 мм. Массовое соотношение шаров к порошковой смеси составляло 2 : 1, частота вращения барабанов – 12 Гц. Механическую обработку проводили в течение 5 ч.

Полученный порошок интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (средний размер частиц 20 мкм) смешивали с аморфным черным бором (средний размер частиц 2.1 мкм) в атомном соотношении $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} : \text{B} = 2 : 14$. Полученную смесь механически активировали в планетарной мельнице в среде аргона с частотой вращения барабанов 14 Гц. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 4.5 мм. Массовое соотношение мелющих тел к порошковой смеси составляло 3 : 1, продолжительность механической активации 3 ч.

Спекание керамических образцов из полученной порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В проводили методом искрового плазменного спекания (установка DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System) в графитовой пресс-форме диаметром 12.8 мм. Для отделения порошковой навески от стенок графитовой пресс-формы использовали графитовую бумагу. Для обеспечения однородности температурного поля внутри пресс-формы при спекании и уменьшения риска возникновения

Таблица 1. Результаты измерения твердости спеченных образцов

$t_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Микротвердость HV , ГПа									
	№ измерения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1300	27.1	26.8	25.2	22.5	21.8	21.8	20.0	19.9	18.6	18.0
1400	32.4	32.3	31.8	30.9	30.7	29.6	29.0	28.9	28.5	27.0

остаточных термических напряжений в спекаемом образце при остывании графитовую матрицу покрывали графитовым войлоком толщиной 4 мм. Порошковую смесь спекали при давлении 70 МПа, скорости нагрева 50 град/мин и температурах 1300 и 1400 $^\circ\text{C}$. После завершения спекания подачу тока прекращали, образцы охлаждали в режиме выключенной установки. Для удаления с поверхности образца остатков графитовой бумаги использовали отжиг в муфельной печи при температуре 700 $^\circ\text{C}$ в течение 2–4 ч. Для проведения дальнейших исследований поверхность образца полировали при помощи станка Buehler Ecomet 250 алмазными пастами с финишной обработкой на пасте 5/3.

Для оценки параметров микроструктуры полученных образцов и их элементного состава использовали метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350. Зеренную структуру оценивали по фрактографии излома. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 при следующих параметрах сканирования: диапазон углов 20 $^\circ$ –90 $^\circ$; шаг сканирования 0.04 $^\circ$; длительность экспозиции в каждой точке 3 с. Качественный фазовый анализ выполняли в программе Diffpac.EVA по полученным в ходе экспериментов дифрактограммам с использованием базы данных PDF 4. Количественный фазовый анализ проводили по методу Ритвельда с моделированием полученных дифрактограмм в программе Topas. Количество кислорода в исходных порошках определяли с помощью прибора Leco ONH. Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Твердость по Виккерсу (HV) определяли по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца при нагрузке 1 кг (9.8 Н). Время нагружения составляло 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура поверхности разрушения спеченных образцов приведена на рис. 1. Искро-

вое плазменное спекание порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{-B}$ приводит к формированию плотной зеренной структуры. Согласно результатам элементного анализа (рис. 2), основными элементами в полученных образцах являются алюминий, магний, бор и кислород. Средний размер зерен в спеченной керамике составляет 3 мкм.

Согласно исследованиям фазового состава полученных образцов керамики (рис. 3), в процессе искрового плазменного спекания формируются фазы AlMgB_{14} и MgAl_2O_4 . Количественный анализ с использованием метода Ритвельда показал, что содержание фазы AlMgB_{14} в полученных образцах составляет ~95 мас. % независимо от температуры спекания. Относительная плотность образца, полученного при температуре спекания 1300 $^\circ\text{C}$, составляет 96.3%. Увеличение температуры спекания до 1400 $^\circ\text{C}$ приводит к повышению относительной плотности образца до 99.3%.

Результаты измерения твердости приведены в табл. 1. Согласно полученным данным, средняя микротвердость образца, спеченного при температуре 1300 $^\circ\text{C}$, составляет 22.2 ГПа. С увеличением температуры спекания до 1400 $^\circ\text{C}$ средняя микротвердость полученного образца увеличивается до 30.1 ГПа.

Следует отметить, что спекание при температуре 1400 $^\circ\text{C}$ позволяет получать керамику с наибольшими значениями микротвердости (30.1 ГПа) и плотности (99.3%). Полученные результаты согласуются с данными работ [3, 6, 7]. При этом на дифрактограмме образца, полученного при температуре 1300 $^\circ\text{C}$ (рис. 3а), наблюдается более высокий фон при малых углах дифракции, по-видимому, указывающий на содержание аморфных боридных соединений или аморфного бора. В работе [18] установлено, что в процессе горячего прессования AlMgB_{14} формируется из промежуточной фазы диборида $\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{B}_2$. При этом на первой стадии происходит прямое борирование интерметаллического соединения до диборидов $\text{Al}_x\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$, тогда как при использовании отдельных порошков сначала происходит образование интерметаллического соединения Al_xMg_y , а затем борирование. В табл. 2 приведены результаты измерения содержания кислорода в исходных порошках интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и бора. Установле-

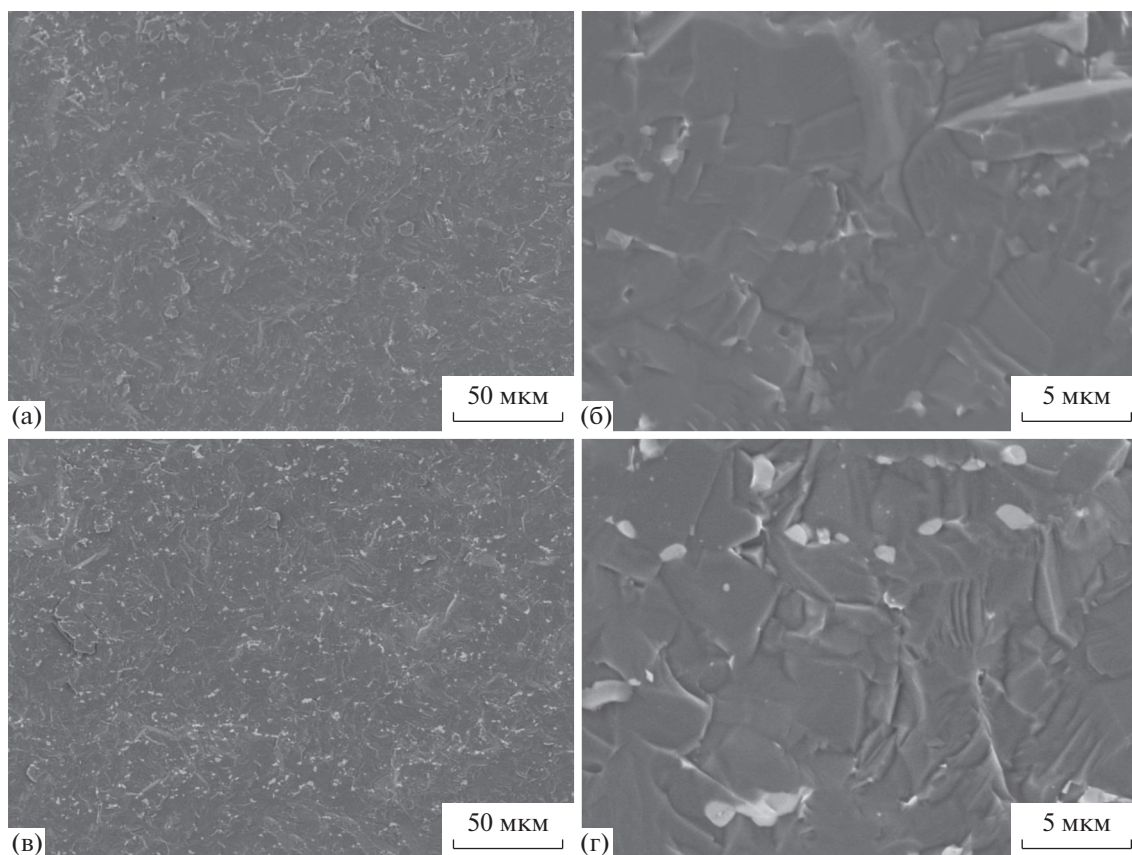


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности излома образцов, спеченных при температурах 1300 (а, б) и 1400°C (в, г).

но, что основным источником кислорода является порошок бора (1.1 мас. %). Таким образом, несмотря на равное содержание фазы AlMgB_{14} в полученных образцах керамики, обнаруженные аморфные структуры в образце, спеченном при 1300°C, могут являться источником формирования шпинели MgAl_2O_4 . В процессе искрового плазменного спекания шпинель MgAl_2O_4 формируется в результате реакции между интерметалли-

ческим сплавом Al_xMg_y и оксидной пленкой B_2O_3 на поверхности свободного бора.

Таким образом, использование интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ в качестве исходного прекурсора имеет ряд преимуществ. Во-первых, плотность образца, полученного методом искрового плазменного спекания смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В при температуре 1400°C, близка к теоретической. Во-вторых, согласно результатам элементного анализа (табл. 2), $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ меньше подвержен окислению, чем отдельные порошки алюминия и магния. В-третьих, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ не является источником кислорода, следовательно, не может служить источником формирования шпинели (при использовании отдельных порошков алюминия и магния шпинель формируется в результате реакции между оксидами алюминия и магния ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены материалы на основе AlMgB_{14} методом искрового плазменного спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В. Обнаружено, что увеличение

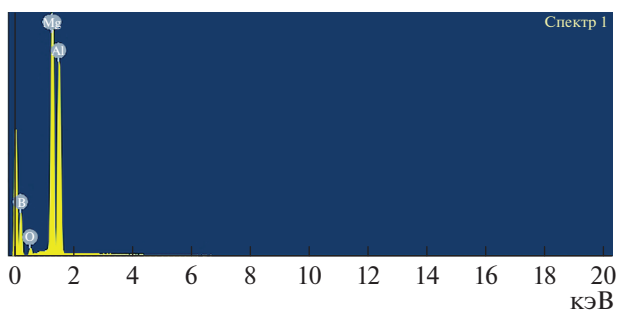


Рис. 2. Данные качественного рентгеноспектрального микроанализа образца, спеченного при температуре 1300°C.

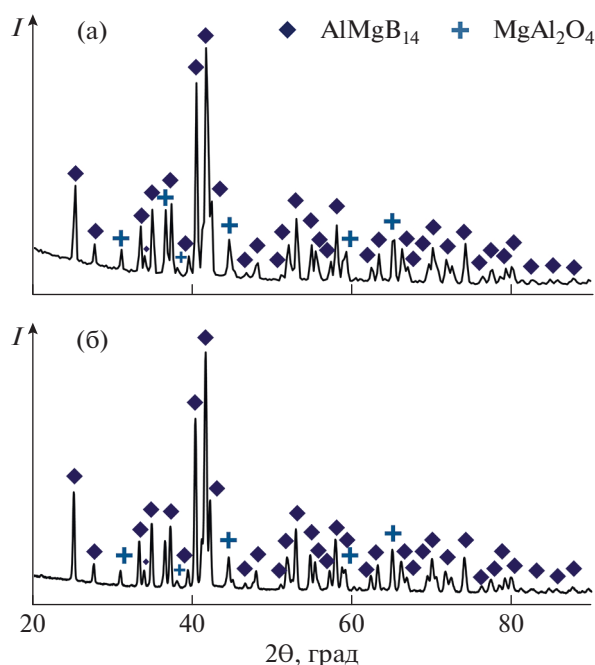


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при температурах 1300 (а) и 1400°С (б).

температуры спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{-B}$ от 1300 до 1400°С приводит к повышению относительной плотности (99.3%) и твердости (30.1 ГПа) образца. При этом уменьшается содержание свободного бора. Показана эффективность использования интерметаллического порошка $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ в качестве исходного прекурсора вместо отдельных порошков алюминия и магния. Порошок интерметаллического сплава меньше подвержен окислению, чем отдельные порошки алюминия и магния. Установлено, что основным источником кислорода является порошок бора. В процессе искрового плазменного спекания шпинель MgAl_2O_4 формируется в результате реакции между оксидной пленкой V_2O_3 и интерметаллидами Al_xMg_y .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10042).

Таблица 2. Результаты исследований содержания кислорода

Порошок	Содержание кислорода, мас. %
Бор	1.1
$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	0.07

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matkovich V., Economy J. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. V. 26. № 5. P. 616. <https://doi.org/10.1107/S0567740870002868>
2. Higashi I., Ito T. // J. Less Common. Metals. 1983. V. 92. № 2. P. 239. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90490-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90490-3)
3. Cook B.A., Harringa J.L., Lewis T.L. et al. // Scripta Mater. 2000. V. 42. № 6. P. 597. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00400-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00400-5)
4. Cook B.A., Harringa J.L., Andereg J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 7. P. 2296. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.007>
5. Russell A.M., Cook B.A., Harringa J.L. et al. // Scripta Mater. 2002. V. 46. № 9. P. 629. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00034-9)
6. Xie Z., DeLucca V., Haber R.A. et al. // Adv. Appl. Ceram. 2017. V. 116. № 6. P. 341. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1317116>
7. Kevorkijan V., Škapin S.D., Jelen M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 2–3. P. 493. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.114>
8. Liu W., Wu Y.T., Mao S.H. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2013. V. 22. № 4. P. 983. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0370-5>
9. Zhuang L., Lei Y., Chen S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 328. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.127>
10. Liu W., Miao Y., Meng Q. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2013. V. 29. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2012.12.008>
11. Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Vorozhtsov A.B. // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 11. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.044>
12. Roberts D.J., Zhao J., Munir Z.A. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. V. 27. № 3. P. 556. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.009>
13. Жуков И.А., Зиятдинов М.Х., Дубкова Я.А. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61. № 8. С. 87. [Zhukov I.A., Ziatdinov M.K., Dubkova Y.A. et al. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. № 8. P. 1466.] <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1557-5>
14. Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Matveev A.E. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.039>

15. *Lewis T.L., Cook B.A., Harringa J.L. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 2003. V. 351. № 1–2. P. 117.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00835-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00835-3)
16. *Li C.S., Yang F., Yan G. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 790.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.013>
17. *Комаров В.Ф., Комарова М.В., Ворожцов А.Б. и др.* // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 10. С. 13. [*Komarov V., Komarova M.V., Vorozhtsov A.B. et al.* // Russ. Phys. J. 2013. V. 55. № 10.]
<https://doi.org/10.1007/s11182-013-9931-9>
18. *Zhukov I.A., Nikitin P.Y., Vorozhtsov A.B. et al.* // Mater. Today Comm. 2020. V. 22. P. 100848.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100848>
19. *Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1088. [*Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Dyatlova Ya.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 987.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023615080057>
20. *Шичалин О.О., Фролов К.Р., Буравлев И.Ю. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1119. [*Shichalin O.O., Frolov K.R., Buravlev I.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1245.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080148>]
21. *Vorozhtsov S., Minkov L., Dammer V. et al.* // JOM. 2017. V. 69. № 12. P. 2653.
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2594-1>
22. *Promakhov V.V., Khmeleva M.G., Zhukov I.A. et al.* // Metals. 2019. V. 9. № 1. P. 87.
<https://doi.org/10.3390/met9010087>