

Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2022 г. по 30.06.2023 г.

по проекту «Исследование сверхтвёрдых материалов на основе AlMgB14»,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 19-79-10042

Руководитель: д-р физ.-мат. наук Жуков Илья Александрович

По результатам выполнения первого года проекта 2022 получены теоретические и экспериментальные данные исследований материалов и покрытий на основе AlMgB14. В результате выполнения теоретического блока задач подобраны параметры расчетов в рамках функционала электронной плотности (DFT – Density Functional Theory), на основании которых получены выборки термодинамически стабильных кристаллических двумерных решеток Al_xB_y и Mg_xB_y, где $x, y = 2..8$. Согласно полученным результатам, в двумерной конфигурации термодинамически стабильными структурами системы Al_xB_y являются AlB₆, Al₆, Al₄B₄ и B₈. Для системы Mg_xB_y было обнаружено, что термодинамически стабильными соединениями являются структуры Mg₂, Mg₄B₄, MgB₆ и B₈. Определены параметры и построены визуальные представления полученных термодинамически стабильных кристаллических решеток. Наиболее перспективными для дальнейших исследований и периодически упорядоченными структурами являются кристаллические решетки Al₄B₄, Mg₄B₄ и B₈. С использованием метода машинного обучения Мажника-Оганова была проведена оценка твердости полученных двумерных структур. Согласно полученным результатам, кристаллические решетки металлов Al₆ и Mg₂ имеют минимальные значения модулей упругости и, как следствие, низкую твердость (5,4 и 1,9 ГПа, соответственно). Напротив, их соединения с бором продемонстрировали высокие значения модулей упругости, в особенности модуля Юнга: соединения MgB₆ и AlB₆ имеют значения модулей Юнга 358,0 и 290,2 ГПа, соответственно, а их твердость составляет 16,5 и 13,6 ГПа. Соединения магния и алюминия с бором в гексагональной конфигурации продемонстрировали средние значения модулей упругости и твердости по Виккерсу: соединение Mg₄B₄ имеет твердость 9,6 ГПа, а соединение Al₄B₄ – 12,3 ГПа, соответственно. В свою очередь, полученные кристаллические решетки имеют практически идентичные значения коэффициента Пуассона. Наибольшими значениями механических свойств обладает кристаллическая решетка B₈: её показатель модуля Юнга составляет 401,2 ГПа, а твердость по Виккерсу оценивается в 18,4 ГПа. Анализируя элементный состав и значения модулей упругости всех представленных двумерных структур, можно сделать вывод, что с увеличением количества атомов бора увеличиваются механические свойства соединений. По всей видимости, это связано с тем, что увеличение атомов бора приводит к формированию более жестких каркасов (тетраэдров, октаэдров, икосаэдров). Таким образом, запланированные на второй год теоретические работы, направленные на поиск термодинамически стабильных

двухмерных структур при большем количестве атомов, являются крайне перспективными. Ожидается, что будут найдены новые, более сложные и ранее неизученные двухмерные кристаллические решетки, сформированные из каркаса атомов бора в усложненных конфигурациях.

По результатам выполнения экспериментальной части запланированных работ, в отчетный период разработаны научно-технологические режимы ионно-плазменного напыления многослойных покрытий на основе AlMgB14 с промежуточными слоями на основе TiN и CrN. Для этого разработана методика ионно-плазменного напыления покрытий на основе AlMgB14 с «горячим анодом», в качестве которого выступает порошковый состав Al₁₂Mg₁₇:B в стехиометрическом соотношении для синтеза AlMgB14, который реализуется в ходе напыления за счет разогрева при воздействии электронного тока плазменной дуги. Предложенный метод помимо упрощения процесса подготовки исходного порошкового материала для распыления, обеспечивает повышение износостойкости получаемого покрытия, так, установлено, что скорость износа на два порядка ниже по сравнению с покрытиями, полученным на предыдущих этапах выполнения проекта, и составляет $3 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м. Для нанесения нитридных подслоев разработаны режимы плазменно-ассистированного дугового напыления, с использованием которых на подложках на основе твердого сплава ВК-8 и ВНЖ-95 получены подслои состава TiN и CrN и многослойный подлой TiN/CrN, представляющий собой чередующиеся наноразмерные слои TiN и CrN, для последующего напыления на них покрытия на основе AlMgB14. В результате была получена серия образцов многослойных покрытий с толщиной нитридных слоев от 1,5 до 2,5 мкм и толщиной слоя на основе AlMgB14 от 0,5 до 8 мкм на двух вариантах подложек: ВК-8 и ВНЖ-95. По результатам рентгеноструктурного анализа, нитридные слои при напылении формируются в кристаллическом состоянии, а верхний слой на основе AlMgB14 в аморфном. Микротвердость полученных покрытий, определенная методом Виккерса, составила от 10,9 ГПа до 22,4 ГПа, максимальное значение достигается для многослойного покрытия с CrN в качестве промежуточного слоя. Результаты исследований микроструктуры покрытий методом атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что тип подложки и нитридного подслоя существенно влияют на шероховатость и морфологию покрытия. Так, установлено, что однослойные покрытия характеризуются значительно меньшей шероховатостью по сравнению с многослойными, от 24,3 нм до 52 нм, при шероховатости многослойных покрытий от 260 нм до 562 нм в зависимости от типа подслоя. При этом, при напылении покрытия на основе AlMgB14 на подложку на основе ВНЖ-95 шероховатость возрастает в 2 раза по сравнению с аналогичным покрытием на подложке ВК-8. Это обусловлено тем, что поверхность сплава ВНЖ-95 имеет неоднородности и выступы, формируемыми зернами вольфрама.

Согласно результатам исследования трибологических свойств, коэффициент трения покрытий на основе AlMgB14 составляет от 0,12 до 0,26. Среднее значение

коэффициента трения снижается с увеличением скорости испытания. По результатам испытаний коэффициента трения при варьируемой нагрузке и по результатам скретч-теста, покрытия на основе AlMgB14 способны выдерживать фрикционные воздействия с нагрузкой до 5 Н.

Результаты исследований трибологических свойств многослойных покрытий в совокупности с результатами исследований их адгезионных свойств методом скретч-теста и результатами исследований микроструктуры и элементного состава областей разрушения покрытий после испытаний, свидетельствуют о том, что минимальные значения коэффициентов трения покрытий в начале испытания, от 0,144 до 0,168, соответствуют значениям для однослойных покрытий на основе AlMgB14, при этом, в первые 5 м трибологических испытаний происходит хрупкое разрушение и отслоение верхнего слоя на основе AlMgB14 с сохранением целостности нитридного подслоя. Это обусловлено низкой адгезией между слоем на основе AlMgB14 и нитридным подслоем, при высокой адгезии подслоя и подложки, большей твердостью и хрупкостью верхнего слоя, что связано, в частности, с его аморфной структурой. Также, согласно испытаниям методом скретч-теста установлено, что толщина верхнего слоя существенно влияет на характер его разрушения, так для многослойного покрытия с подслоем CrN и верхним слоем на основе AlMgB14 толщиной 0,5 мкм установлено, что разрушение происходит без растрескивания и отслоения покрытия вокруг области воздействия индентора.

На основании полученных результатов возможно сделать вывод, что наиболее перспективными для проведения дальнейших исследований по нанесению разработанных покрытий на твердосплавные режущие пластины и макетные образцы кинетических ударников, для испытания их в приближенных к эксплуатационным условиям, представляются однослойные покрытия на основе AlMgB14, напыляемые ионно-плазменным методом с «горячим анодом», ввиду их повышенной износостойкости. Промежуточные слои на основе нитридов, согласно полученным результатам, обладая высокой адгезией к подложкам ВК-8 и ВНЖ-95 и большей вязкостью разрушения, также могут оказывать положительное влияние на механические свойства многослойных покрытий с верхним слоем на основе AlMgB14, при условии сохранения невысокой толщины верхнего слоя, в пределах 1 мкм.