



УДК 667.64.678.026

**TRIBOMETRIC PROPERTIES OF CUBIC DODECABORIDES OF METALS WITH  $UB_{12}$  STRUCTURE OBTAINED BY POWDER METALLURGY**  
**ТРИБОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКИХ ДОДЕКАБОРИДОВ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ  $UB_{12}$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

**Odintsov V.V. / Одинцов В.В.***d.phys.-math.s., prof. / д.физ.-мат.н., проф.*

ORCID: 0000-0001-9950-9904

*Kherson State University, Kherson, University 27, 73013**Херсонский государственный университет, Херсон, ул. Университетская 27, 73013***Koren E.V. / Корень Е.В.***master's degree / магистр*

ORCID: 0000-0002-6472-3406

*Kherson State Agrarian University, Kherson, Stretenskaya 23, 73006**Херсонский государственный аграрный университет, Херсон, ул. Стретенская 23, 73006*

**Аннотация.** Технологи разработали замечательные новые материалы на основе неметаллов: бора, углерода, кремния, азота и других *d*- и *f*-переходных металлов – бориды, карбиды, силициды, нитриды и тому подобные тугоплавкие соединения, обладающие специфическим комплексом свойств: высокой твердостью и теплопроводностью, высокой прочностью и износостойкостью, способные работать в любых интервалах температур, в агрессивных средах, однако их свойства еще недостаточно изучены, особенно это касается трибометрических свойств. В настоящей работе нами исследованы некоторые трибометрические характеристики высших боридов редкоземельных металлов со структурой типа  $UB_{12}$ . Эксперименты показали, что додекабориды  $ZrB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $TmB_{12}$  имеют при трении достаточно малый массовый износ  $10^{-3}$  мг/м, коэффициент трения  $f=0,2\div 0,5$ , и могут быть отнесены к высокоизносостойким материалам, а пористые додекабориды с использованием смазки могут работать длительное время с малым коэффициентом трения как трибометрические пары.

**Ключевые слова:** износостойкость, прочность, коэффициент трения, трибометрические свойства, додекабориды, порошковая металлургия.

**Вступление.** На современном этапе развития техники, промышленности, технологии и производства, когда все больше не хватает традиционных тугоплавких, механически прочных, твердых, износостойких металлов: вольфрама, молибдена, тантала и других, стоит проблема разработки и использования новых материалов, способных работать в условиях высоких скоростей, температур, механических нагрузок, при взаимодействии с агрессивными средами. Чтобы удовлетворить этим требованиям новые материалы должны обладать сложным комплексом физико-химических и других свойств.

Среди таких материалов сегодня внимание исследователей привлекают бескислородные тугоплавкие соединения, важное место среди которых занимают бориды переходных и редкоземельных металлов. Особое место среди боридов можно выделить группе изоморфных додекаборидов редкоземельных металлов со структурой типа  $UB_{12}$ :  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TmB_{12}$ ,  $YbB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$ .

Это металлоподобные тугоплавкие, высокотемпературные соединения, с



высокой твердостью, высокой теплопроводностью и химически стойкие соединения. Основные характеристики их представлены в таблице 1. Установлено, что додекабориды очень устойчивы к действию кислот и их смесей [1]. Значения модуля Юнга для додекаборидных фаз приведены в работе [2], в которой описаны методы экспериментального изучения прочностных характеристик указанных материалов.

Таблица 1

### Основные характеристики додекаборидов

Борид	Коэффициент термического расширения, $\cdot 10^{-6}$ К	Микротвердость, ГПа	$T_{пл}$ , К	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Модуль Юнга, ГПа
YB <sub>12</sub>	5,2	25	2500	40	250
TbB <sub>12</sub>	5,0	26	2400	-	220
DyB <sub>12</sub>	5,5	24	2550	29	200
HoB <sub>12</sub>	5,2	27	2750	32	180
ErB <sub>12</sub>	5,2	28	2600	38	170
TmB <sub>12</sub>	5,2	30	2750	40	200
YbB <sub>12</sub>	5,7	33	-	32	220
LuB <sub>12</sub>	5,0	29	2650	-	220
ZrB <sub>12</sub>	5,6	28	2750	21	190
B	8,3	33	2075	1,26	390

Додекабориды – это высшие бориды, обогащенные бором: на 1 атом металла приходится 12 атомов бора.

Бор – один из самых твердых материалов в природе. Твердость бора 33 ГПа [3].

Общеизвестно, что механические, прочностные свойства, износостойкость определяется твердостью материала.

Сам бор не используется как технологический материал. Однако технологический процесс борирования весьма популярен и распространен на практике и используется широко для упрочнения деталей различных машин и механизмов в сельском хозяйстве (режущие элементы лемехов плугов и т.д.), в строительной, дорожной технике, для упрочнения лопаток турбин, деталей авиационной, ракетной техники, космонавтики и т.п.

Процесс борирования является эффективным методом повышения надежности и долговечности, износостойкости деталей машин, инструментов и технологической оснастки благодаря созданию на поверхности обрабатываемых деталей боридных слоев, в том числе и высших, каковыми являются додекабориды [4-9].

В связи с вышеуказанным в нашем исследовании была поставлена задача изучить некоторые трибومترические характеристики этого класса соединений, которые до настоящего времени не изучались.

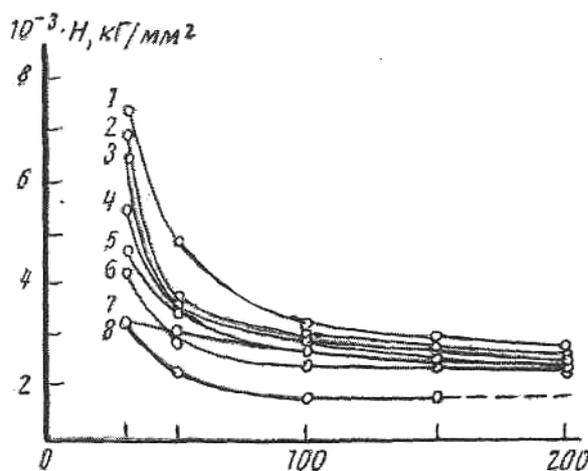
**Основной текст.** Образцы додекаборидов для исследований получали методами порошковой металлургии. Предварительно спрессованные под давлением брикеты цилиндрической формы из порошков додекаборидов спекались в тиглях из диборида циркония в засыпке из крупного порошка



спекаемого борида в среде аргона при температуре (2100-2200К) и выдержке в течение двух часов с последующим длительным (до 6 часов) высокотемпературным отжигом при  $T=900\text{K}$  с медленным охлаждением для снятия внутренних напряжений и полигонизации. Полученные образцы по данным рентгеноструктурного и спектрального анализов были однофазными и имели пористость 26-30%, которая определялась путем сравнения плотности борида, определенной пикнометрическим методом, с соответствующими значениями, полученными теоретически (рентгеновская).

Микротвердость додекаборидов определяли на приборе ПМТ-3, тщательно эталонированном по кристаллу NaCl при 293К. Измерения проводили на шлифах, подготовленных последовательной обработкой образцов на шлифовальных кругах типа АСО-16-61-50 с заключительным полированием на эластичных алмазных дисках зернистостью 100, 30, 3 мкм. Выявление структуры после полирования производили химическим травлением, при этом удалялся и наклепанный слой.

Площади зерен составляли в среднем  $\approx 40 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$  класса  $G_5$  (крупные) согласно ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Поверхности зерен были таковыми, чтобы обеспечить получение достоверных результатов и не допустить сколов на их границах при нагружении (так как это требуется по инструкции пользования микротвердомером ПМТ-3).



**Рис.1. Зависимость микротвердости додекаборидов Y(1), Tm(2), Lu(3), Zr(4), Er(5), Dy(6), Ho(7), Yb(8) от нагрузки.**

На микротвердомере при каждой нагрузке 30, 50, 100, 150, 200 г и времени нагружения 10с производили по 30-50 измерений, которые практически не отличались друг от друга. Нами установлено, что, начиная с некоторого значения (у нас 100г), микротвердость додекаборидов не зависит от нагрузки (рис.1).

Трибометрические исследования додекаборидов  $ZrB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $TmB_{12}$  проводили в условиях сухого трения на машине трения 2070 СМТ-1 по схеме «диск-колодка» с использованием методики соответственно ГОСТ 23.224-86 при удельном напряжении  $p=1\text{МПа}$  и скорости трения  $v=1,0 \text{ м/с}$ . Путь трения



образцов при испытаниях составлял 10000 м, время трения 3 часа.

В связи с тем, что твердость додекаборидов весьма велика, в качестве контртела выбрана была керамика ЦМ 3320П (табл.1). Сопло D9 ТУВМ-1-548-57.

Массовую интенсивность износа определяли по формуле

$$I_m = \frac{\Delta m}{\Delta L}, \quad (1)$$

где:  $\Delta m$  – разница массы образца до и после трения, мг;  
 $\Delta L$  – путь трения, м.

Коэффициент трения рассчитывали в соответствии с ГОСТ 11629-75 по формуле

$$f = \frac{M}{F \cdot r}, \quad (2)$$

где:  $M$  – среднеарифметическое значение момента трения, Н·м;  
 $F$  – нагрузка на колодку, Н;  
 $r$  – радиус контртела (плечо), м.

Температуру образцов в экспериментах определяли с помощью термопары «хромель-копель», сигнал от которой регистрировался измерительной аппаратурой. Располагали термопару на расстоянии 2 мм от области контакта образца с контртелом. Массу образцов и контртела определяли весовым методом на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г.

Результаты трибометрических испытаний представлены в таблице 2 и на рисунке 2 (а, б, в). Для обработки цифровых данных использовали программное обеспечение «Levenhuk Tour View».

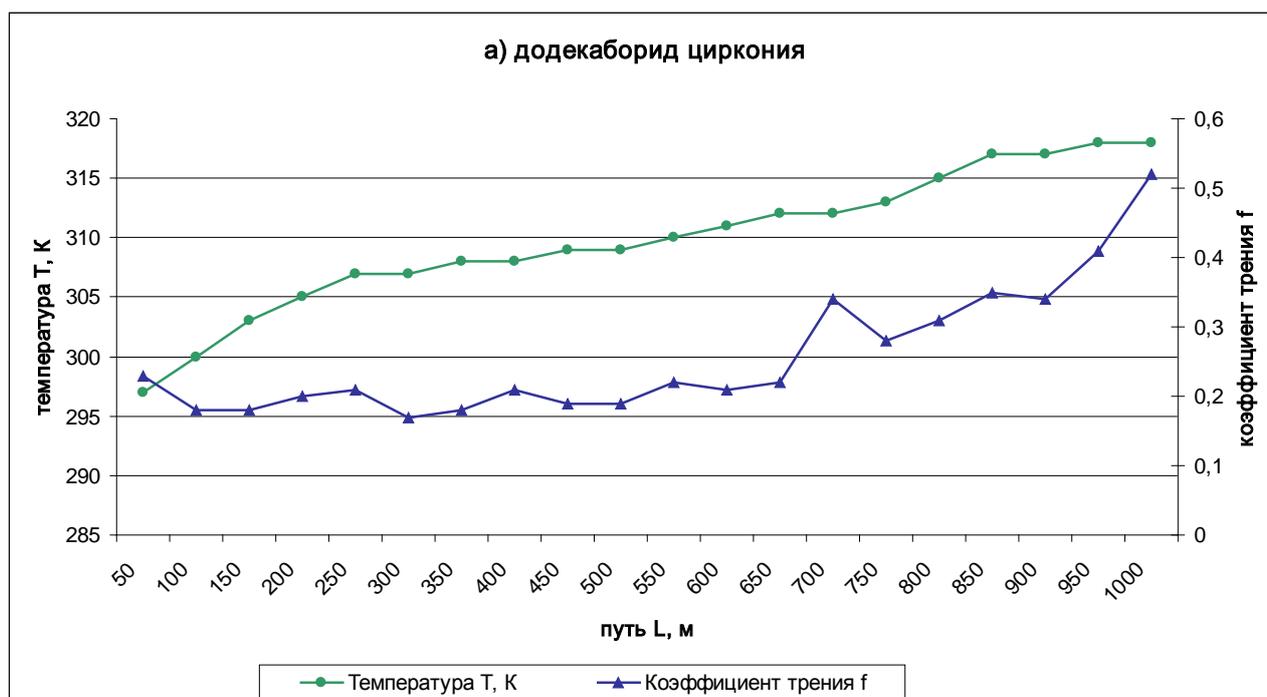
Следует отметить, что додекабориды настолько тверды и износостойки, что керамическое контртело в эксперименте имело высокий массовый износ  $(16-18) \cdot 10^{-3}$  мг/м, так что относительный износ для пары додекаборид-керамика ЦМ 3320П составил  $I=0,013$ .

Таблица 2

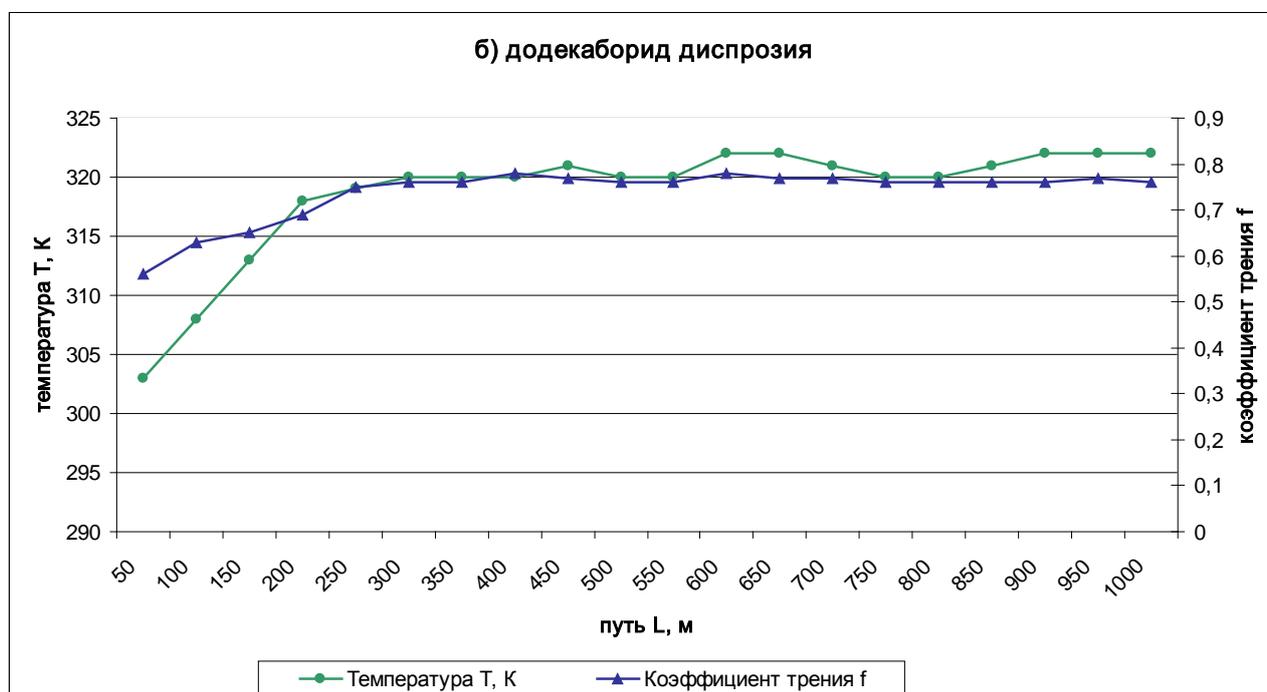
**Основные трибометрические характеристики додекаборидов**

Борид	Параметры			
	$I_m \cdot 10^{-3}$ мг/м	Коэффициент трения $f$	Путь $L$ , м	Температура $T$ , К
ZrB <sub>12</sub>	2,3	0,2-0,22	100-750	297-320
DyB <sub>12</sub>	1,1	0,4-0,60	100-700	297-318
TmB <sub>12</sub>	3,6	1,0-2,00	100-700	320-340

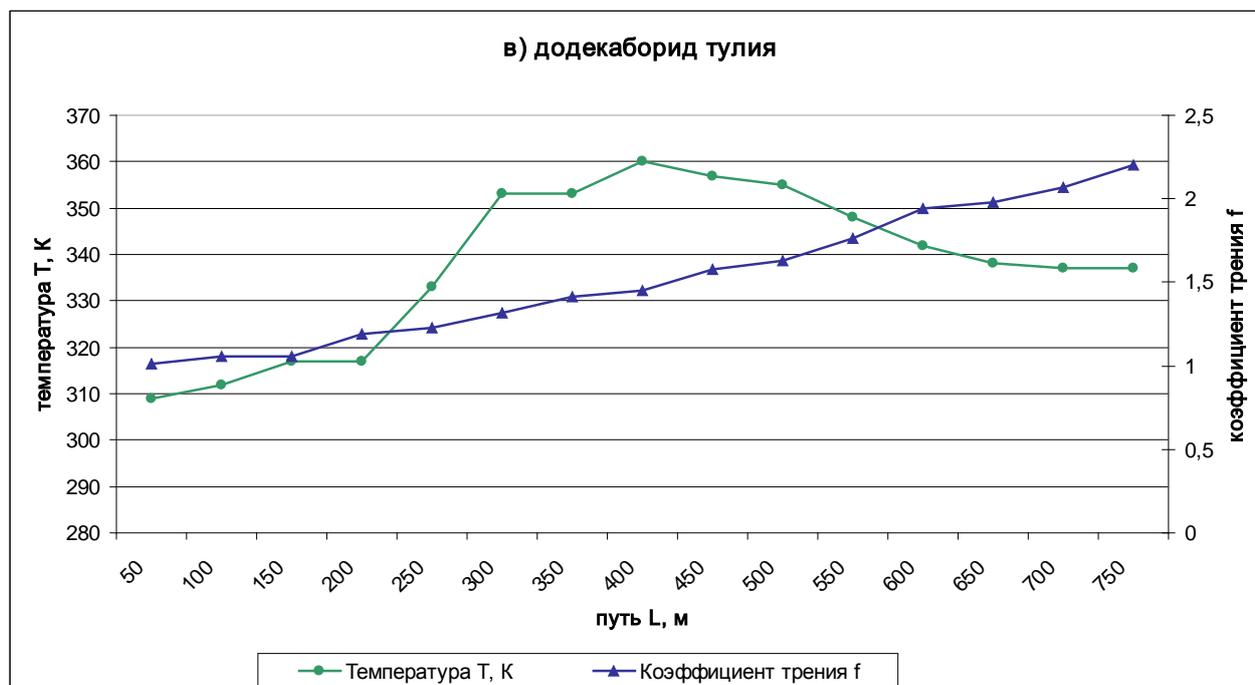
Массовый износ додекаборидов ZrB<sub>12</sub>, DyB<sub>12</sub>, TmB<sub>12</sub> в среднем  $2,2 \cdot 10^{-3}$  мг/м сравнительно невелик: у боридов железа он  $10^{-2}$  мг/м [6], для фазы TiN -  $2,8 \cdot 10^{-3}$  мг/м [10], коэффициент трения  $f=0,2 \div 0,5$  и более.



**Рис. 2 а) Зависимость коэффициента трения от пути испытаний и температуры додекаборида ZrB<sub>12</sub>**



**Рис.2 б) Зависимость коэффициента трения от пути испытаний и температуры додекаборида DyB<sub>12</sub>**



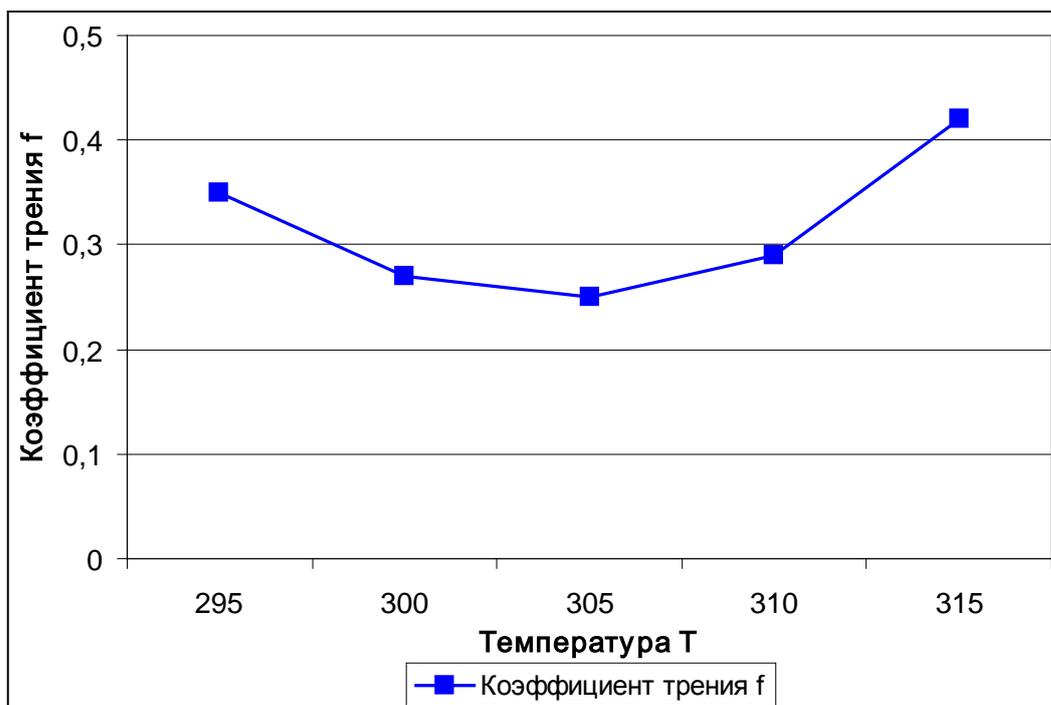
**Рис. 2 в) Зависимость коэффициента трения от пути испытаний и температуры додекаборида  $TmB_{12}$**

**Обсуждение результатов.** Численные значения массового износа для додекаборидов  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,6 \cdot 10^{-3}$  мг/м соответственно для  $ZrB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $TmB_{12}$  и сравнимы с таковым для боридов железа ( $10^{-2}$  мг/м), весьма износостойких соединений, например TiN [6, 10]. Это подтверждается и существенным истиранием контртела. Таким образом, додекабориды можно отнести к материалам высокоизносостойким.

В связи с высокой теплопроводностью додекаборидов (30-40 Вт/(м·К)) температура образцов возрастала незначительно (в пределах 20К) и на графике  $f=k(T)$  имеет минимум (рис.3).

Средний коэффициент трения додекаборидов, определенный в период приработки составлял 0,2-0,22; 0,4-0,6; 1,0-2,0 соответственно для  $ZrB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $TmB_{12}$ . Следует отметить, что в экспериментах при взаимодействии додекаборидов и керамического контртела возникает изнашивание при деформации и даже скалывании, смятии, что подтверждается образованием в процессе притирания «острых углов», и додекаборидный образец выступает как резальный элемент, а не чистое абразивное (резание) – реализуется механизм механического износа, что приводит к резкому увеличению коэффициента трения (характерно для образцов  $TmB_{12}$  (рис.2, в)).

Это же подтверждается и возникновением следов сколов, срывов, зацепов на фотографиях шлифов после фрикционного испытания (рис.4 а), б), в)). Фотографии шлифов получены на микроскопе МИМ – 8М при увеличении  $\times 250$ .



**Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от температуры додекаборидов.**

**Заключение и выводы.** На основании полученных результатов проведенных исследований трибологических свойств додекаборидов – материалов со структурой типа  $UB_{12}$  можно констатировать следующее:

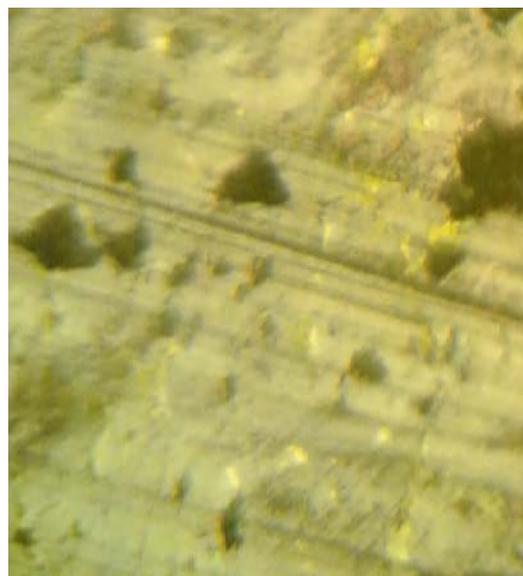
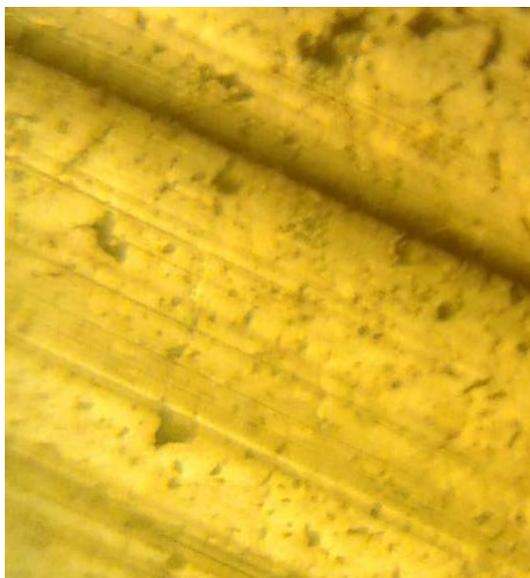
1. Впервые экспериментально обоснована повышенная износостойкость додекаборидных фаз.

2. Коэффициент трения  $f=0,2\div 0,5$ , интенсивность изнашивания  $I_m=1,1\cdot 10^{-3}$  мг/м, а рабочая температура  $T=295\dots 320$ К и имеет минимум на графике зависимости коэффициента трения от температуры.

3. Изнашивание додекаборидных фаз  $ZrB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $TmB_{12}$  происходит не при деформации трения, а наблюдается образование в процессе притирания «острые углы» - реализуется механизм абразивного резания, что приводит к резкому увеличению коэффициента трения. Как показали эксперименты, додекабориды со структурой типа  $UB_{12}$  высокоизносостойкие соединения и могут быть рекомендованы в качестве трибометрических материалов, работающих в условиях повышенных механических нагрузок и в различных агрессивных средах.

4. Износостойкие додекабориды можно рекомендовать для производства высокоизносостойких деталей машин и механизмов, изготавливаемых методами порошковой металлургии, и в виде покрытий из них.

5. Пористые додекаборидные фазы при использовании масел могут работать длительное время с незначительным коэффициентом трения в качестве износостойких трибометрических пар.

а)  $ZrB_{12}$ б)  $DyB_{12}$ в)  $TmB_{12}$ 

**Рис. 4. Вид поверхности в области контакта после фрикционного испытания: а)  $ZrB_{12}$ , б)  $DyB_{12}$ , в)  $TmB_{12}$ .**

Литература:

1. Одинцов В.В. Додекабориды рідкісноземельних металів. – К.: Херсонська міська друкарня, 1992. – 57с.

2. Одинцов В.В., Корень Е.В. Изучение прочностных характеристик тугоплавких додекаборидов редкоземельных металлов со структурой типа  $UB_{12}$ . // Научные труды SWorld: международное периодическое научное издание. – Одесса: Куприенко, 2013. – Вып. 2. – Т. 3. - 108с. – С.55-61.

3. Цагарейшвили Г.В. и др. Некоторые механические свойства кристаллов  $\beta$  - ромбоэдрического бора. Сб. «Бор. Получение, структура и свойства» –М.: Наука. 1974.- С.121-125.



4. Пашин В.Е. Электронно-дуговая наплавка композиционных покрытий на основе диборида титана // Физика и химия обработки материалов, 2002. - №4. – С.68-72.

5. Пугачева Н.Б., Трушина Е.Б., Быкова Т.М. Исследование трибологических свойств боридов железа в составе диффузионных покрытий // Трение и износ. – Гомель.: Изд-во Гос. научного учреждения – Институт механики, 2014. - №6. – т.35. – С.708-717.

6. Лялякин В.П. О восстановлении деталей машин и механизмов / В.П. Лялякин // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2012. - №5. – С.9-10.

7. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376с.

8. Ишков А.В. Износостойкость боридных покрытий для почвообрабатывающих органов сельской техники: [Текст]. А.В.Ишков, Н.Т.Кривогулов и др. // Вестник АГАУ, 2010. - №9. – С.71-75.

9. Львов П.Н. Износостойкость деталей строительных и дорожных машин / Львов П.Н. – М.: Машгиз, 1962.

10. Каменева А.Л. Роль структуры и фазового состава в формировании физико-механических и трибологических свойств пленок на основе TiN. – Пермь.: Национальный исследовательский политехнический университет.

***Abstract.** Technologists have developed remarkable new materials based on non-metals: boron, carbon, silicon, nitrogen and other d- and f-transition metals - borides, carbides, silicides, nitrides and the like refractory compounds with a specific complex of properties: high hardness and thermal conductivity, high strength and wear resistance, able to work in any temperature range, in aggressive environments, but their properties have not been sufficiently studied, especially for tribometric properties. In this paper we have investigated some tribometric characteristics of higher borides of rare earth metals with a structure of the  $UB_{12}$  type. The experiments showed that the dodecaborides  $ZrB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $TmB_{12}$  have a sufficiently low mass wear 10-3 mg/m, friction coefficient  $f = 0.2 \div 0.5$ , with friction, and can be classified as highly wear-resistant materials, and porous dodecaborides using lubricant can work for a long time with a low coefficient of friction as tribometric pairs.*

***Key words:** wear resistance, strength, coefficient of friction, tribometric properties, dodecaborides, powder metallurgy.*

#### **References:**

1. Odintsov V.V. Dodekaboridi ridkiszozemelnih metaliv. – K.: Hersonska miska drukarnya, 1992. – 57p.

2. Odintsov V.V., Koren E.V. (2013) Izuchenie prochnostnyih karakteristik tugoplavkih dodekaboridov redkozemelnyih metallov so strukturoy tipa  $UB_{12}$  [Study of the strength characteristics of refractory dodecaborides of rare earth metals with a structure of the  $UB_{12}$  type] in *Naučnye trudy SWorld* [Scientific works SWorld], issue 2, vol.3, pp. 55-61

3. Tsagareyshvili G.V. i dr. Nekotoryie mehanicheskie svoystva kristallov –  $\beta$ -romboedricheskogo bora. Sb. «Bor. Poluchenie, struktura i svoystva» –M.: Nauka. 1974.- P.121-125.

4. Pashin V.E. Elektronno-dugovaya naplavka kompozitsionnyih pokryitiy na osnove diborida titana // Fizika i himiya obrabotki materilov, 2002. - #4. – P.68-72.

5. Pugacheva N.B., Trushina E.B., Byikova T.M. Issledovanie tribometricheskikh svoystv boridov zheleza v sostave diffuzionnyih pokryitiy // Trenie i iznos. – Gomel.: Izd-vo Gos.