

Л. П. Руденок^{1,2} (✉), д. т. н. С. А. Суворов², к. т. н. В. И. Румянцев¹

¹ ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 661.657.5-492.2:678.026.38

ПЛАКИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Обоснован выбор йодотранспортного метода нанесения из газовой фазы равномерного по толщине слоя соединений титана на поверхности зерен порошка кубического нитрида бора (КНБ) как прекурсора для формирования нитридно-боридной связки в композиционном материале. Такой материал является перспективным для создания термически стабильного высокотвердого режущего инструмента, устойчивого к ударным и коррозионным воздействиям. Экспериментально исследован процесс плакирования порошка КНБ соединениями титана с помощью газотранспортного метода, приведены снимки микроструктуры, результаты рентгенофазового анализа полученных порошков.

Ключевые слова: кубический нитрид бора (КНБ), соединения титана, газофазное осаждение, йодотранспортный метод, плакирование.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхтвердые материалы на основе кубического нитрида бора (КНБ) отличаются повышенной термостойкостью, твердостью, стойкостью к циклическому воздействию высоких температур, низким коэффициентам трения, химической стойкостью к железу, являющемуся основным компонентом большинства сталей, подвергаемых механической обработке резанием [1].

Для получения поликристаллов КНБ высокой твердости и износостойкости требуется спекание в условиях сверхвысоких давлений (4–7 ГПа) и высоких температур (1400–2000 °С) [2]. Для снижения технологических параметров процесса обычно используют активирующие добавки, в том числе переходные металлы IV–VI групп Периодической системы, их карбиды, бориды, нитриды. Физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых поликристаллов определяются совместимостью компонентов и характером образовавшейся структуры, т. е. фазовым составом, распределением фаз, состоянием межфазных границ и т. д. [3].

Технология производства в ООО «Вириал» композиционного материала на основе КНБ с использованием связок позволяет получать материал при более низком давлении (до 4 ГПа) [4], при котором связка не только служит матрицей, связывающей зерна КНБ, но и предотвращает фазовое превращение кубической фазы в гексагональную.

Изучение состава и структуры фаз, образующихся при контактном взаимодействии зерно сверхтвердого материала – покрытие – связка, позволяет глубже исследовать явления, протекающие на межфазных границах, и значительно повысить тем самым эффективность использования порошков сверхтвердых материалов в инструменте [2].

Одной из перспективных является система TiN–TiB₂ как основа получения нитридно-боридной связки, способствующей повышению твердости композитов. Квазибинарный разрез TiN–TiB₂ тройной системы B–N–Ti описан в публикации [5]: построена кривая плавкости, обнаружены признаки взаимной растворимости TiB₂ и TiN и практическое отсутствие растворимости азота в дибориде титана. Изотермическое сечение системы B–N–Ti, построенное при 1500 °С, подтверждает результаты работы [5]: отсутствие тройных соединений в системе; существование незначительной области твердых растворов на основе фазы TiN_x. Сочетание нитрида и диборида титана применяется при создании покрытий на режущем инструменте [6].



Л. П. Руденок
E-mail: RudenokLP@virial.ru

Для определения наиболее вероятных взаимодействий между титаном и BN с использованием программы Materials Project [7] была смоделирована фазовая диаграмма B–N–Ti (рис. 1). Видно, что между Ti и BN, а также между Ti₂N и BN должно происходить взаимодействие, окончательными продуктами которого будут являться TiN и TiB₂. Полученная диаграмма согласуется с литературными данными [6, 8].

Химическое осаждение из газовой фазы — универсальный и гибкий метод получения равномерных покрытий. Газофазное осаждение позволяет получать практически бездефектные покрытия, обладающие рентгеновской плотностью. При его использовании можно регулировать толщину покрытий и изменять ее в широких пределах; получать большинство тугоплавких материалов в более чистом виде, чем при других способах; регулировать свойства материалов введением модификаторов [9].

Согласно [10] для направленного переноса вещества нужен градиент температуры или давления, позволяющий образовывать летучее соединение в одной зоне реактора и сместить равновесие в сторону разложения соединения в другой зоне. Однако возможен и другой механизм газового транспорта, когда материал подложки химически взаимодействует с покрытием металла или металлическим покрытием или создает достаточно сильные связи с сорбированными атомами, образуя поверхностное соединение. В таких случаях движущей силой процесса становится сдвиг химического равновесия.

Одним из методов, который успешно применяют для получения покрытия на порошке КНБ, является йодидный метод, заключающийся в направленном массопереносе металла в виде йодидов на поверхность частиц порошка КНБ с образованием плотного слоя продуктов взаимодействия [11]. Выбор йода обусловлен тем, что термостойкость йодидов металлов ниже, чем у бромидов, хлоридов или фторидов. Кроме того,

йод взаимодействует с большинством элементов, образуя соединения, которые достаточно стабильны в газовой фазе, но диссоциируют при повышенной температуре. При повышенной температуре йод реагирует также со многими карбидами и нитридами [12].

Цель настоящей работы — исследовать процессы формирования покрытия из соединений титана на поверхности зерен КНБ методом осаждения из газовой фазы йодидов титана как прекурсора для синтеза нитридно-боридной связки в сверхтвердом композиционном материале на основе КНБ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошок КНБ марки Funic cBN-M990 фракции 5–10 мкм, порошок титана марки ПТН-8 фракции мельче 10 мкм по ГОСТ 25849–083 и йод кристаллический по ГОСТ 4159–79; массовая доля йода 99,5 %.

Состав покрытий после плакирования определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спектроскан Макс-GVM», позволяющего определить содержание химических элементов в диапазоне от натрия до урана. Диапазон определяемых концентраций: от 0,0001 до 100 % без концентрирования и от 10⁻⁶–10⁻⁷ % до долей процента с концентрированием.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 при комнатной температуре и Cu K_α-излучении в диапазоне углов 2θ от 20 до 60 град. Точность позиционирования блока детектора ±0,01. Основная аппаратная погрешность измерения скорости счета импульсов не более 0,4 %.

Образование покрытия на поверхности частиц КНБ подтверждали снимками, полученными с использованием сканирующих (растровых) электронных микроскопов 7001F (JEOL) и MIRA 3 с микроанализатором Vega 3 SBH (Tescan).

ОПИСАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для образования сверхтвердого композиционного материала со связкой TiN–TiB₂ был проведен процесс плакирования порошка КНБ методом йодотранспорта. Титан начинал реагировать с парами йода при 200 °С по реакции



При 200–400 °С тетраидрид титана представляет собой жидкость, с повышением температуры он начинает испаряться. Пары тетраидрида реагируют с избытком титана с образованием TiI₃, а затем TiI₂:

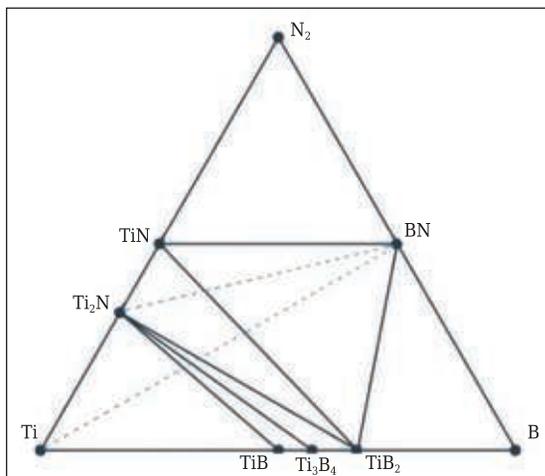
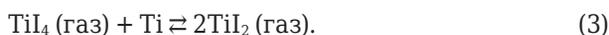
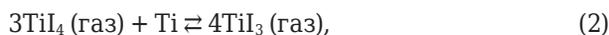


Рис. 1. Расчетная фазовая диаграмма системы B–N–Ti

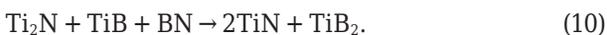
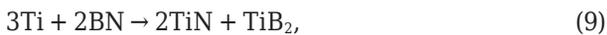
Выше 470 °С TiI₃ начинает диспропорционировать по реакции



Нагрев выше 480 °С приводит к разложению TiI₂ и TiI₄ согласно реакциям



При 600 °С и выше титан вступает в реакцию с нитридом бора:



Из исходных компонентов были приготовлены составы с содержанием КНБ 70 и 60 мас. %. Смешение составов проводили в планетарной мельнице с мелющими телами из стали в соотношении М:Ш = 1:1 в течение 12 ч. Полученные смеси отделяли от мелющих тел, подвергали магнитной сепарации, загружали в кварцевый реактор, после чего из реактора откачивали воздух и заполняли реактор аргоном высокой чистоты (≥ 99,998 об. %). Реактор помещали в зону нагрева установки для плакирования, процесс плакирования порошков в протоке аргона проводили при 725–925 °С по выбранным режимам. Схема установки для плакирования по-

рошков показана на рис. 2, режимы плакирования порошков КНБ приведены в таблице. После остывания установки до комнатной температуры извлекали кварцевый реактор со смесью. Каждый опыт повторяли не менее трех раз. Из смесей удаляли остатки йода промывкой дистиллированной водой через фильтровальную бумагу марки ФМ. Результаты РФА порошков после плакирования показаны на рис. 3.

При взаимодействии КНБ с газовой фазой йодидов титана при (725±5) °С образуется Ti₂N, при (755±5) °С — смесь Ti₂N и TiN. С повышением температуры плакирования до (925±5) °С образуются нитрид и диборид титана [13, 14].

По результатам опытов 1 и 4 были изготовлены образцы для исследования микроструктуры плакированного порошка. Порошки смешивали с эпоксидно-диановой смолой марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 и отвердителем ПЭПА по ТУ 2413-010-75678843-2012 в соотношении 10:1, формируя цилиндрический образец. После отверждения смолы образец помещали в проводящий компаунд. Шлифы готовили в соответствии с ГОСТ 9191-80. На рис. 4 показаны шлифы зерен порошка КНБ, плакированного титаном.

Порошки КНБ с равномерным распределением соединений титана по поверхности образуют структуру типа ядро – оболочка. Равномерности покрытия удалось достичь за счет осаждения из газовой фазы и выбранной технологии — йодотранспортного метода. Толщина полученного покрытия зависит от состава исходной смеси, а само

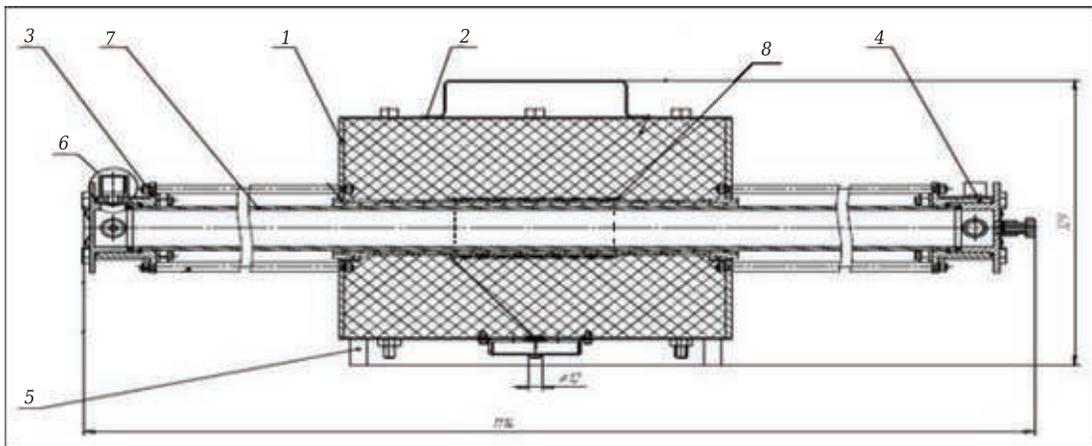


Рис. 2. Схема установки для плакирования порошков методом йодного транспорта: 1 — короб защитный; 2 — крышка короба; 3, 4 — фланцы; 5 — днище короба; 6 — шаровый кран для подключения вакуумного насоса; 7 — кварцевая труба; 8 — зона нагрева реактора

Режимы плакирования порошков КНБ

Режим	Номер опыта	Состав порошка КНБ, мас. %	Режим плакирования		Результаты РФА после плакирования
			температура*, °С	длительность нагрева, мин	
1	1	70 % cBN + 25 % Ti + 5 % I	(925±5)	275	cBN, TiN, TiB ₂
2	2	60 % cBN + 33,4 % Ti + 6,6 % I	(925±5)	275	cBN, TiN, TiB ₂
2	3	70 % cBN + 25 % Ti + 5 % I	(755±5)	118	cBN, Ti ₂ N, TiN, следы hBN
3	4	60 % cBN + 33,4 % Ti + 6,6 % I	(725±5)	111	cBN, Ti ₂ N

* Выдержка при максимальной температуре во всех опытах 120 мин.

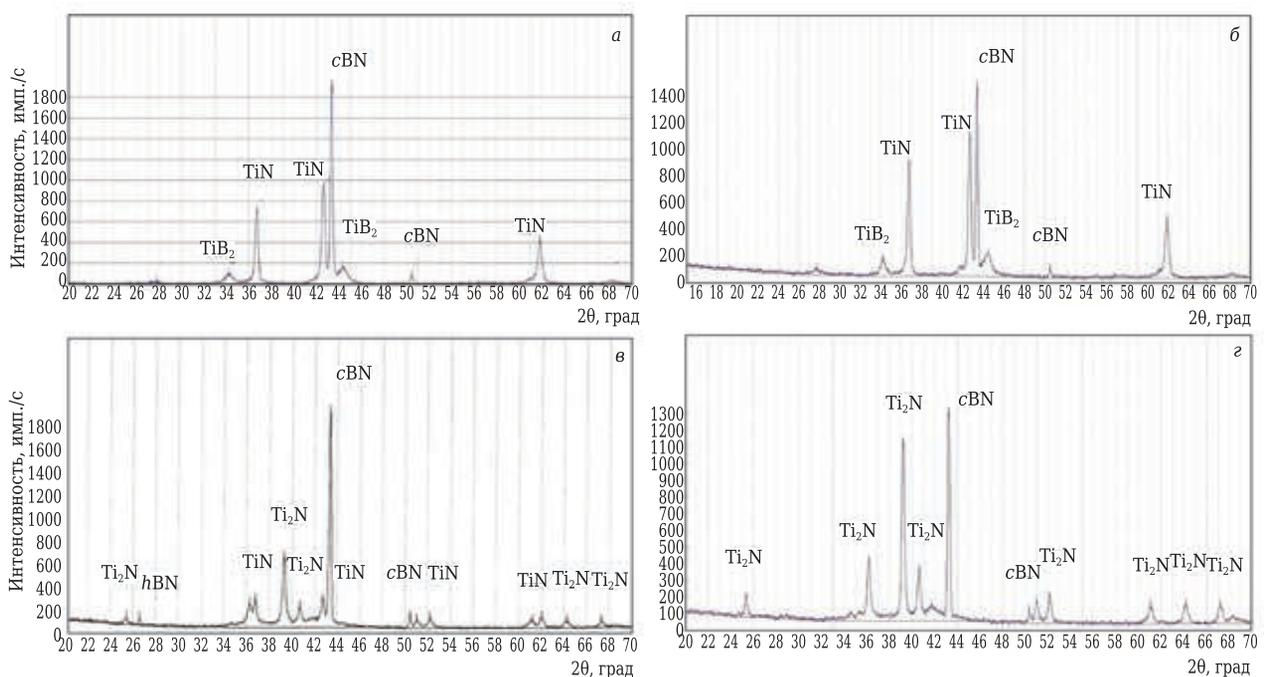


Рис. 3. Дифрактограммы порошков КНБ разных составов, плакированных при разных температурах (см. таблицу): а–г — опыты 1–4 соответственно

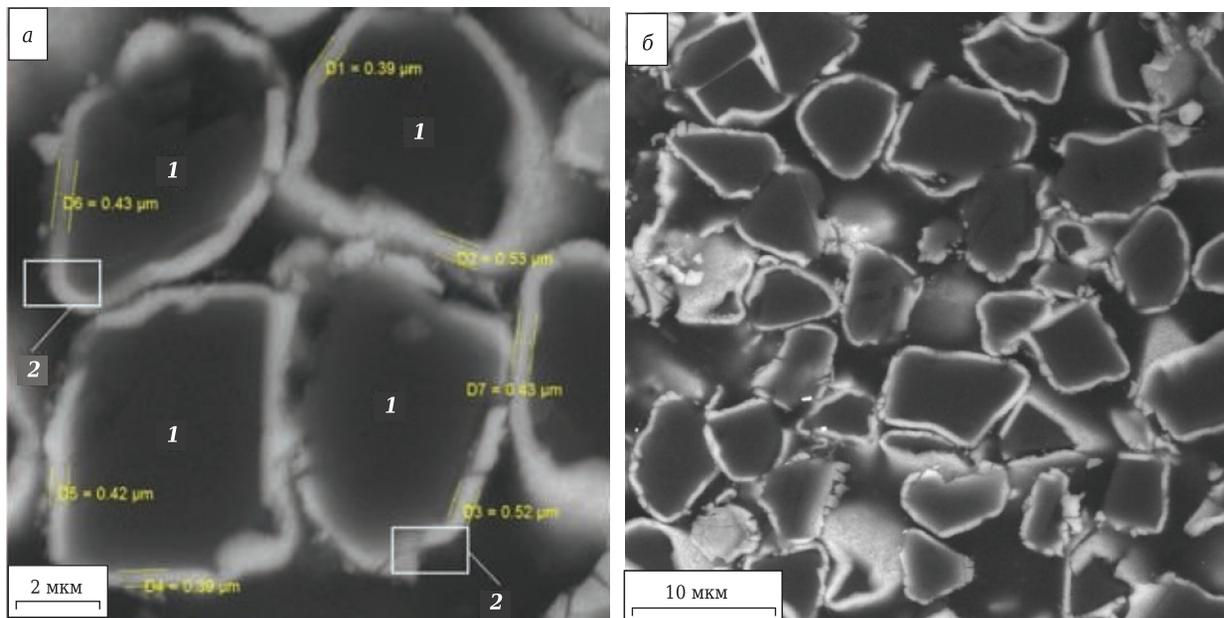


Рис. 4. Шлифы зерна состава 60 мас. % cBN + 33,4 % Ti + 6,6 % I (а, опыт 4) и состава 70 мас. % cBN + 25 % Ti + 5 % I (б, опыт 1): 1 — частицы cBN; 2 — покрытие Ti₂N; 3 — покрытие из фаз TiN и TiB₂

покрытие — от выбранного режима и условий плакирования. В опыте 4 (см. рис. 4, а) зерна КНБ плакированы Ti₂N, толщина покрытия 360–370 нм. В опыте 1 (см. рис. 4, б) покрытие состоит из фаз TiN и TiB₂, толщина покрытия 440–510 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С применением технологии йодного транспорта получены порошки КНБ, плакированные соединениями титана, обеспечивающие

в дальнейшем синтез сверхтвёрдого композиционного материала со связкой TiN–TiB₂.

2. Установлены технологические параметры процесса плакирования в условиях опыта: атмосфера — аргон, подъем до заданной температуры со средней скоростью 3,5–6,5 град/мин, выдержка 120 мин при выбранном режиме, остывание реактора с печью.

3. Показано, что по мере повышения температуры при взаимодействии cBN с газовой

фазой йодидов титана сначала образуется Ti_2N , далее смесь Ti_2N и TiN . Выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование нитрида и диборида титана.

4. Установлено, что фазы Ti_2N , TiN и TiB_2 локализируются на поверхности зерен cBN, образуя сплошные равномерные покрытия толщиной от 360 до 510 нм в зависимости от условий проведения процесса плакирования.

Библиографический список

1. **Angseryd, J.** Detailed microstructure of a cBN based cutting tool material / *J. Angseryd, M. Elfving, E. Olsson, H. Andrén* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2009. — № 27. — P. 249–255.
2. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы; под ред. Н. В. Новикова. — Киев: Наукова думка, 1986. — 264 с.
3. **Шульженко, А. А.** Спекание кубического нитрида бора с алюминием / *А. А. Шульженко, С. А. Божко, Н. П. Беженарь* [и др.] // *Сверхтвердые материалы.* — Киев: Наукова думка, 1986. — С. 14–17.
4. **Булатов, О. Н.** Инструментальные сверхтвердые материалы в производстве ООО «Вириал» / *О. Н. Булатов, Н. Ю. Кораблева, В. И. Румянцев* [и др.] // *Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов*: сб. тр. науч. семинара. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — С. 128–137.
5. **Самсонов, Г. В.** Некоторые физико-химические свойства сплавов борида и нитрида титана / *Г. В. Самсонов, Е. В. Петраш* // *Металловедение и обработка металлов.* — 1955. — № 4. — С. 19–24.
6. **Чупов, В. Д.** Исследование взаимодействия в системе TiN_x-TiB_2 / *В. Д. Чупов, С. С. Орданьян, Л. В. Козловский* // *Неорганические материалы.* — 1981. — Т. 17, вып. 9. — С. 1618–1622.
7. Materials Project [Электронный ресурс]: оф. сайт / The Materials Project. — Электрон. дан. — режим доступа к ист.: <https://materialsproject.org/>.
8. **Xiaoayan, M.** Study on the phase diagram of the Ti–B–N system and the interfacial reaction of the Ti/BN joints / *M. Xiaoayan, L. Changrong, W. Zhang* // *Mater. Sci. Engin.* — 2004. — № 392. — P. 394–402.

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на XVIII Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 20–21 мая 2021 г.). Авторы выражают благодарность испытательной лаборатории ООО «Вириал» и лично инженеру В. А. Песину за помощь в изучении дифрактограмм полученных порошков.

9. **Пауэлл, К.** Осаждение из газовой фазы / *К. Пауэлл, Дж. Окслиди, Дж. Блочер мл.*; под ред. К. Пауэлла; пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1970. — 472 с.
10. **Богданов, С. П.** Использование йодотранспорта для синтеза твердых растворов металлов / *С. П. Богданов* // *Актуальные проблемы рудной и химической электротермии*: сб. тр. Всерос. науч.-техн. конференции с международным участием «Электротермия-2012» (5–7 июня 2012 г., Санкт-Петербург); под ред. Ю. П. Удалова. — СПб.: Проспект науки, 2012. — С. 192–203.
11. **Весна, В. Т.** Взаимодействие кубического нитрида бора с йодидами титана / *В. Т. Весна, В. П. Маслов* // *Порошковая металлургия.* — 1984. — № 10. — С. 57.
12. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / *Р. Ф. Ролстен.* — М.: Металлургия, 1967. — С. 14.
13. **Руденок, Л. П.** Получение высокотвердой композиции на основе кубического нитрида бора / *Л. П. Руденок* // *Сборник тезисов X науч.-техн. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «НАУКА 0+» «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2020»*, 1–3 апреля 2020 г. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2020. — С. 50.
14. **Руденок, Л. П.** Взаимодействие порошка кубического нитрида бора с титаном в йодной среде / *Л. П. Руденок* // *Материалы науч. конференции «Традиции и Инновации», посвященной 192-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ)*, 1–3 декабря 2020 г. — СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2020. — С. 38. ■

Получено 24.05.21

© Л. П. Руденок, С. А. Суворов, В. И. Румянцев, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021
Technologies · Innovations · Materials

Hot spot for the ceramics industry

■ 16–19 ноября 2021 г.
■ г. Мюнхен, Германия

www.ceramitec.com