

УДК 666.3.7+546.26+661.665.3

DOI: 10.15372/ChUR2024572

EDN: RWADLD

Получение композитных материалов B_4C -Al и B_4C -Al-УНТ инфильтрацией

Г. Р. КАРАГЕДОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

(Поступила 28.10.2023; после доработки 07.02.2024; принята к печати 25.03.2024)

Аннотация

Проведена инфильтрация спрессованной матрицы из карбида бора расплавленным алюминием. Показано, что при внешнем механическом воздействии на алюминий, предположительно облегчающем разрушение оксидной пленки на расплавленном металле, температура начала смачивания карбида бора снижается с 1100–1200 до 830–850 °С, что позволяет избежать образования карбида алюминия, ухудшающего механические свойства композитного материала. Получены плотные керамокомпозиты с плотностью в диапазоне 2.45–2.58 г/см³, твердостью по Виккерсу до 21 ГПа и трещиностойкостью на уровне 3.5–4.5 МПа · м^{1/2}. Установлено, что, хотя углеродные нанотрубки и взаимодействуют с расплавленным алюминием, при температурах ниже 950 °С заметное их количество за время инфильтрации сохраняется, что позволяет получить армированный нанотрубками композитный материал.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, карбид бора, алюминий, композит

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря исключительным механическим свойствам индивидуальные углеродные нанотрубки (УНТ) рассматриваются как наиболее перспективные армирующие элементы для структурных композиционных материалов. Применительно к неорганическим композитам исследователи фокусируют внимание на УНТ как на упрочняющих элементах, позволяющих преодолеть присущую керамическим материалам хрупкость [1].

Так, например, один из наиболее перспективных керамических материалов – карбид бора (B_4C), обладающий редкой комбинацией низкой плотности с отличными механическими свойствами, имеет вязкость разрушения всего 3.3–3.7 МПа · м^{1/2} [2, 3]. Введение же УНТ в ма-

трицу из B_4C позволило увеличить эту величину до 5.5 МПа · м^{1/2} [4].

Однако широкое применение керамики на основе B_4C сдерживается трудностями процессов консолидации порошка в плотный материал. Поскольку карбид бора – это соединение с прочными ковалентными связями, диффузионные процессы в его кристаллах по сравнению с оксидами происходят очень медленно и спекание в плотный материал требует экстремально высоких температур в диапазоне 2000–2300 °С в зависимости от одновременно прикладываемого давления [5–7].

Методом, существенно упрощающим получение приемлемого качества керамики на основе карбида бора, является инфильтрация матрицы расплавленным кремнием при температуре около 1600 °С [8]. Используя этот метод,

авторам [9] при введении в матрицу из B_4C 1 мас. % УНТ удалось получить беспористый композит с плотностью 2,45–2,55 г/см³, твердостью 22–27 ГПа и прочностью на изгиб 580 МПа. В то же время оказалось, что расплавленный кремний эффективно взаимодействует с УНТ, образуя упрочняющие материал иглы и пластины из карбида кремния (SiC). Таким образом, в действительности нанотрубок в полученном композите нет и оценить возможное влияние на свойства композита их исключительных механических свойств в данном случае не представляется возможным.

Возможным вариантом замены кремния является алюминий, чья низкая температура плавления может позволить провести инфильтрацию при температурах ниже, чем температура его взаимодействия с нанотрубками. При этом возможно получение материала, состоящего из жесткой матрицы карбида бора, склеенной исключительно прочным каркасом из пластичного алюминия, армированного УНТ. Однако в этом случае возникает проблема плохой смачиваемости карбида бора алюминием при температурах ниже 1200 °С [10], в то время как при температурах выше 1000 °С уже идет активное взаимодействие расплавленного металла с матрицей с образованием различных хрупких фаз, включая гигроскопичный карбид алюминия [11–13].

Поэтому цель настоящей работы – нахождение способов максимального снижения температуры инфильтрации матрицы из B_4C , получение композита Al- B_4C с введенными в него УНТ и определение механических свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались порошки B_4C : 1) ООО “ОКБ-БОР” ТУ 3988-002-64050283-2013 со средним размером частиц 6 мкм; 2) марки F1500 ООО “Платина” со средним размером частиц 3 мкм (по сертификатам производителей). Фактически оба порошка, согласно электронно-микроскопическим снимкам, мало чем отличаются друг от друга и имеют широкое распределение частиц по размерам от 1 до 10 мкм. Для пропитки применялись: 1) алюминиевый порошок ПА4; 2) гранулированный алюминий (квалификация “ч. д. а.”, ТУ 6-09-3742-74); 3) алюминиевая фольга высокой чистоты. Порошок карбида бора прессовался в стальной пресс-форме при

разном давлении для получения таблеток диаметром 16 мм и высотой 4–5 мм. Инфильтрация алюминием производилась в вакуумной печи СНВЭ (ООО “Призма”, Россия) при давлении 10^{-6} мм рт. ст., при этом количество алюминия рассчитывалось на основании объема пор в таблетке и бралось с 20%-м избытком. Горячее изостатическое прессование спеченных образцов осуществлялось в графитовой печи при температурах 750, 850 и 950 °С в течение 1 ч при давлении аргона до 200 МПа на установке AIR6-30H (American Isostatic Press, США). Плотность исходных компактов определялась геометрически, а после инфильтрации – гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 20018-74 на весах Mettler-Toledo, снабженных денсиметрическим устройством Me-DNY-43. Количество открытых пор рассчитывалось по прибыли массы после кипячения образца в течение 30 мин в воде. Рентгенофазовый анализ порошков проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с шагом 0.02° по 2θ и временем накопления 0.2 с. Электронно-микроскопические изображения и данные рентгено-флуоресцентного анализа получены с помощью электронных микроскопов SN 3400 и TM 1000 (Hitachi, Япония).

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с диаметром около 20 нм, сплетенные в клубки размером до десятков микрометров, получены в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) по методике, описанной в [14, 15]. Нанотрубки обрабатывались ультразвуком в диметилформамиде с небольшим количеством B_4C , и полученная суспензия затем смешивалась с B_4C в шаровой мельнице с мелющими телами из диоксида циркония. После перемешивания суспензии в течение 1 ч она высушивалась на ротационном испарителе при 120 °С, а полученный порошок прессовался.

Для измерения твердости и трещиностойкости образцы были отполированы с помощью алмазных суспензий Aquarol (Kemet, Великобритания) с финишной зернистостью 1 мкм. Измерение твердости по Виккерсу проводилось в соответствии со стандартом ISO 14705 в диапазоне нагрузок 1–30 кгс с помощью твердомера DuraScan 50 G5 (EMCO-Test, Австрия), для получения средних значений выполняли не менее 20 измерений каждого образца. Для оценки трещиностойкости образцов был использован метод Пальмквиста в соответствии со стандартом ISO 28079.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композита B_4C-Al

На рис. 1 приведено изображение таблеток после экспериментов по пропитке алюминием при температурах 1000 (а) и 850 °С (б). Если при температуре 1150 °С в течение 15 мин гранула алюминия, лежавшая на таблетке, полностью ее пропитывала с образованием плотного композитного материала, то при 1000 и 850 °С этого не происходило (см. рис. 1). При 1000 °С гранула лишь приклеивалась к поверхности, а при 850 °С – просто скатывалась с нее либо лежала на ней без минимальной адгезии. При этом рентгенограмма пропитанной при 1150 °С таблетки (рис. 2, а) указывала на наличие рефлексов карбида алюминия (Al_4C_3), что, как отмечалось выше, крайне нежелательно.

Для предотвращения скатывания с таблеток гранул, из последних прессовались диски, которые припрессовывались к таблеткам. Предполагалось также, что затруднения при смачивании таблеток могут быть связаны с оксидной

пленкой, покрывающей расплавленный металл, поскольку внедренные частицы B_4C должны были эту пленку “разорвать”. Как правило, после снятия нагрузки диски с прилипшими к ним частицами карбида отделялись от таблетки, однако иногда контакт сохранялся и в этих случаях пропитка металлом оказывалась возможной уже при 975–1000 °С. В такой ситуации рефлексов Al_4C_3 на рентгенограмме уже не было (см. рис. 2, б).

В работе [13] отмечалось, что при прогревании B_4C при 1600 °С наблюдается выделение значительного количества кислорода в форме B_2O_3 и CO . Этот кислород (при его наличии) может, по нашему мнению, утолщать оксидную пленку на поверхности алюминия и восстанавливать указанную пленку даже после ее нарушения. Эксперименты показали, что спрессованные нами таблетки при прокалке в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст. теряют 3 и 5 % массы при 1500 и 1900 °С соответственно, т. е. содержат значительное количество летучих соединений, составляющей частью которых, вероятно, является кислород. Опыты показали, что предварительно прокаленные в вакууме в течение 1.5 ч при 1500 °С таблетки полностью пропитываются алюминием уже при 950 °С (рис. 3, а).

Так как приведенные эксперименты, на наш взгляд, убедительно доказывают негативное влияние оксидной пленки на смачивание, были проведены исследования, в которых на расположенные поверх таблеток алюминиевые диски помещался груз. Предполагалось, что сила гравитации будет противостоять поверхностному натяжению расплавленного алюминия и предотвратит превращение диска в каплю, увеличивая площадь соприкосновения металла с карби-

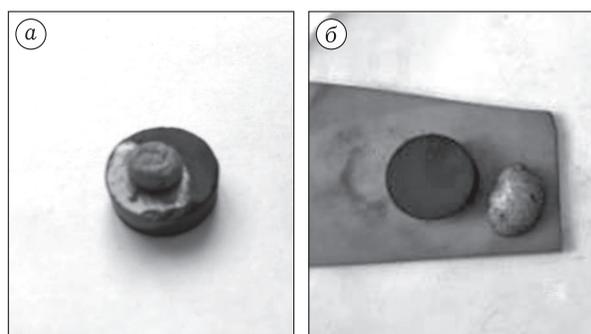


Рис. 1. Изображения таблеток после экспериментов по пропитке алюминием при температуре 1000 (а) и 850 °С (б).

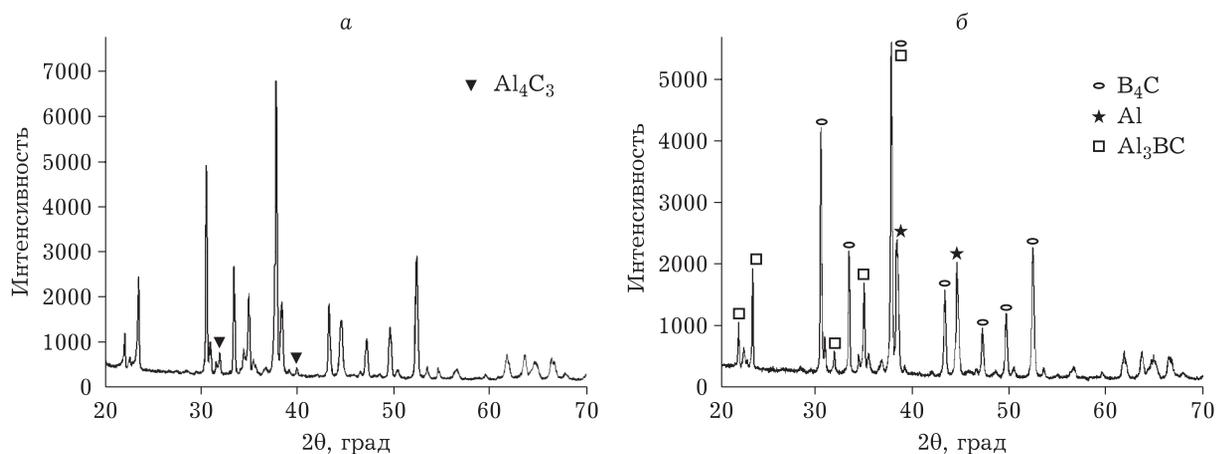


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, пропитанных алюминием при 1150 (а) и 1000 °С (б).

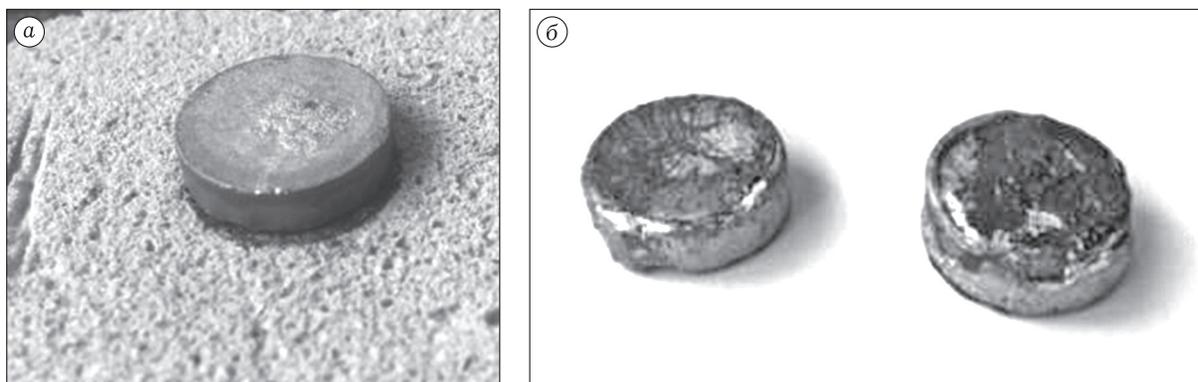


Рис. 3. Изображения таблеток, пропитанных алюминием: при 950 °С после предварительной прокалки в вакууме (а) и при 850 °С с приложенным грузом (б).

дом бора, а также будет разрушать пленку. На рис. 3, б приведена фотография таблеток, полностью пропитанных и покрытых сплошным слоем металла уже за 20 мин при 850 °С. При этом в диапазоне давлений грузов 7–100 г/см² никакого различия в пропитывании B_4C не наблюдается. Это объясняется легкой впитываемостью жидкого алюминия в пористое тело карбида бора сразу после разрыва оксидной пленки. Более того, в случае применения внешнего механического воздействия на металл предварительная прокалка при 1500 °С или припрессовывание никакого дополнительного эффекта на снижение температуры смачивания и пропитки не дают. Минимально достижимая температура пропитки этим способом – около 830 °С.

Были предприняты попытки дальнейшего снижения температуры получения композита методом горячего изостатического прессования в атмосфере аргона. Поверхность образцов предварительно полностью покрывалась алюминием либо путем кратковременного погружения таблеток в расплавленный металл, либо путем применения специальных графитовых прессформ, в которых металл плавился и с усилием вдавливался в пространство с находящейся таблеткой при температуре ≤ 800 °С, покрывая ее полностью. При этом ртутная порограмма спрессованной таблетки указывает на близкое к мономодальному распределение пор по размерам и на необходимое для заполнения таких пор ртутью давление около 70 МПа. Тем не менее, даже при 200 МПа пропитать матрицу B_4C расплавленным металлом при температурах ниже 830 °С не удалось. Вероятно, сплошность покрытия металлом под давлением аргона нарушается, и поры быстро заполняются инертным газом, выравнивая давление внутри и снаружи образца.

Все полученные в интервале температур 830–1000 °С образцы демонстрируют полное отсутствие открытой пористости, с трудом подвергаются механической обработке на алмазном диске и имеют плотность в диапазоне 2.45–2.58 г/см³. На всех рентгенограммах пропитанных образцов присутствуют рефлексы Al, B_4C , AlB_2 , Al_3BC и, возможно, незначительные количества $Al_3B_{48}C_2$. При этом соотношение фаз меняется в зависимости от температуры и времени пропитки матрицы алюминием. Фаза карбида алюминия (Al_4C_3) при температурах ниже 1000 °С не идентифицируется. На рис. 2, б для примера представлена рентгенограмма образца, полученного при 1000 °С.

На рис. 4 приведены микроструктуры образцов, полученных при 850 и 1000 °С. Черный цвет соответствует частицам карбида бора, а белый – металлическому алюминию. Различные оттенки серого относятся к фазам $Al_xB_yC_z$. Видно, что образцы практически беспористые и количество металлической фазы уменьшается по мере увеличения температуры пропитки.

Очевидно, что механические свойства полученных материалов будут зависеть также от соотношения фаз в композите, которое, в свою очередь, определяется условиями получения. Если после инфильтрации при 950 °С в течение 15 мин в диапазоне нагрузок 1–5 кгс микротвердость образцов по Виккерсу составляет 11.5 ГПа, то после дополнительного прогрева при 1000 °С она оказывается в диапазоне 16–21 ГПа (среднее значение по 20 точкам 17.1 ГПа). Трещины при этих нагрузках не возникают вообще, а при нагрузке в 30 кгс предел трещиностойкости доходит до 4.5 МПа \cdot м^{1/2}.

Таким образом, пропиткой матрицы из карбида бора расплавленным алюминием удается

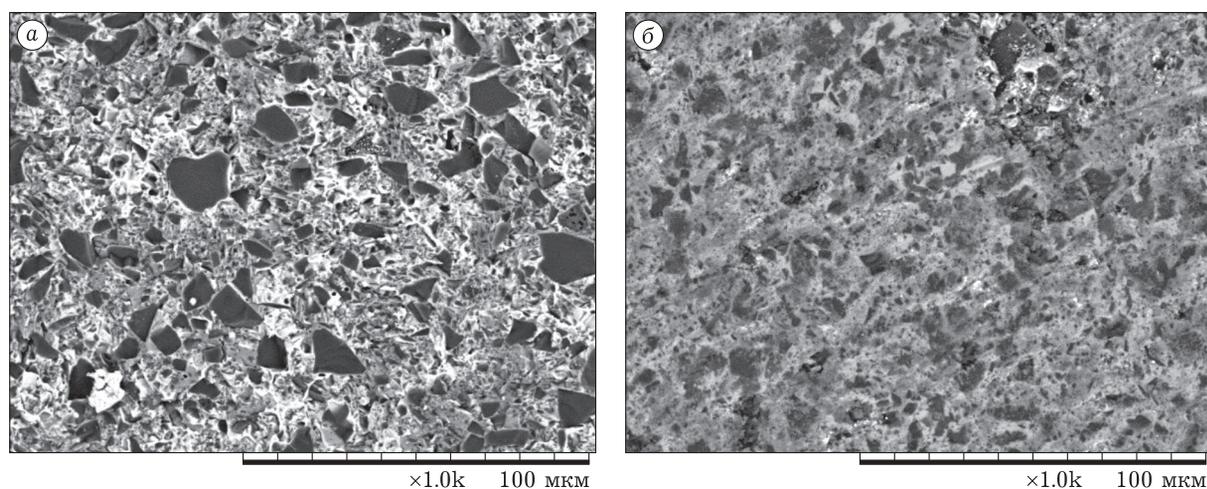


Рис. 4. Микроструктура образцов, полученных при 850 (а) и 1000 °С (б).

получить композитный материал с механическими свойствами, как минимум не уступающими таковым для оксида алюминия. В то же время такой композит обладает значительно меньшей плотностью.

Получение композита B_4C -Al-МУНТ

Предварительно были проведены эксперименты, доказывающие возможность сохранения нанотрубок при контакте с расплавленным алюминием хотя бы в течение небольшого интервала времени. Для этого в тигель с МУНТ помещали гранулу алюминия и тигель выдерживали в течение 30 мин вначале при 950 °С, а затем при 1150 °С. В результате металлическая гранула приобрела шарообразную форму, но никаких видимых следов взаимодействия с МУНТ замечено не было.

Во втором эксперименте клубок нанотрубок помещался в конверт из алюминиевой фольги, сверху на конверт устанавливался груз, и конструкция выдерживалась 20 мин при 950 °С. В результате получился плоский слой алюминия, посередине которого находилось выдавленное наверх черное пятно нанотрубок. Пропитки клубка МУНТ металлом не произошло, и образовавшегося карбида алюминия обнаружено не было.

Убедившись в возможности сохранить нанотрубки в присутствии расплавленного металла при температуре ≤ 950 °С, были получены образцы композитного материала с введенным 1 мас. % МУНТ. Согласно электронно-микроскопическим снимкам пресс-порошок содержал как отдельные нанотрубки, так и небольшие их спутанные клубки.

Рентгенограммы пропитанных расплавленным алюминием при 950 °С образцов с введенными МУНТ и образцов, не содержащих нанотрубки, демонстрируют идентичный набор фаз, хотя и с различающимся их соотношением. Микроструктура поперечного разлома таблеток, содержащих МУНТ, отличается тем, что на сколе наблюдается ячеистая структура (рис. 5), никогда не наблюдавшаяся в образцах без нанотрубок. Согласно рентгенофлуоресцентному анализу стенки ячеек имеют примерно равное атомное соотношение В : С : Al.

Поскольку микрофотографий, убедительно подтверждающих наличие нанотрубок в пропитанных образцах, получить не удалось, полученные образцы длительное время кипятили в соляной кислоте (иногда чередуя с обработкой расплавленным NaOH для частичного растворения карбида бора). Электронно-микроскопические снимки образовавшегося осадка, состоящего согласно рентгенофазовому анализу исключительно из B_4C , приведены на рис. 6. Отчетливо видно присутствие в осадке одиночных и спутанных нанотрубок (см. рис. 6, а и б). Для сравнения приведена микрофотография исходных нанотрубок после ультразвуковой обработки в диметилформамиде (см. рис. 6, в). Можно заключить, что удалось получить композитный материал B_4C -Al, содержащий МУНТ (B_4C -Al-МУНТ).

Следует однако отметить, что в предварительных экспериментах отсутствие взаимодействия Al-МУНТ могло быть связано с наличием оксидной пленки, покрывающей металл, а пропитка матрицы из B_4C , очевидно, осуществляется уже лишенной пленки алюминием. Поэтому наличие на микрофотографиях нанотрубок свидетельствует только о факте сохранения

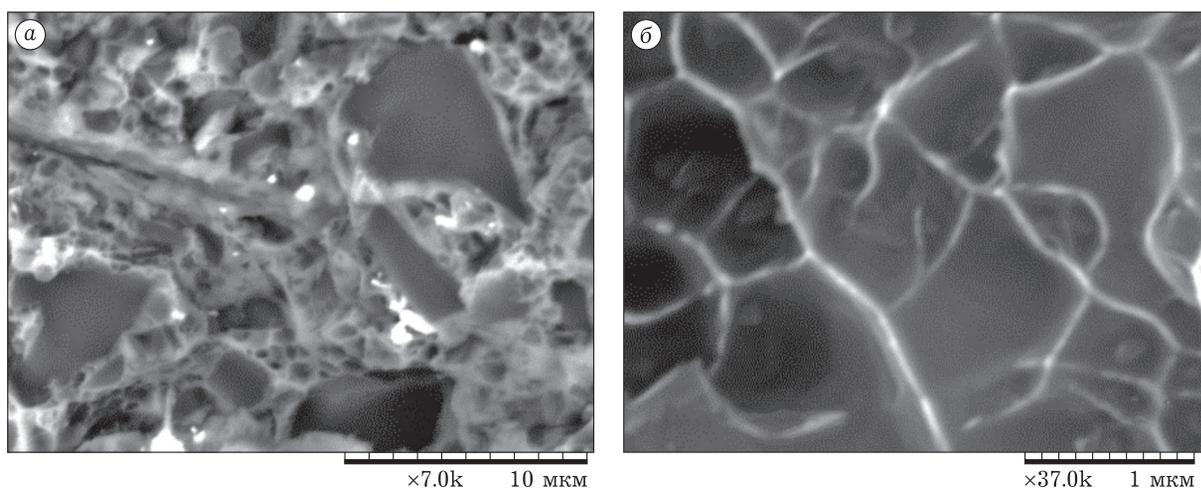


Рис. 5. Микроструктура пропитанных при 950 °С образцов с введенными МУНТ при разном увеличении.

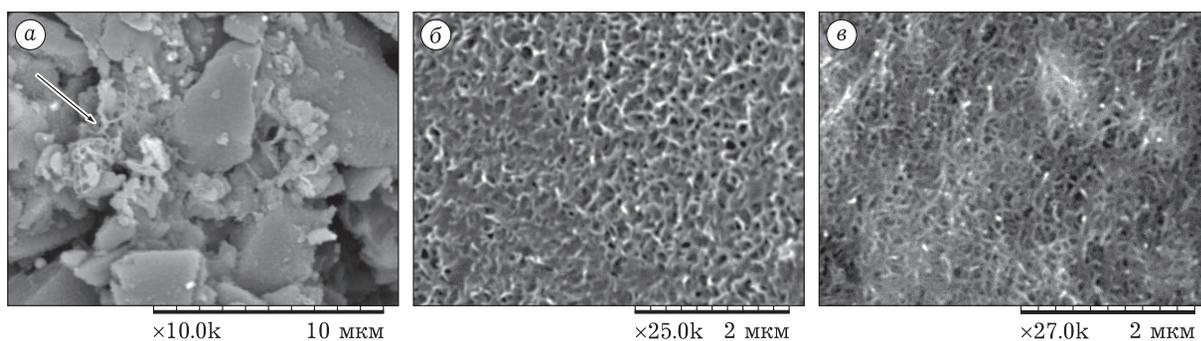


Рис. 6. Результат растворения в соляной кислоте образцов с введенными МУНТ (а, б) и исходные нанотрубки (в). Стрелкой показан пучок спутанных нанотрубок.

МУНТ после проведения инфильтрации таким способом, однако оценить количество оставшихся нанотрубок невозможно.

Были дополнительно проведены следующие эксперименты: алюминиевый порошок ПА4 смешивался с 3 мас. % МУНТ и смесь прессовалась в цилиндрические таблетки, которые выдерживались 1 ч при температуре 600, 900 или 1100 °С вместе с таблеткой сравнения, не содержащей нанотрубки. Оказалось, что цилиндрическая форма во всех таблетках, содержащих МУНТ, сохранялась, в то время как таблетка сравнения представляла застывшую расплавленную каплю. Методом рентгенофазового анализа на поверхности таблетки после выдерживания при 900 °С были идентифицированы Al, Al_2O_3 и Al_4C_3 в примерно равных количествах. После растворения таблеток в соляной кислоте во всех случаях удалось идентифицировать нанотрубки методом электронной микроскопии. Однако после выдерживания при 1100 °С их количество крайне незначительно, а после 900 °С, судя по интенсивности черного цвета раствора, количество МУНТ замет-

но меньше, чем после 600 °С. Таким образом, можно констатировать, что взаимодействие между МУНТ и расплавленным алюминием в случае разрушения поверхностной оксидной пленки все же происходит. Однако, хотя определенное количество МУНТ при температурах инфильтрации ниже 1000 °С в материале сохраняется и получить композитный материал B_4C -Al-МУНТ удастся, их итоговое количество в композите неизвестно.

Существенного улучшения механических свойств исследованных таблеток B_4C -Al-МУНТ по сравнению с таблетками без нанотрубок на данном этапе не обнаружено. Возможно, это связано с недостаточным количеством оставшихся МУНТ или с недостаточно равномерным распределением их по объему, так как избавиться от спутанных клубков обработкой в ультразвуке не удастся. Возможно также, что изменение фазового состава материала влияет значительно сильнее, чем наличие МУНТ, и необходимо отработать режимы получения идентичных составов, содержащих и не содержащих нанотрубки, и только после этого проводить сравнение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований отработаны режимы инфильтрации расплавленного алюминия в матрицы карбида бора, содержащие и не содержащие МУНТ, при температурах 850–950 °С. Получен плотный, практически беспористый материал, обладающий плотностью примерно 2,5 г/см³, твердостью по Виккерсу более 17 ГПа и трещиностойкостью 3,5–4 МПа · м^{1/2}. Найдены условия, при которых часть МУНТ в композите, несмотря на их реакцию с расплавленным металлом (алюминием), сохраняется, однако этого оказалось недостаточно для улучшения механических свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500062-4).

Авторы выражают благодарность В. Л. Кузнецову за предоставление нанотрубок, Б. Б. Бохонову за проведение электронно-микроскопических исследований и А. В. Уткину за проведение измерений механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Cho J., Boccaccini A. R., Shaffer M. S. P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44, No. 8. P. 1934–1951.
- 2 Thevenot F. Review on boron carbide // *Key Eng. Mater.* 1991. Vol. 56–57. P. 59–88.
- 3 Halverson D. C., Pyzik A. J., Aksay I. A., Snowden W. E. Processing of boron carbide–aluminum composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72, No. 5. P. 775–780.
- 4 Wei H. K., Zhang Y. J., Gong H. Y. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes reinforced boron carbide composites // *Mater. Res. Innovations.* 2009. Vol. 13, No. 1. P. 70–73.
- 5 Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 113 с.
- 6 Skorokhod V., Vlajic M. D., Krstic V. D. Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB₂ phase // *J. Mater. Sci. Lett.* 1996. Vol. 15. P. 1337–1339.
- 7 Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.
- 8 Dariel M. P., Frage N. Reaction bonded boron carbide: recent developments // *Adv. Appl. Ceram.* 2012. Vol. 111, No. 5–6. P. 301–310.
- 9 Карагедов Г. Р., Шутилов Р. А. Керамика из реакционно-связанного карбида бора. Эффект введения в нее углеродных нанотрубок // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2020. Т. 28, № 5. С. 467–473.
- 10 Pat. US 4605440 A, 1986.
- 11 Jung J., Kang S. Advances in manufacturing boron carbide–aluminum composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 87, No. 1. P. 47–54.
- 12 Viala J. C., Bouix J., Gonzales G., Esnouf C. Chemical reactivity of aluminium with boron carbide // *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32. P. 4559–4573.
- 13 Bougoin M., Thevenot F., Duhois F., Fantozzi G. Synthese et caracterisation de ceramiques denses en carbure de bore // *J. Less-Common Met.* 1985. Vol. 114, No. 2. P. 257–271.
- 14 Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis // *Phys. Status Solidi B.* 2007. Vol. 244, No. 11. P. 3920–3924.
- 15 Рабинович О. С., Бородуля В. А., Блинова А. Н., Кузнецов В. Л., Делидович А. И., Красников Д. В. Моделирование нестационарных процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок в псевдооживленном слое // *Теорет. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48, № 1. С. 3–14.