

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 666.3:539.53

**Т. А. ПРИХНА, П. П. БАРВИЦКИЙ, С. Н. ДУБ, В. Б. СВЕРДУН, М. В. КАРПЕЦ, В. Е. МОЩИЛЬ, В. Б. МУРАТОВ, А. А. ВАСИЛЬЕВ**

### СИНТЕЗ, СПЕКАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{AlB}_{12}$

В статье представлены результаты исследований процессов синтеза керамики на основе  $\text{AlB}_{12}$  спеченной методом горячего прессования при 30 МПа и под квазизостатическим давлением 2 ГПа из субмикронного порошка  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  (с добавками углерода (С) и карбида титана (TiC), и без), их структуры и механические свойства. Разработано легкие материалы для применения в бронепластинах и других керамических ударопрочных изделиях.

**Ключевые слова:** додекаборид алюминия,  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ , горячее прессование, высокое квазизостатическое давление, структура, механические свойства

В статті наведено результати дослідження процесів синтезу кераміки на основі  $\text{AlB}_{12}$  спеченої методом горячого пресування при 30 МПа при квазізостатичному тиску 2 ГПа із субмікронного порошку  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  (з добавками вуглецю (С) та карбиду титану (TiC) і без), їх структури і механічні характеристики. Розроблено легкі матеріали для застосування в бронепластинах та інших керамічних ударостійких виробках.

**Ключові слова:** додекаборид алюмінію,  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ , гаряче пресування, високий квазізостатичний тиск, структура, механічні властивості

The paper presents the results of the study on sintering of  $\text{AlB}_{12}$ -based ceramics at 30 MPa and 2 GPa pressure-temperature conditions from submicron  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  powder (without and with C and TiC), their structure and mechanical properties. The light materials are developed for armor plates and other products of the spectrum of application for shock-resistant ceramic. Materials sintered from  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  powder at 30 MPa, 2080-1950 °C contained 94-98 wt. % of  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  ( $\rho = 2.53\text{-}2.58 \text{ g/cm}^3$ ) and their mechanical characteristics were rather similar:  $H_V$  (49 N) = 24.1 GPa hardness,  $K_{Ic}$  (49 N) = 4.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  fracture toughness,  $R_{bs} = 336 \text{ MPa}$  bending and  $R_{cs} = 378 \text{ MPa}$  compressing strengths. The 2 GPa pressure allowed us to obtain dense  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  at 1200-1400 °C with much lower hardness  $H_V$  (49 N) = 15.1-15.9 GPa and higher fracture toughness  $K_{Ic}$  (49 N) =  $5.6 \pm 1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . Additions of 17 wt. % C to the  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  powder changed the phase composition of the material sintered at 30 MPa, 1950 °C for 86 wt. %  $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$  with  $\rho = 2.67 \text{ g/cm}^3$  and lead to the increase of  $K_{Ic}$  (49 N) to 5.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  and  $R_{cs}$  to 423 MPa. The material sintered from  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  powder with 20 wt. % TiC at 30 MPa and 1950 °C contained 74 wt. %  $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ , 22 wt. %  $\text{TiB}_2$ , 4 wt. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , had high mechanical characteristics  $H_V$  (49 N) = 28.9 GPa,  $K_{Ic}$  (49 N) = 5.2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ,  $R_{bs} = 633 \text{ MPa}$  and  $R_{cs} = 640 \text{ MPa}$ , but its density increased to  $\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$ . The 12 wt. % TiC allows the formation of the material with  $\rho = 2.74 \text{ g/cm}^3$ ,  $H_V$  (49 N) = 19.4 GPa,  $K_{Ic}$  (49 N) = 7  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  and phase composition 49 wt. %  $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ , 34 wt. %  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ , 14 wt. %  $\text{TiB}_2$ . The SEM study witnessed to more complicated structures, possibly due to solid solutions formation.

**Keywords:** aluminum dodecaboride,  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ , sintering, hot pressing, high quasihydrostatic pressure, structure, mechanical properties.

**Введение.** В статье представлено результаты исследований, направленных на создание легкой ударопрочной керамики на основе додекаборида алюминия для защитной брони и других применений, таких, как конструкционная керамика на атомных электростанциях. Интерес к высшим боридам алюминия и додекабориду алюминия, в частности, существует в течение длительного времени [1-12], но до сих пор эти материалы не нашли широкого применения, так как промышленные и полупромышленные технологии получения порошков этих соединений еще не разработаны.

В настоящее время порошки додекаборидов алюминия производятся в небольших количествах в лабораторных условиях [11]. В связи с этим процессы спекания боридов алюминия и свойства консолидированных материалов на их основе мало исследованы и в литературе практически не описаны. Высшие бориды изучались с точки зрения их использования в качестве твердого топлива [2], абразивов, взрывчатых веществ и в качестве добавок к материалам на основе карбида бора [1, 8]. Довольно хорошо были изучены свойства монокристаллов высших боридов алюминия, полученные раствор-расплавным методом в алюминии [1, 3-10].

Структуры боридов алюминия аналогичны структуре карбида бора. Таким образом, их структуры включают почти правильные икосаэдры атомов бора. Однако не все структуры известных боридов

алюминия расшифрованы, и даже структура карбида бора еще не до конца понятна [14]. Расшифровка рентгенограмм методом Ритвельда высших боридов алюминия сильно затруднена, во-первых, из-за недостатка информации о структурах некоторых боридов алюминия, а, во-вторых, из-за большого количества атомов в их элементарных ячейках, а, следовательно, и большого количества отражающих «плоскостей» и рефлексов на рентгенограммах. Результаты структурных исследований методами SEM во многих случаях несколько противоречат результатам рентгеноструктурного анализа [15-18].

Целью наших исследований было изучение структуры и механических характеристик  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  с добавками углерода (С) и карбида титана (TiC), и без, полученных методом горячего прессования, а также в условиях высоких квазизостатических давлений. Основная цель исследования - разработка легких композитных керамических материалов с высокой твердостью и повышенной трещиностойкостью. Результаты сравниваются с характеристиками защитных пластин для средств индивидуальной защиты и данными, имеющимися в литературе [19], а также с характеристиками пластин, спеченных из порошка  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  в условиях горячего прессования (30 МПа) и при высоком квазизостатическом давлении (2 ГПа) при высокой температуре.

© Т. А. Прихна, П. П. Барвицкий, С. Н. Дуб, В. Б. Свердун, М. В. Карпец, В. Е. Моциль, В. Б. Муратов, А. А. Васильев. 2017

Получение материалов и методика проведения экспериментов. Образцы на основе  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> были получены из субмикронных порошков  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> синтезированных из гексагонального нитрида бора и алюминия [18]. Блоки диаметром 60 мм и толщиной 10–15 мм были изготовлены методом горячего прессования (давление 30 МПа) с помощью индукционного нагрева в графитовых пресс-формах, покрытых изнутри гексагональным нитридом бора (для изоляции от графитового нагревателя). Образцы диаметром 9 мм и толщиной 5–7 мм изготавливались при высоком (2 ГПа) давлении и температурах – 1200–1400 °С в контакте с предварительно скомпактированным порошком гексагонального нитрида бора с использованием графитового нагревателя. В таблице 1 представлены результаты исследования фазового состава (с помощью рентгенофазового анализа с расшифровкой методом Ритвельда) исходных  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> порошков (средний размер зерен 50–150 нм, удельная поверхность 21–15 м<sup>2</sup>/г). Углерод и карбидом титана смешивали с порошком  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> с использованием смесителя типа "пьяная бочка" в течение 12 часов [18].

Структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-УМ1. Рентгенограммы получали с использование монокроматического Cu<sup>o</sup>K $\alpha$  излучения ( $\lambda = 1,541841 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\Theta$  8–88°, с шагом сканирования 0,05° и временем экспозиции в точке – 2 сек. Анализ экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ PowderCell 2.4 с исполь-

зованием полнопрофильного метода Ритвельда [20]. Микроструктуру образцов анализировали с помощью растрового Оже-спектрометра (SEM) JAMP–9500F, совмещенного с растровым электронным микроскопом, имеющим высокую степень разрешения. Перед анализом поверхности образцов полировались и покрывались тонким слоем золота (для предотвращения зарядки материала под действием электронного пучка при исследовании).

Макротвердость по Виккерсу и трещиностойкость по Палмквисту определяли с помощью твердомера "ТП-2" и индентора Виккерса при нагрузке 49 Н. Изучение микротвердости проводили индентором Виккерса на микротвердомере "ПМТ-3" при нагрузке 4,91 Н. Размеры отпечатков измеряли с помощью универсального исследовательского микроскопа NU-2 (CarlZeissJena, Германия) при увеличении в 750 раз в режиме фазового контраста.

Исследование предела прочности при изгибе и сжатии полированных образцов размером 5 × 5 × 25 мм проводили при статическом нагружении по трехточечной схеме.

Границу прочности при трехточечном изгибе Ризг определяли с помощью прибора ФП-10 со шкалой 400 кгс, расстояние между нижними опорами, на которые устанавливали исследуемый образец, составляло  $l=15$  мм, по уточненной формуле, выведенной для соотношений  $h / l > 0,15-0,20$ , где  $h$  – высота образца [18], а реальная плотность образца определялась путем гидростатического взвешивания [18].

Таблица 1 – Фазовый состав исходных порошков  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> согласно расшифровке рентгенограмм с использованием метода Ритвельда, и параметры элементарных ячеек фаз, обнаруженных в порошках

Исходный порошок	Фазовый состав, мас. %	$a, c, \text{ нм}$	№ образцов
$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> (I)	$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> = 88 h-BN = 3,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (spinel) = 8,5	$a = 1,017; c = 1,429$ $a = 0,2501; c = 0,6689$ $a = 0,7955$	2 и 3
$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> (II)	$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> = 95,5 h-AlN = 4,5 c-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - следы	$a = 1,0164; c = 1,4227$ $a = 0,3110; c = 0,4977$ -	1,4,5,6,7 и 8
$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> (III)	$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> = 95 h-AlN = 5	$a = 1,0174; c = 1,4286$ $a = 0,3111; c = 0,4981$	9–12

**Обсуждения процессов синтеза, спекания материалов на основе AlB<sub>12</sub>, а также исследований их структуры и свойств.** В табл. 2 и 3 приводятся данные об условиях изготовления, рентгено- фазовый анализ материалов с расшифровкой методом Ритвельда, параметры ячейки определенных фаз, плотности материалов и их механические характеристики. Нумерация образцов в таблицах и в тексте такая же. На рис. 1–3 показаны структуры некоторых материалов (полученные с помощью SEM) и результаты их микронзондовых исследований.

Как видно из сравнения данных, приведенных в таблицах и подписях к рисункам, имеют место расхождения между результатами рентгенофазового дифракционного анализа и микронзондового рентгеновского анализов. Это в некоторой степени связано с неопределенностями при микронзондовом исследовании материалов, содержащих легкие элементы (в нашем случае N, O, B и C присутствуют параллель-

но). Так, в исследуемых материалах спектр углерода перекрывается спектром бора (из-за большого количества бора), а спектр азота со спектром титана. Наличием более 2 фаз в материале, особенно со сложными элементарными ячейками, отсутствием эталонных рентгеновских данных для некоторых высших боридов алюминия и других соединений на основе бора, что в значительной мере усложняет оценку фазового состава материалов.

Изучение спеченных на основе  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> материалов (образцы 1–5) из исходных порошков с примерным фазовым составом поданы в табл. 1, показало, что твердость и трещиностойкость горячепрессованных (при 30 МПа, 1950–2050 °С) материалов, содержащих 94–98 мас. %  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> (образцы 1, 2) составляли около 24 ГПа и 4,9 МПа м<sup>0,5</sup> (при нагрузке 49 Н, табл. 2). Несмотря на кратковременное (0,17 ч) спекание, но с использованием высокого давления (2 ГПа) при гораздо более низких температурах

(1200 °С, образец 3), был получен плотный материал с довольно высокой твердостью, но пониженной трещиностойкостью. Увеличение времени спекания при этом же давлении и температуре (образец 4) привело к увеличению трещиностойкости, но резкому снижению твердости материала. Повышение температуры спекания до 1400 °С (образец 5) (при кратковременной выдержке) не позволили улучшить механические характеристики материала (образец 6). Для обеспечения высокого уровня защиты человека предпочтительной является комбинация высокой

твердости и трещиностойкости бронематериала. Керамическая пластина является только одним слоем обычно многослойной бронеплиты в пуленепробиваемом жилете, который частично или полностью разрушается после попадания в него пули, и, таким образом, поглощает кинетическую энергию пули. Экспериментальное исследование показало, что для высокого уровня защиты твердость около керамической пластины должна составлять около 20 ГПа и трещиностойкость около 6–7 МПа м<sup>0,5</sup>.

Таблица 2 – Состав исходной порошковой смеси и условия спекания (Т–температура, Р–давление, τ–время выдержки) материала на основе α-AlB<sub>12</sub>, фазовый состав консолидированного материала, его плотность (ρ) и параметры элементарной ячейки (a, c) присутствующих фаз в спеченных образцах

№ образца	Исходный порошок	Р, Т, τ	Фазовый состав, мас. %, ρ	Параметры элементарной ячейки a, c, нм
1	α-AlB <sub>12</sub> (II)	P = 30 МПа T = 1950 °C τ = 0,3 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 94 BN <sub>g</sub> = 6 ρ = 2,53 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0157; c = 1,4244 a = 0,2504; c = 0,6660
2	α-AlB <sub>12</sub> (I)	P = 30 МПа T = 2080 °C τ = 0,17 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 98 BN = 2 ρ = 2,58 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0160; c = 1,4252 a = 0,2509; c = 0,6661
3	α-AlB <sub>12</sub> (I)	P = 2 ГПа T = 1200 °C τ = 0,17 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 79 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 21 ρ = 2,65 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0157; c = 1,4273 a = 0,4760; c = 1,2990
4	α-AlB <sub>12</sub> (II)	P = 2 ГПа T = 1200 °C τ = 1 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 81,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 15 AlN(H) = 3,5 ρ = 2,5 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0198; c = 1,4273 a = 0,4766; c = 1,3009 a = 0,3107; c = 0,4991
5	α-AlB <sub>12</sub> (II)	P = 2 ГПа T = 1400 °C τ = 0,17 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 81 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 16,5 AlN(H) = 2,5 ρ = 2,51 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0205; c = 1,4285 a = 0,4765; c = 1,3014 a = 0,3110; c = 0,4979
6	α-AlB <sub>12</sub> (II) + 17 мас. % C	P = 30 МПа T = 1950 °C τ = 0,3 ч	AlB <sub>12</sub> C <sub>2</sub> = 86 AlN = 14 ρ = 2,7 г/см <sup>3</sup>	a = 0,5610; c = 1,2118 a = 0,3147; c = 0,5015
7	α-AlB <sub>12</sub> (II) + 17 мас. % C	P = 2 ГПа T = 1200 °C τ = 1 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 81,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 11,5 AlN (H) = 3,5 BN(g) = 3,5 ρ = 2,67 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0163; c = 1,4257 a = 0,4772; c = 1,3030 a = 0,3116; c = 0,4983 a = 0,2504; c = 0,6761
8	α-AlB <sub>12</sub> (II) + 17 мас. % C	P = 2 ГПа T = 1400 °C τ = 1 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 42 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 35 AlN(H) = 19 C(G) = 4 ρ = 2,42 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0176; c = 1,4295 a = 0,4781; c = 1,3070 a = 0,3128; c = 0,5005 a = 0,2470; c = 0,6760
9	α-AlB <sub>12</sub> (III) + 20 мас. % TiC	P = 30 МПа T = 1950 °C τ = 0,3 ч	AlB <sub>12</sub> C <sub>2</sub> = 74 TiB <sub>2</sub> = 22 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 4 ρ = 3,2 г/см <sup>3</sup>	a = 0,5608; c = 1,2436 a = 0,3033; c = 0,3235 a = 0,4769; c = 1,3022
10	α-AlB <sub>12</sub> (III) + 12 мас. % TiC	P = 30 МПа T = 1950 °C τ = 0,3 ч	AlB <sub>12</sub> C <sub>2</sub> = 49 α-AlB <sub>12</sub> = 34 TiB <sub>2</sub> = 17 ρ = 2,74 г/см <sup>3</sup>	a = 0,5631; c = 1,2408 a = 1,0156; c = 1,4243 a = 0,3026; c = 0,3233
11	α-AlB <sub>12</sub> (III) + 20 мас. % TiC	P = 2 ГПа T = 1200 °C τ = 1 ч	α-AlB <sub>12</sub> = 79 TiC = 14,5 AlN = 6,5 ρ = 3,13 г/см <sup>3</sup>	a = 1,0176; c = 1,4241 a = 0,4321 a = 0,3105; c = 0,4955
12	α-AlB <sub>12</sub> (III) + 20 мас. % TiC	P = 2 ГПа T = 1400 °C τ = 0,17 ч	AlB <sub>12</sub> C <sub>2</sub> = 70 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 30 ρ = 2,46 г/см <sup>3</sup>	a = 0,5682; c = 1,2400 a = 0,4789; c = 1,3063
13	B <sub>4</sub> C	P = 30 МПа T = 2240 °C τ = 0,17 ч	B <sub>4</sub> C ~ 100 ρ = 2,52 г/см <sup>3</sup>	a = 0,5608; c = 1,2117

Таблица 3 – Механические свойства материалов на основе  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>: твердость по Виккерсу, H<sub>V</sub>, при разных нагрузках, трещиностойкость K<sub>1с</sub>, определенная индентированием и методом трехточечного изгиба балки с надрезом, предел прочности при изгибе, R<sub>изг</sub>, и сжатии, R<sub>сж</sub>. (Нумерация образцов такая же, как в табл. 2).

№ образца	H <sub>V</sub> , ГПа, под нагрузкой		K <sub>1с</sub> , МПа · м <sup>0,5</sup>		R <sub>изг</sub> , МПа	R <sub>сж</sub> , МПа
	P = 4,9 Н	P = 49 Н	P = 49 Н	3-х точечный изгиб		
1	–	22,6±0,8	4,9±0,3	3,67±1,2	336	378
2	21,4±4,9	24,1±0,5	4,2±0,5	–	285	–
3	30,6±4,5	22,3±1,3	2,7±0,6	–	–	–
4	–	15,1±1,9	5,6±1,3	–	–	–
5	15,9±0,7	–	–	–	–	–
6	–	23,6±2,8	5,9±1,4	–	310	423
7	–	17,8±2,2	4,0±0,5	–	–	–
8	–	12,5±1,2	5,3±1,5	–	–	–
9	–	28,9±1,9	5,2±1,5	4,27±0,8	633	639
10	–	19,4±0,4	7,0±0,5	–	–	–
11	–	13,6±0,5	3,6±0,7	–	–	–
12	25,6±3,2	19,4±0,5	6,3±0,7	–	–	–
13	–	–	–	4,72	392	1551
14*	–	24,6±0,5	–	3,4	408	–

\*Горячепрессованный материал при 30 МПа из V<sub>4</sub>C+C [19].

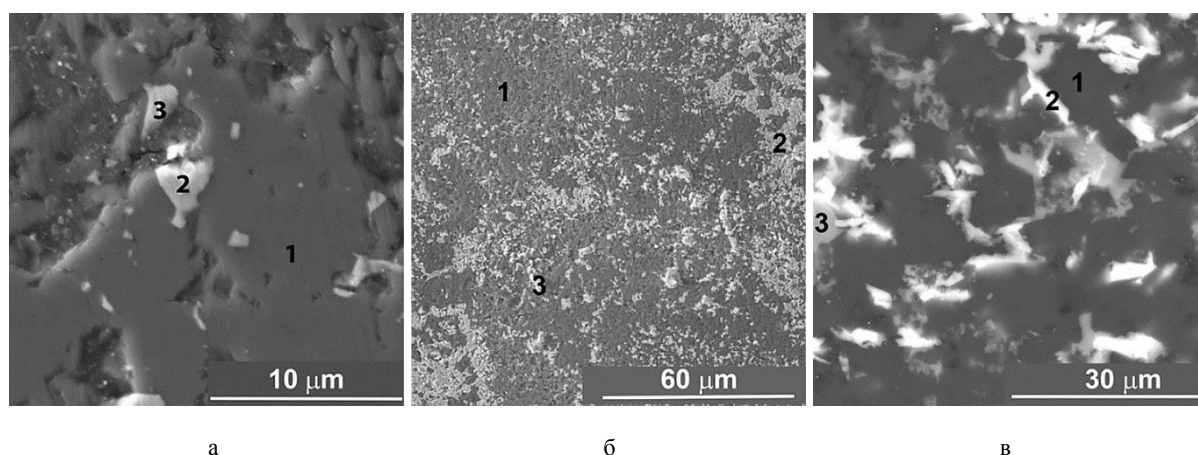


Рис. 1 – Структуры горячепрессованных (при 30 МПа) материалов из  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> (№ 2 в табл. 2, СОМРО) (а); из  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> с 20 мас. % TiC (№ 9 в таблице 2, SEI); из  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> с 12 мас. % TiC (№ 10 в табл. 2, СОМРО). Приблизительный состав присутствующих фаз: а – 1- AlB<sub>17</sub>-AlB<sub>17</sub>O<sub>0,05</sub> (серая матрица), 2, 3- Al<sub>2</sub>O<sub>3,3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3,7</sub>V<sub>3</sub> (белые включения); б – 1- Al<sub>0,17</sub>V<sub>4,55</sub>C<sub>2</sub>O<sub>0,04</sub>N<sub>0,21</sub> (серая матрица); 2 - TiB<sub>2,58</sub>C<sub>0,8</sub>Al<sub>0,02</sub> (светло-серые включения), 3 - Al<sub>2</sub>O<sub>3,79</sub>V<sub>2,04</sub>C<sub>0,8</sub> (белые включения); в – 1- AlB<sub>14,8</sub>O<sub>0,14</sub>Ti<sub>0,11</sub> (темно-серая матрица) и AlB<sub>7,8</sub>O<sub>1,5</sub>C<sub>6</sub>Ti<sub>0,3</sub> (случайные черные включения), 2 - TiB<sub>3,2</sub>C<sub>1,1</sub>Al<sub>0,09-0,24</sub>O<sub>0,33-0,5</sub> – TiB<sub>3-4</sub>Al<sub>0,08-0,17</sub> (яркие белые включения), 3 - Al<sub>2</sub>O<sub>3,6-4,6</sub>V<sub>1,9-5,2</sub>Ti<sub>0,06-0,32</sub> (светло-серые включения)

Исследование влияния на  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> добавок углерода (образцы 6–8) и карбида титана (образцы 9–12) в количестве 12–20 мас. % показало следующее. Спекание с помощью горячего прессования при давлении 30 МПа и температуре 1950 °С позволило нам достичь компромисса, с точки зрения высокой твердости и трещиностойкости, как для материалов с добавками углерода (образец 6), так и с добавками карбида титана (образцы 9, 10). Высокая твердость и трещиностойкость (образец 12) достигались и после кратковременного синтеза под высоким давлением при 1400 °С, 2 ГПа в случае добавок TiC.

Исследование с помощью SEM структур материалов показало, что они более сложные, чем это следует из рентгенофазового анализа. На рис. 1 сравниваются структуры горячепрессованного  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> без (№ 2) и с 12 и 20 мас. % добавки TiC (№ 10 и 9, соответственно). Матрица материала, спеченного из порошка  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>, может содержать кислород, и ко-

личество бора выше стехиометрического  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> (возможно, из-за испарения Al). Оксид алюминия сегрегирован в виде отдельных довольно больших включений (которые выглядят самыми яркими), и некоторые из них содержат довольно большое количество растворенного бора. Добавление 20 мас. % порошка TiC позволило повысить твердость и трещиностойкость материала после спекания, но сделало его более тяжелым.

Практически весь добавленный TiC трансформировался во включения со структурой TiB<sub>2</sub>, а углерод растворился в  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>, образуя структуру AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub>. Но микронзондовый анализ (рис. 1б) показал, что в матричной фазе присутствует только небольшое количество Al и она содержит примеси азота и очень небольшое количество примеси кислорода: Al<sub>0,17</sub>V<sub>4,55</sub>C<sub>2</sub>O<sub>0,04</sub>N<sub>0,21</sub>. В матрице присутствует белая фаза (включения) с приблизительной стехиометрией TiB<sub>2</sub>, но она содержит также углерод

и небольшое количество алюминия:  $\text{TiB}_{2,58}\text{C}_{0,8}\text{Al}_{0,02}$ . Кроме того, наблюдались некоторые включения

(выглядят самыми яркими) со стехиометрией  $\text{Al}_2\text{O}_{3,79}\text{B}_{2,04}\text{C}_{0,8}$ .

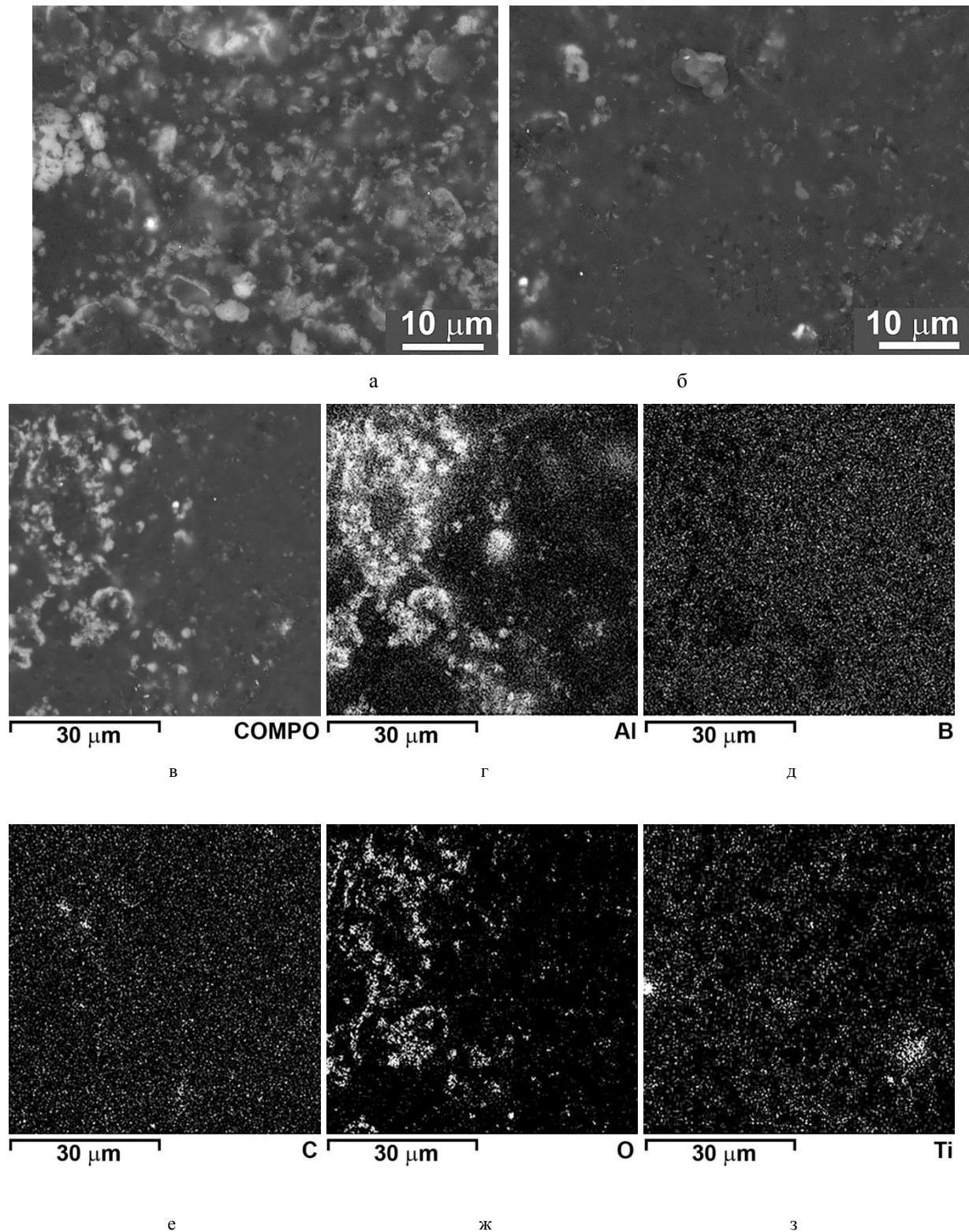


Рис. 2 – Структура материала: а, б – синтезированного из  $\alpha\text{-AlB}_{12} + 20 \text{ мас. \% TiC}$  (№ 12 в табл. 2, COMPO). Приблизительный состав присутствующих фаз: темно-серая матричная фаза  $\text{AlB}_{36}\text{O}_{0,8}\text{-AlB}_{30}\text{Ti}_{0,006}\text{-AlB}_{19}\text{Ti}_{0,002}\text{O}_{2,27}$ , наиболее светлая фаза -  $\text{AlB}_{7-15}\text{O}_{1,17-3,6}\text{Ti}_{0,002-0,003}\text{-AlB}_8\text{O}_3\text{C}_{2,7}\text{Ti}_{0,003}$ ; в–з – изображение структуры этого же материала (COMPO) и карты распределение элементов Al, B, C, O, Ti



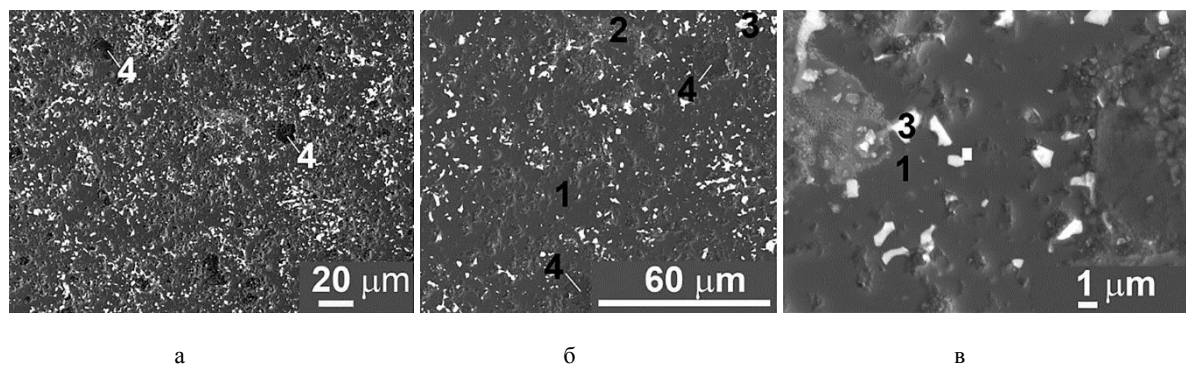


Рис. 3 – Структуры горячепрессованного (при 30 МПа, 1950 °С, 0,3 часа) образца из  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> с 17 мас. % С (№ 6 в табл. 2, SEI): а, б, в – при различном увеличении. Приблизительный состав присутствующих фаз: 1 – AlB<sub>16,5</sub> (темно-серая матрица), 2 – AlB<sub>16</sub>O<sub>0,09-0,22</sub> (светло-серая матрица), 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3,5</sub>B<sub>0,6-4,8</sub> (ярко-белые включения), 4 – BNC<sub>0,3</sub>O<sub>0,03-0,07</sub> (самые темные включения)

Для того чтобы сделать материал легче, мы синтезировали композит с 12 мас. % TiC (№ 10) и получили структуру, показанную на рис. 1в. Несмотря на то, что твердость уменьшилась до 19,4 ГПа (при нагрузке 49 Н) (но все же была достаточно высокой), трещиностойкость материала существенно увеличилась до  $7,0 \pm 0,5$  ГПа (при нагрузке 49 Н), а плотность уменьшилась до  $\rho = 2,74$  г/см<sup>3</sup>. Состав матрицы, согласно микронзондового анализа, был AlB<sub>14,8</sub>O<sub>0,14</sub>Ti<sub>0,11</sub>.

Применение более высокого давления (2 ГПа) при 1400 °С позволило синтезировать сравнительно легкий материал ( $\rho = 2,46$  г/см<sup>3</sup>) из порошка  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> с 20 мас. % TiC (№ 12) с механическими характеристиками, подобными № 10 (с высокой трещиностойкостью и довольно высокой твердостью). При такой низкой температуре TiB<sub>2</sub> не образуется и, похоже, титан и углерод растворяются в матрице AlB<sub>12</sub> (рис. 2). Примерный состав темно-серой матрицы – AlB<sub>36</sub>O<sub>0,8</sub> – AlB<sub>30</sub>Ti<sub>0,006</sub> или в некоторых местах AlB<sub>19</sub>Ti<sub>0,002</sub>O<sub>2,27</sub>. Фаза с довольно высокой концентрацией бора (до AlB<sub>36</sub>) была синтезирована при давлении 2 ГПа. Матричная фаза горячепрессованного при 30 МПа материала (№ 9) (рис. 2б) содержала меньшее количество бора (стехиометрия была около AlB<sub>26</sub>).

На рис. 3 представлена структура образца № 6, полученного методом горячего прессования из  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> с 17 мас. % С, который имел высокую твердость и трещиностойкость, а также низкую плотность ( $\rho = 2,7$  г/см<sup>3</sup>). Примерная стехиометрия основной фазы в некоторых местах была AlB<sub>16,5</sub>, т.е. не содержала кислорода, а в некоторых местах кислород присутствовал – AlB<sub>16</sub>O<sub>0,09-0,22</sub>. Белые яркие включения содержали алюминий, кислород и бор (Al<sub>2</sub>O<sub>3,5</sub>B<sub>0,6-4,8</sub>). При исследовании с помощью микронзондового анализа присутствие углерода в матричной фазе мы не наблюдали, за исключением отдельных больших областей (обозначенных цифрой 4 на рис. 3), возможно, из-за перекрытия спектров углерода и бора. Исследование с помощью рентгенофазового анализа этого материала показало присутствие 70 мас. % AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub>.

**Выводы.** Материалы на основе AlB<sub>12</sub> могут использоваться в качестве ударостойкой керамики, поскольку они являются легкими и могут сочетать вы-

сокую твердость и трещиностойкость (их плотность и механические характеристики сравнимы с материалами на основе карбида бора). При добавлении в шихту углерода и карбида титана, последние при спекании реагируют с AlB<sub>12</sub>, образуя новые соединения и твердые растворы, что приводит к повышению трещиностойкости материалов. В случае добавления TiC в достаточно большом количестве (20 мас. %) и применения горячего прессования твердость материала увеличивалась (но, в то же время имело место и отрицательное явление – увеличение удельного веса); добавление меньшего количества TiC (12 мас. %) позволило нам получить высокую трещиностойкость без резкого снижения твердости и сохранить невысокий удельный вес материала. Добавление углерода (17 мас. %) приводило к некоторому уменьшению трещиностойкости, но к увеличению твердости и небольшому удельному весу. Однозначно определить какой, из разработанных материалов, является наиболее эффективным для защиты, можно будет только с помощью баллистической экспертизы.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках проекта программы безопасности НАТО: NATO Science for Peace SPS 985070 "New Shock-Resisting Ceramics: Computer Modelling, Fabrication, Testing".

#### Список литературы:

1. Кислый, П. С. Бориды алюминия [Текст] / П. С. Кислый, В. А. Геронов, Т. А. Прихна, Ю. В. Бевза. – К.: Наук. Думка, 1990. – 192 с.
2. Whittaker, M. L. Synthesis, characterization and energetic performance of metal boride compounds for insensitive energetic materials [Text] / M. L. Whittaker. – Utah Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, 2012. – 183 p.
3. Kisly, P. S. Properties of high-temperature solution-grown aluminium borides [Text] / P. S. Kisly, T. A. Prikhna, L. S. Golubyak // Journal of the Less Common Metals. – 1986. – Vol. 117, Issue 1-2. – P. 349–353. doi: [10.1016/0022-5088\(86\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90059-7)
4. Дуб, С. Н. Механические свойства кристаллов соединений системы Al-B-C [Текст] / С. Н. Дуб, Т. А. Прихна, О. Н. Ильницкая // Сверхтвердые материалы. – 1986. – № 6. – С. 12–18.
5. Krochuk, V. M. Peculiarities of morphology of AlC4B24 and Al3C2B48 crystals [Text] / V. M. Krochuk, T. A. Prikhna, V. S. Melnikov, P. S. Kisly // Doklady Akademii Nayk UkrSSR. Series "B", Geological, Chemical and Biological Sciences. – 1987. – P. 10–11.

6. Kisly, P. S. Structure and properties of monocrystals of the Al-B-C system [Text] / P. S. Kisly, T. A. Prikhna, A. Gr. Gontar, O. V. Podarevskaya // Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds. – 1987. – P. 273–274.
7. Prikhna, T. A. IR-spectroscopy and EPR of single crystals of the Al-B-C system [Text] / T. A. Prikhna, T. A. Nachalnaya, V. G. Malogolovets // Superhard Materials. – 1988. – Issue 5. – P. 24–27.
8. Prikhna, T. A. Interactions of Al<sub>3</sub>C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>8 (β-AIB<sub>12</sub>) with copper and copper-based compounds [Text] / T. A. Prikhna, V. V. Kovylyayev, S. N. Dub // Adhesion of Melts and Soldering of Materials. – 1988. – Issue 21.
9. Крочук, В. М. Морфология и двойники в α- и γ-AIB<sub>12</sub> [Текст] / В. М. Крочук, В. С. Мельников, Т. А. Прихна, П. С. Кислый // Сверхтвердые материалы. – 1989. – № 1. – С. 21–24.
10. Prikhna, T. A. Aluminium borides and carboborides [Text] / T. A. Prikhna, P. S. Kisly // AIP Conference Proceedings. – 1991. doi: [10.1063/1.40887](https://doi.org/10.1063/1.40887)
11. Choi, S. Synthesis of AIB<sub>12</sub> and YB<sub>66</sub> Nanoparticles by RF Thermal Plasmas [Text] / S. Choi, J. Matsuo, T. Watanabe // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 441. – P. 012030. doi: [10.1088/1742-6596/441/1/012030](https://doi.org/10.1088/1742-6596/441/1/012030)
12. Torabi, O. Sintering Behavior of Al/B<sub>4</sub>C-AIB<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructure Composite Synthesized by In Situ Processing Method [Text] / O. Torabi, R. Ebrahimi-Kahrizangi // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2012. – Vol. 22, Issue 5. – P. 1405–1411. doi: [10.1007/s11665-012-0404-z](https://doi.org/10.1007/s11665-012-0404-z)
13. Koroglu, A. In vacuo production of α-AIB<sub>12</sub>, C<sub>4</sub>AIB<sub>24</sub>, AIB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> and Al<sub>3</sub>B<sub>4</sub>8C<sub>2</sub> powders [Text] / A. Koroglu, D. P. Thompson // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32, Issue 12. – P. 3501–3507. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.032](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.032)
14. Domnich, V. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress [Text] / V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, M. Chhowalla // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, Issue 11. – P. 3605–3628. doi: [10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x)
15. Барвицкий, П. П. Структура и свойства материалов на основе AIB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> [Текст] / П. П. Барвицкий, Т. А. Прихна, В. Б. Сverdun, В. Б. Моциль, С. Н. Дуб, М. В. Карпец и др. // Вестник НТУ «ХПИ». – 2016. – № 50. – С. 14–22.
16. Prikhna, T. A. Synthesis, sintering, structure and properties of AIB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> – based materials [Text] / T. A. Prikhna, R. A. Haber, P. P. Barvitskiy, V. B. Sverdun, S. N. Dub, V. B. Muratov et. al. // Proceedings 41st Int'l Conf & Expo on Advanced Ceramics & Composites (ICACC 2017). – 2017.
17. Івженко, В. В. Особенности формирования структуры и свойств материалов из порошковой системы B<sub>4</sub>C – TiH<sub>2</sub> при реакционном спекании под давлением [Текст] / В. В. Івженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская и др. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 46–58.
18. McCusker, L. B. Rietveld refinement guidelines [Text] / L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – Vol. 32, Issue 1. – P. 36–50. doi: [10.1107/s0021889898009856](https://doi.org/10.1107/s0021889898009856)
- materials. Utah Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, 183.
3. Kisly, P. S., Prikhna, T. A., Golubyak, L. S. (1986). Properties of high-temperature solution-grown aluminium borides. Journal of the Less Common Metals, 117 (1-2), 349–353. doi: [10.1016/0022-5088\(86\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90059-7)
4. Dub, S. N., Prikhna, T. A., Ilitzhkaya, O. N. (1986). Mechanical properties of crystals of compounds of the Al-B-C system. Superhard Materials, 6, 12–18.
5. Krochuk, V. M., Prikhna, T. A., Melnikov, V. S., Kisly, P. S. (1987). Peculiarities of morphology of AlC<sub>4</sub>B<sub>24</sub> and Al<sub>3</sub>C<sub>2</sub>B<sub>48</sub> crystals. Doklady Akademii Nayk UkrSSR. Series “B”, Geological, Chemical and Biological Sciences, 10–11.
6. Kisly, P. S., Prikhna, T. A., Gontar, A. Gr., Podarevskaya, O. V. (1987). Structure and properties of monocrystals of the Al-B-C system. Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, 273–274.
7. Prikhna, T. A., Nachalnaya, T. A., Malogolovets, V. G. (1988). IR-spectroscopy and EPR of single crystals of the Al-B-C system. Superhard Materials, 5, 24–27.
8. Prikhna, T. A., Kovylyayev, V. V., Dub, S. N. (1988). Interactions of Al<sub>3</sub>C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>8 (β-AIB<sub>12</sub>) with copper and copper-based compounds. Adhesion of Melts and Soldering of Materials, 21.
9. Krochuk, V. M., Melnikov, V. S., Prikhna, T. A., Kisly, P. S. (1989). Morphology and twins in α- and γ-AIB<sub>12</sub>. Sov. J. Superhard Materials, 1, 21–24.
10. Prikhna, T. A., Kisly, P. S. (1991). Aluminium borides and carboborides. AIP Conference Proceedings. doi: [10.1063/1.40887](https://doi.org/10.1063/1.40887)
11. Choi, S., Matsuo, J., Watanabe, T. (2013). Synthesis of AIB<sub>12</sub> and YB<sub>66</sub> Nanoparticles by RF Thermal Plasmas. Journal of Physics: Conference Series, 441, 012030. doi: [10.1088/1742-6596/441/1/012030](https://doi.org/10.1088/1742-6596/441/1/012030)
12. Torabi, O., Ebrahimi-Kahrizangi, R. (2012). Sintering Behavior of Al/B<sub>4</sub>C-AIB<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructure Composite Synthesized by In Situ Processing Method. Journal of Materials Engineering and Performance, 22 (5), 1405–1411. doi: [10.1007/s11665-012-0404-z](https://doi.org/10.1007/s11665-012-0404-z)
13. Koroglu, A., Thompson, D. P. (2012). In vacuo production of α-AIB<sub>12</sub>, C<sub>4</sub>AIB<sub>24</sub>, AIB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> and Al<sub>3</sub>B<sub>4</sub>8C<sub>2</sub> powders. Journal of the European Ceramic Society, 32 (12), 3501–3507. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.032](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.032)
14. Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., Chhowalla, M. (2011). Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. Journal of the American Ceramic Society, 94 (11), 3605–3628. doi: [10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x)
15. Barvitskiy, P. P., Prikhna, T. A., Sverdun, V. B., Moshchil, V. E., Dub, S. N., Karpets, M. V. et. al. (2016). Synthesis, sintering, structure and properties of AIB<sub>12</sub>C<sub>2</sub>–based materials. Bulletin of STU “ChPI”, 50, 14–22.
16. Prikhna, T. A., Haber, R. A., Barvitskiy, P. P., Sverdun, V. B., Dub, S. N., Muratov, V. B. et. al. (2017). Synthesis, sintering, structure and properties of AIB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> – based materials. Proceedings 41st Int'l Conf & Expo on Advanced Ceramics & Composites (ICACC 2017).
17. Ivzhenko, V. V., Kaydash, O. N., Sarnavskaya, G. F. et. al. (2011). Peculiarities of structure formation and materials properties from powder system B<sub>4</sub>C – TiH<sub>2</sub> during reaction sintering under pressure. Superhard Materials, 33 (1), 46–58.
18. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louer, D., Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. Journal of Applied Crystallography, 32 (1), 36–50. doi: [10.1107/s0021889898009856](https://doi.org/10.1107/s0021889898009856)

#### Bibliography (transliterated):

1. Kisly, P. S., Neronov, V. A., Prikhna, T. A., Bevza, Yu. B. (1990). Aluminum borides. Kyiv: Naukova Dumka, 192.
2. Whittaker, M. L. (2012). Synthesis, characterization and energetic performance of metal boride compounds for insensitive energetic

Поступила (received) 29.05.2017

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Синтез, спікання, структура і властивості матеріалів на основі AIB<sub>12</sub>/ Прихна Т. О., Барвицький П. П., Дуб С. М., Сverdun В. Б., Карпец М. В., Моциль В. С., Муратов В. Б., Васильєв О. О. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – No 19(1241). – С.3–11. – Бібліогр.: 18 назв. – ISSN 2079-5459.**

**Синтез, спекание, структура и свойства материалов на основе AIB<sub>12</sub>/ Прихна Т. А., Барвицкий П. П., Дуб С. Н., Сverdun В. Б., Карпец М. В., Моциль В. Е., Муратов В. Б., Васильев О. О. // Вісник НТУ «ХПІ».**

Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – № 19(1241). – С.3–11. –  
Бібліогр.: 18 назв. – ISSN 2079-5459.

**Synthesis, sintering, structure and properties of AlB<sub>12</sub>-based materials/ Prikhna T., Barvitskiy P., Dub S., Sverdun, V. Karpets M., Moshchil V., Muratov V., Vasiliev O. //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Mechanical-technological systems and complexes. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – № 19 (1241).– P.3–11. – Bibliogr.:18. – ISSN 2079-5459**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Прихна Тетяна Олексіївна** – доктор технічних наук, чл.-кор НАНУ, професор, зав. Відділу технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074; e-mail: [prikhna@mail.ru](mailto:prikhna@mail.ru).

**Барвіцький Павло Петрович** – аспірант, Відділ технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074; e-mail: [barvitskp@gmail.com](mailto:barvitskp@gmail.com).

**Дуб Сергій Миколайович** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник, Відділ технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074; e-mail: [iz@ism.kiev.ua](mailto:iz@ism.kiev.ua).

**Свердун Володимир Богданович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Відділ технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074; e-mail: [sverdun@mail.ru](mailto:sverdun@mail.ru).

**Крпець Мирослав Васильович** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник, Відділ структурної хімії твердого тіла, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, Україна, 03680; e-mail: [mkarpets@ukr.net](mailto:mkarpets@ukr.net).

**Моциль Віктор Євгенович** – науковий співробітник, Відділ технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074, e-mail: [sverdun@mail.ru](mailto:sverdun@mail.ru).

**Муратов Валерій Борисович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Відділ тонкого неорганічного синтезу, термодинаміки і кінетики гетерофазних процесів, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, Україна, 03680; e-mail: [v.b.muratov@gmail.com](mailto:v.b.muratov@gmail.com).

**Васильєв Олександр Олексійович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Відділ тонкого неорганічного синтезу, термодинаміки і кінетики гетерофазних процесів, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, Україна, 03680; e-mail: [vasalexandr@gmail.com](mailto:vasalexandr@gmail.com).

**Прихна Тетяна Алексеевна** – доктор технических наук, чл.-кор НАНУ, профессор, зав. Отдела технологий высоких давлений, функциональных керамических композитов и дисперсных сверхтвердых материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, Украина, 04074; e-mail: [prikhna@mail.ru](mailto:prikhna@mail.ru).

**Барвицкий Павел Петрович** – аспирант, Отдел технологий высоких давлений, функциональных керамических композитов и дисперсных сверхтвердых материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, Украина, 04074; e-mail: [barvitskp@gmail.com](mailto:barvitskp@gmail.com).

**Дуб Сергей Николаевич** – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Отдел технологий высоких давлений, функциональных керамических композитов и дисперсных сверхтвердых материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, Украина, 04074; e-mail: [iz@ism.kiev.ua](mailto:iz@ism.kiev.ua).

**Свердун Владимир Богданович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Отдел технологий высоких давлений, функциональных керамических композитов и дисперсных сверхтвердых материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, Украина, 04074; e-mail: [sverdun@mail.ru](mailto:sverdun@mail.ru).

**Крпець Мирослав Васильевич** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Отдел структурной химии твердого тела, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, Украина, 03680; e-mail: [mkarpets@ukr.net](mailto:mkarpets@ukr.net).

**Моциль Виктор Евгеньевич** – научный сотрудник, Отдел технологий высоких давлений, функциональных керамических композитов и дисперсных сверхтвердых материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, Украина, 04074; e-mail: [vik\\_ism@ukr.net](mailto:vik_ism@ukr.net).

**Муратов Валерий Борисович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Отдел тонкого неорганического синтеза, термодинамики и кинетики гетерофазных процессов, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, Украина, 03680; e-mail: [v.b.muratov@gmail.com](mailto:v.b.muratov@gmail.com).



**Васильев Александр Алексеевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Отдел тонкого неорганического синтеза, термодинамики и кинетики гетерофазных процессов, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, Украина, 03680; e-mail: [vasalexandr@gmail.com](mailto:vasalexandr@gmail.com).

**Prikhna Tatyana** – doctor of technical sciences, corresponding member of NASU, professor, head of Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; e-mail: [prikhna@mail.ru](mailto:prikhna@mail.ru).

**Barvitskiy Pavlo** – PhD-student, Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; e-mail: [barvitskp@gmail.com](mailto:barvitskp@gmail.com).

**Dub Sergiy** – doctor of technical sciences, leading researcher, Department of physical-mechanical research and materials nano-testing, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; [iz@ism.kiev.ua](mailto:iz@ism.kiev.ua).

**Sverdun Vladimir** – PhD, senior researcher, Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074, e-mail: [sverdun@mail.ru](mailto:sverdun@mail.ru).

**Karpets Miroslav** – doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, Department of structural chemistry of solid state, Institute for Problems in Material Science of NASU, Ukraine, str. Krzhizhanovsky, 3, Kyiv, Ukraine, 03680; e-mail: [mkarpets@ukr.net](mailto:mkarpets@ukr.net).

**Moshchil Victor** – researcher, Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; e-mail: [vik\\_ism@ukr.net](mailto:vik_ism@ukr.net).

**Muratov Valeriy** – PhD, senior researcher, Department of fine inorganic synthesis, thermodynamics and kinetics of heterophase processes, Institute for Problems in Material Science of NASU, str. Krzhizhanovsky, 3, Kyiv, Ukraine, 03680; [v.b.muratov@gmail.com](mailto:v.b.muratov@gmail.com).

**Vasiliev Olexandr** – PhD, senior researcher, Department of fine inorganic synthesis, thermodynamics and kinetics of heterophase processes, Institute for Problems in Material Science of NASU, Ukraine, str. Krzhizhanovsky, 3, Kyiv, Ukraine, 03680; [vasalexandr@gmail.com](mailto:vasalexandr@gmail.com).

УДК 544.723:546.732,766: 547-304.2

**Н. В. ЖДАНЮК, О. І. БИКОВ**

## ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНОФЛІЗОВАНОГО ПАЛИГОРСКИТУ ТА ЙОГО СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ХРОМАТИВ

Органоглину синтезували шляхом адсорбції катіонної поверхнево-активної речовини гексадецилтриметиламоній броміду (ГДТМА) на палигорськіті. У роботі досліджена структура Na-палигорськіта, надано дані РФА. Доведено, що Установлено, що катіони ГДТМА включені в структуру палигорськіта за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. Вивчено кінетику процесів адсорбції Cr (VI) з водного розчину на синтезованих композитах. Органопалигорськіт оцінюється як ефективний сорбент для вилучення хроматів із швидкою кінетикою (рівновага встановилася протягом 60 хв) і високою максимальною адсорбцією (14,2 мг/г).

**Ключові слова:** палигорськіт, органоглина, адсорбція, хром (VI), ГДТМА, РФА, ПАВ.

Органоглину синтезували путем адсорбции катионной поверхностно-активного вещества гексадецилтриметиламоний бромид (ГДТМА) на палигорскит. В работе исследована структура Na-палигорскита и органоглин, предоставлено данные РФА. Изучена кинетика процессов адсорбции Cr (VI) из водного раствора на синтезированных композитах. Установлено, что катионы ГДТМА включены в структуру палигорскита с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Органопалигорскит оценивается как эффективный сорбент для извлечения хроматов с быстрой кинетикой (равновесие установилось в течение 60 мин) и высокой максимальной адсорбции (14,2 мг/г).

**Ключевые слова:** палигорскит, органоглина, адсорбция, хром (VI), ГДТМА, РФА, ПАВ.

It is established that a change in the surface of palygorskite by cationic surfactants makes it possible to change the sorption properties of the mineral.

The structure of Na-palygorskite and organoclay has been studied, the X-ray diffraction data are provided.

Taking into account the change in the structure of Na-palygorskite and the synthesized organopalygorskites, it can be concluded that the main mechanism of adsorption of HDTMA is an electrostatic interaction with the negatively charged surface of palygorskite. It has been established that the HDTMA cations are incorporated into the structure of palygorskite by means of van der Waals forces.

When a palygorskite HDTMA is added to the suspension in an amount exceeding the CEC of the mineral on the outer surface of the clay minerals, the surfactant forms a bichard coating, which leads to a surface recharge.

The kinetics of Cr (VI) adsorption from an aqueous solution on synthesized composites, as well as the sorption properties of composites with respect to chromates, has been studied.

Organopalygorskite is estimated as an effective sorbent for extraction of chromates with fast kinetics (equilibrium was established within 60 min) and high maximum adsorption (14.2 mg/g).

This makes it expedient to use organopalygorskite as a sorbent for protecting aquatic environments.

**Keywords:** palygorskite, organoclay, adsorption; chromates; HDTMA, XRD, surfactants.

© Н. В. Жданюк, о. І. Биков. 2017