

К. т. н. **Ф. А. Акопов**¹, к. т. н. **М. А. Андрианов**², д. ф.-м. н. **Р. Х. Амиров**¹,
к. ф.-м. н. **Т. И. Бородина**¹ (✉), к. т. н. **Л. Б. Боровкова**¹, **Г. Е. Вальяно**¹,
д. ф.-м. н. **А. Ю. Долгобородов**¹, **В. В. Ткаченко**², к. т. н. **М. Б. Шавелкина**¹

¹ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»,
Москва, Россия

² ООО «Микробор Композит», Москва, Россия

УДК 666.3:[546.27*171-486+661.666.23

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Методом горячего прессования получена композиционная керамика на основе кубического нитрида бора (КНБ), армированная углеродными наноструктурами. Углеродные наноструктуры (УНС) синтезированы пиролизом углеводородов в плазмоструйном реакторе в аргоновой плазме. По результатам исследований и характеристики тестовых образцов композита и исходных материалов физико-механическими методами, рентгеновской дифракцией и электронной микроскопией получен эффект наноструктурирования материала композита. Это привело к изменению его функциональных свойств.

Ключевые слова: бескислородная керамика, кубический нитрид бора (КНБ), горячее прессование, углеродные наноструктуры (УНС), термическая плазма, область когерентного рассеяния (ОКР).

ВВЕДЕНИЕ

Для решения большого числа проблем в различных высокотехнологичных отраслях, таких как машиностроение, энергетика, авиакосмическая и оборонная промышленность, автомобилестроение, наиболее эффективны высокотемпературные композиционные материалы. По сравнению с металлическими материалами керамические обладают комплексом уникальных свойств и имеют ряд преимуществ, когда речь идет о высоких температурах, механических нагрузках, коррозионной, эрозионной, радиационной стойкости. Общие тенденции развития высокотемпературного материаловедения показывают, что в настоящее время интенсивно исследуются композиционные материалы на керамической матрице из бескислородных тугоплавких соединений — бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, а также SiC, B₄C, Si₃N₄, AlN. Опираясь на принципы и возможности порошковой (керамической) технологии, при помощи этих групп тугоплавких соединений можно создавать многообразие композиционных материалов различного практического применения [1–3].

Уровень свойств керамических материалов зависит от многих факторов: технологии полу-

чения и свойств исходных порошков, способа их смешения, метода формования и отжига изделий, последующей обработки. Важной задачей является снижение разброса значений свойств материалов. Основным процессом, наиболее сильно влияющим на структуру и свойства керамического композиционного материала из бескислородных тугоплавких соединений, является высокотемпературный синтез, при котором происходят физические (испарение-конденсация, перекристаллизация через жидкую фазу, диффузионно-вязкое течение и др.) и химические процессы, приводящие к образованию матрицы и композита в целом.

Большое влияние на свойства керамических матриц оказывают различные добавки, которые способствуют лучшему соединению частиц в процессе прессования и спекания материала. Согласно работам ряда зарубежных ученых [4–6] при армировании наночастицами SiC керамики на основе Si₃N₄ происходит повышение прочности от 700 (для обычного композита) до 1300 МПа (для нанокompозита) и трещиностойкости от 5,3 до 7 МПа/м². Кроме того, в компании «Honeywell» и университетах Хьюстона и Калифорнии занимаются разработкой нанокompозитов на основе нитрида кремния с различным содержанием армирующих наночастиц, которые получают искровым плазменным спеканием, горячим газостатическим спеканием, спеканием при низком давлении. Подразделения NASA, AFRL и Rice University ведут разработки нано-



Т. И. Бородина
E-mail: borodina@ihed.ras.ru

композитов на основе керамики, армированной нанотрубками.

В настоящей статье рассмотрены особенности получения и свойства модифицированных керамических материалов на основе нитрида бора. Модификация достигается введением наночастиц наполнителя (углерода) в небольшом количестве в матрицу материала. При охлаждении расплава происходит формирование структуры, отличной от структуры чистого материала матрицы. Эффект наноструктурирования возникает при использовании наночастиц, имеющих более развитую поверхность. Содержание нанонаполнителя в наноструктурированных материалах обычно составляет не более 5 мас. %.

Кубический нитрид бора (КНБ) синтезирован для замены искусственного алмаза при обработке твердых и сверхтвердых материалов, содержащих углерод, например отбеленных чугунов и закаленных сталей. КНБ, полученный при высоких давлении и температуре, по твердости близок к алмазу, а по ряду других характеристик превосходит его. Этот материал значительно более устойчив к высоким температурам и химически инертен как к железу, так и к большинству химических веществ, входящих в состав сталей и сплавов. Такое сочетание свойств обуславливает высокую эффективность применения композитов на основе КНБ в металлообрабатывающей промышленности [7]. На рынке инструментальных материалов существует устойчивая тенденция к росту применения КНБ. С улучшением свойств композитов на основе КНБ инструменты из них стали использоваться для обработки марганцовистых сталей, углепластика, силицированного графита, твердых сплавов.

BN относится к соединениям, обладающим сильными ковалентными связями, что затрудняет массоперенос при спекании без применения активирующих добавок и приложения внешнего давления. Для получения плотной керамики обычно используют метод жидкофазного спекания с применением добавок. Важнейшим условием такого метода является снижение температуры появления жидкой фазы при ее минимальной вязкости и хорошей смачиваемости поверхности частиц BN.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ

Для проведения работы была выбрана система BN–Al–TiC, аналогичная системе типовой массы, используемой в серийном производстве режущей керамики 7010M ООО «Микробор Композит» с высоким содержанием КНБ (>70 мас. %). В качестве исходных компонентов использовали порошки β -BN марки MBR1-3 (Микробор, Рос-

сия) и коммерчески доступные нанопорошки алюминия и карбида титана. Порошки смешивали в жидкой безводной среде в присутствии органических пластификаторов.

Углеродные наноструктуры (УНС), предназначенные для перемешивания с порошками β -BN, Al и TiC, были получены плазмоструйным пиролизом ацетилена в атмосфере аргона. В качестве генератора плазмы использовали плазмотрон постоянного тока мощностью до 40 кВт с расширяющимся каналом выходного электрода и вихревой стабилизацией дуги. Давление среды достигало 200 торр. Расход аргона варьировали в интервале 3,5–3,75 г/с. Расход источника углерода (ацетилен) составил 0,22 г/с [8].

В процессе синтеза УНС были получены графеновые структуры с латеральным размером до 600 нм. Результаты исследования продуктов на электронном сканирующем микроскопе MIRA 3 TESCAN показаны на рис. 1. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие каких-либо металлических частиц в продукте синтеза, т. е. выбранный метод обеспечивал чистый углеродный материал и не требовал дополнительных операций по обработке. Дифракционные данные получены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре «Stoe Stadi». По данным окислительной термогравиметрии (рис. 2), выполненной на дериватографе «STA 449 F3 Jupiter» фирмы «Netzsch Gerätebau», Германия, полученные УНС окисляются в интервале 428–608 °C. В образце присутствуют две фазы: монокристаллическая и аморфная. Сдвиг в область ниже 500 °C свидетельствует о присутствии аморфного углерода. Удельная поверхность УНС, измеренная стандартным методом (БЭТ), составила 300 м²/г.

УНС в количестве 0,05, 0,5 и 1 мас. % предварительно диспергировали с помощью ультразвука и вводили в шликер в последнюю очередь. Одноосное прессование крупноразмерных цилиндрических заготовок композита размерами 42×20 мм проводили в стальных пресс-формах под давлением 300 МПа на промышленном ги-

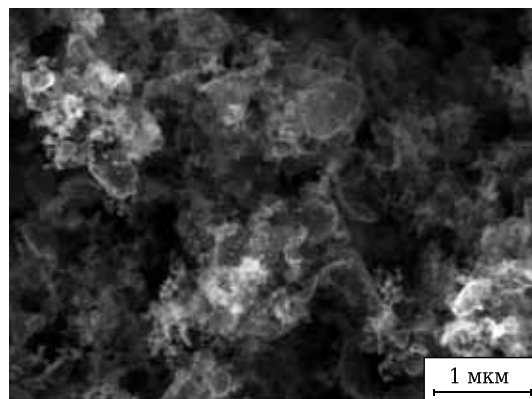


Рис. 1. Исходные УНС, полученные при пиролизе ацетилена в термической плазме

давлическом прессе. Отпрессованные и предварительно высушенные заготовки помещали в пиррофиллитовый контейнер, предназначенный для спекания в прессах сверхвысокого давления. Перед проведением эксперимента камеру градуировали по давлению и температуре. Температуру в камере высокого давления измеряли при помощи термопар хромель-алюмелевой (ТХА) и платинородий-платинородиевой (ТПР). Давление в камере оценивали по изменению электросопротивления висмута (полиморфный переход висмута из модификации с ромбоэдрической кристаллической решеткой в модификацию с моноклинной решеткой происходит при 25 °С и 2,55 ГПа), а также по полиморфному переходу диоксида кремния (кварц – коэсит), который происходит при 1200 °С и давлении 3,2 ГПа. Для подтверждения достижения в камере давления выше 5,0 ГПа проводили несколько экспериментов по синтезу алмаза из графита с металлическим катализатором.

Термобарическую обработку композитов на основе кубического BN осуществляли при давлении не более 5,5 ГПа и температуре не ниже 1450 °С на шестипуансонном кубическом прессе с максимальным усилием 6×42000 кН с автоматизированной системой управления и контроля. Вид ячейки показан на рис. 3. Спеченные композиты шлифовали по плоскости, а затем разрезали на эрозионном станке на образцы, пригодные для дальнейших механических испытаний. Образцы перед испытаниями предварительно шлифовали.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОЛУЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

Фазовый состав образцов керамики исследовали с применением рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-2 (Cu K_α-излучение) по стандартной методике. Рентгеновские дифракционные спектры были получены от базовых поверхностей всех образцов и от срезов, перпендикулярных базовым поверхностям.

Анализ показал, что материал всех образцов имеет многофазный состав. Ведущей фазой является β-BN, имеющий кубическую кристаллическую структуру. Параметр кристаллической решетки β-BN разных образцов лежит в диапазоне от 0,3612 до (0,3616 ± 0,0001) нм. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР)

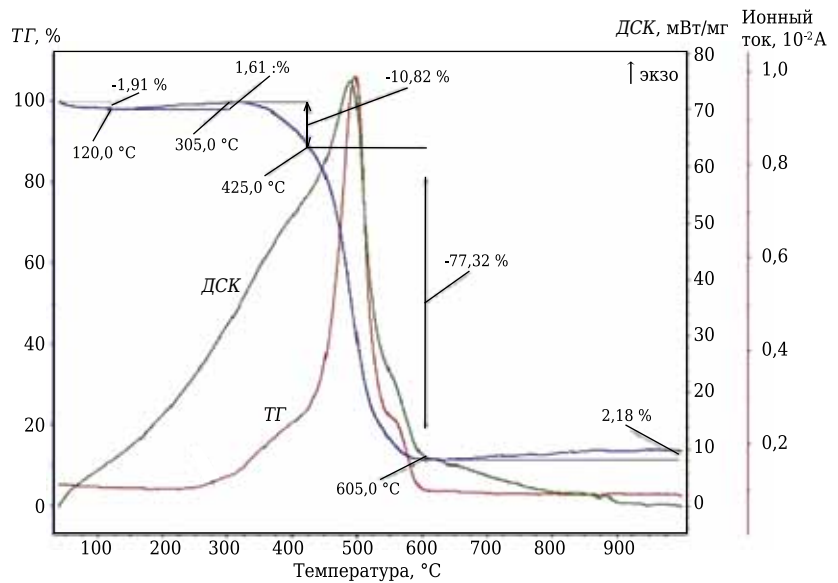


Рис. 2. Кривые дериватографического анализа исходных УНС: ТГ — кривая потери массы; ДСК — кривая тепловых эффектов

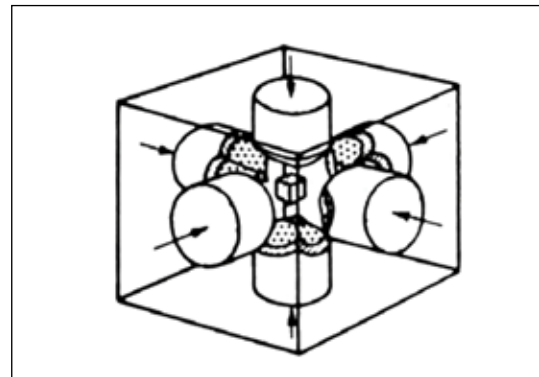


Рис. 3. Схема реальной ячейки шестипуансонного пресса после завершения спекания (в центре — пиррофиллитовый контейнер)

этой фазы во всех образцах составляет 44 нм, не изменяясь при переходе от базовой поверхности к срезу. Наряду с β-BN во всех образцах зарегистрировано присутствие α-модификации BN в количестве менее 0,5 об. %. Кроме BN в состав всех образцов входят карбид титана, диборид алюминия (или титана) и нитрид алюминия. Диборид титана и диборид алюминия имеют практически одинаковые рентгеновские дифракционные спектры и близкие значения параметров кристаллических решеток. Вследствие этого различить эти фазы по рентгеновским дифракционным спектрам крайне сложно, но с учетом введения в шихту металлического алюминия предпочтение следует отдать дибориду алюминия.

По приблизительной оценке, содержание BN составляет примерно 70 об. %, TiC и диборидной фазы — по 12–15 об. %, AlN — примерно 5 об. %. Средний размер ОКР диборидной фазы колеблется в разных образцах от 45 до 54 нм. При

этом на срезах размер ОКР либо равен, либо превышает размер ОКР на базовых поверхностях. Средний размер ОКР TiC варьируется от 22 до 30 нм. Средний размер ОКР AlN лежит в диапазоне от 17 до 43 нм. Для получения композита были использованы различные комбинации вводимой концентрации УНС, не повлиявшие на значения ОКР керамического материала.

Микроструктуру изломов образцов керамики анализировали на сканирующем электронном микроскопе «Nova NanoSem 650» по стандартной методике после испытания образцов на изгиб. На поверхностях разрушения наблюдаются зерна BN с характерными размерами порядка 1–2,5 мкм и окружающие их оболочки связки, сложенные из более мелких образований на основе Al и Ti с УНС (рис. 4). В результате горячего прессования происходят самоармирование матриц материалов УНС, появление областей, содержащих отдельные наноструктуры и их скопления, что может приводить к дисперсионному упрочнению керамических материалов.

В целом фактура композитов образцов при различном содержании добавок УНС одинакова.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

Среднюю плотность и открытую пористость изделий определяли методом насыщения керосином с предварительным взвешиванием сухих образцов и последующим гидростатическим взвешиванием насыщенных образцов на прецизионных весах. Плотность керосина для расчета измеряли при помощи ареометра. Полученные данные приведены в таблице. Введение графенового материала повышает плотность керамической матрицы композита и не влияет на его пористость.

В таблице приведены также показатели средней прочности при изгибе составов. Измерения проводили на балочках размерами 4,5×4,5×35 мм при трехточечном изгибе в условиях комнатной температуры. Увеличение

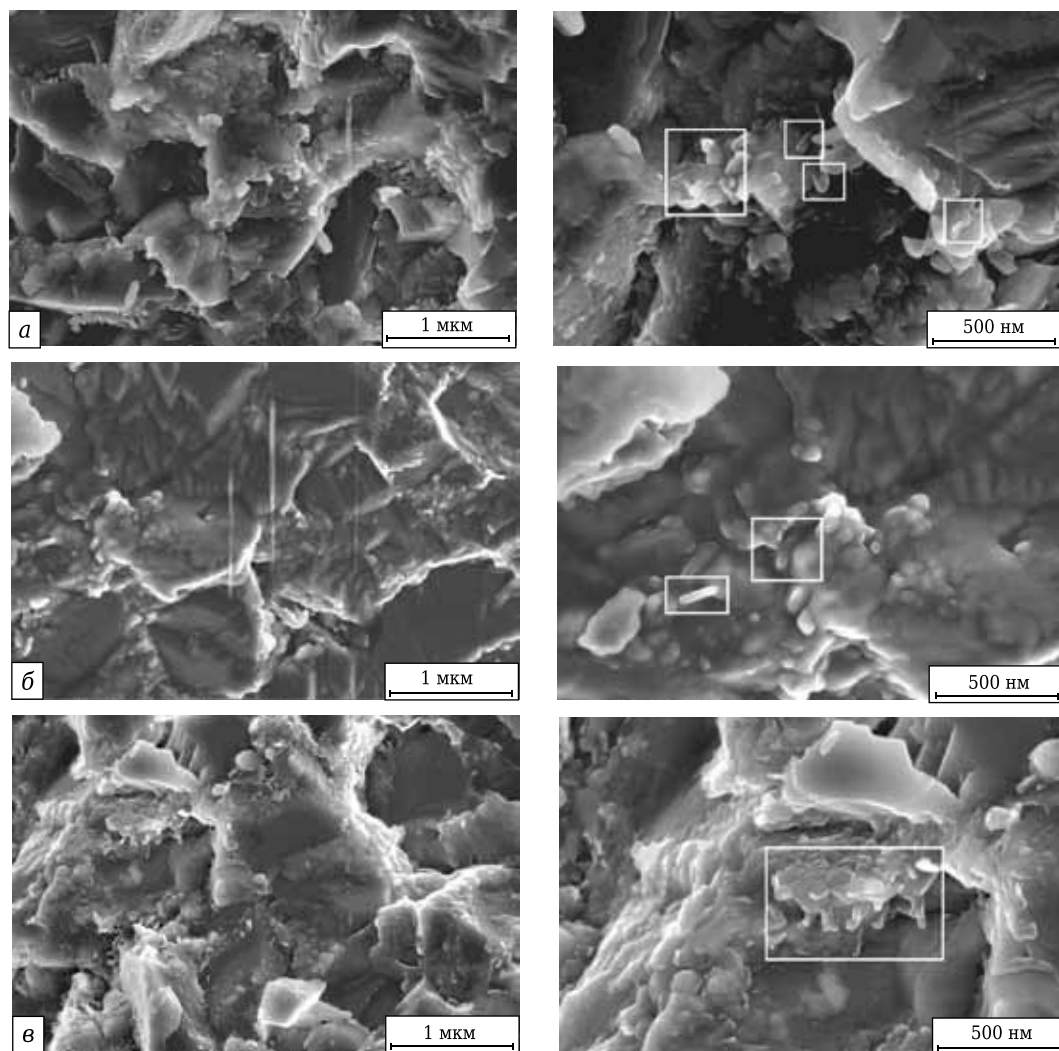


Рис. 4. Микрофотографии изломов образцов керамики на основе кубического BN с добавкой УНС в количестве 0,05 (а), 0,5 (б), 1 мас. % (в). Отдельные образовавшиеся зоны локализации УНС выделены прямоугольниками

Кажущаяся плотность, открытая пористость и средний предел прочности при изгибе образцов

Содержание УНС, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Средний предел прочности при изгибе, МПа
0	3,47–3,50	0,5–1,5	–
0,05	3,491	0,631	730
0,5	3,495	0,892	820
1,0	3,435	1,535	730

содержания графена приводит к изменению предела прочности при изгибе. Если при содержании графена 0,05 и 1,0 мас. % пределы прочности при изгибе композитов практически равны, то у композита с 0,5 мас. % этот показатель в 1,12 раза выше. По-видимому, такое содержание добавки является оптимальным для рассматриваемого материала.

Таким образом, при модифицировании керамики на основе кубического BN углеродными наноструктурами наблюдается влияние присутствия УНС на физико-механические характеристики за счет образования нитевидных структур вокруг кристаллов нитрида бора в виде погранично-каркасной связи.

Библиографический список

1. **Wuchina, E.** IUHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment / *E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, M. Fahrenholtz* [et al.] // Applications the Electrochemical Society Interface. — 2007. — P. 30–36.
2. **Берлин, А. А.** Полимерные композиционные материалы: свойства, структура, технологии / *А. А. Берлин*. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.
3. **Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / *Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева, С. С. Солнцев* // Российский химический журнал. — 2010. — Т. LIV, № 1. — С. 20–24.
4. **Iftikhar, A. Z.** Recent advances on carbon nanotubes and graphene reinforced ceramics nanocomposites / *A. Iftikhar, Y. Bahareh, A. Yanqiu* // Nanomaterials. — 2015. — № 5. — С. 90–114 (doi:10.3390/nano5010090).
5. **Tjong, S. C.** Carbon nanotube reinforced composites: metal and ceramic matrices / *S. C. Tjong*. — ISBN 13: 978-3-527-40892-4- Hardback.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования получена модифицированная керамическая композиция с содержанием до 70 % КНБ. В качестве наномодификаторов использованы углеродные наноструктуры — графеновые материалы, синтезированные при пиролизе ацетилена в аргоновой плазме.

Разработан технологический процесс введения наночастиц в состав шихты, образующей матрицу композита. Добавка наномодификаторов составила 0,005, 0,5 и 1,0 мас. %.

Установлено, что при охлаждении расплава после термобарической обработки при давлении 5,5 ГПа и температуре 1450 °С происходит формирование каркаса в керамической матрице. Самоармирование происходит за счет образования нитевидных наноструктур углерода диаметром 20–40 нм.

Установлена взаимосвязь физико-механических свойств керамических материалов на основе нитрида бора с содержанием графеновых материалов. При добавлении в них 0,5 мас. % графенов наблюдается максимальное значение предела прочности при изгибе.

6. **Mabuchi, H.** In-situ synthesis of Si₃N₄–SiC composites by reactive hot-pressing high temperatures-high pressures / *H. Mabuchi, H. Tsuda, T. Ohtsuka* [et al.] // High Temperatures – high Pressures. — 1999. — Vol. 31, № 5. — P. 499–506.

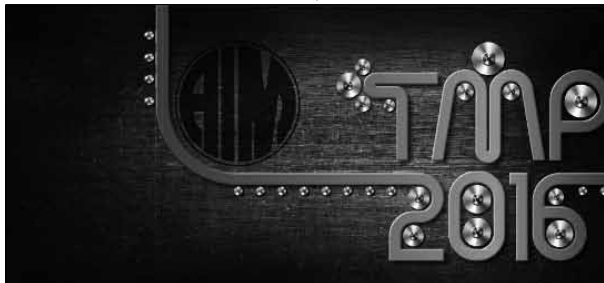
7. **Гудилин, Д.** Лабораторное обеспечение производства нанокompозитов / *Д. Гудилин* // Наноиндустрия. — 2014. — Вып. 3, № 49. — С. 58.

8. **Амиров, Р. Х.** Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов / *Р. Х. Амиров, Э. Х. Исакаев, М. Б. Шавелкина, Т. Б. Шаталова* // Успехи прикладной физики. — 2014. — Т. 2, № 3. — С. 21. ■

Получено 06.07.16

© Ф. А. Акопов, М. А. Андрианов, Р. Х. Амиров,
Т. И. Бородин, Л. Б. Боровкова, Г. Е. Вально,
А. Ю. Долгобородов, В. В. Ткаченко,
М. Б. Шавелкина, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



TMR 2016

TMR2016 — 5-я Международная конференция по термомеханической обработке

26–28 октября 2016 г.
г. Милан, Италия

www.aimnet.it

