- ¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия
- ² *ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия*
- ³ ООО «ВИРИАЛ», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.273'171].046.44

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРОШКА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С ПОКРЫТИЕМ

Приведены результаты исследования процесса получения методом спекания порошков кубического нитрида бора с предварительно нанесенными на него покрытиями на основе титана в аппарате высокого давления.

Ключевые слова: композиционные материалы, кубический нитрид бора, плакирование, метод йодного транспорта, аппарат высокого давления, сверхтвердые материалы для режущих инструментов.

введение

С овременный мир характеризуется постоянно растущим развитием и внедрением технологий композиционных материалов. Композиционные материалы уже используются в промышленности, строительстве, обороне, во многих других сферах деятельности постоянно развивающегося технического прогресса. Стремительно растет интерес к некоторым конструкционным композиционным материалам как в России [1, 2], так и за рубежом [3].

В составе различных композиционных керамических и металлокерамических материалов используют большое количество порошков кубического нитрида бора (КНБ, cBN) [4, 5], применяемых в абразивных и режущих инструментах. При этом поверхность зерен порошков КБН играет важную роль в структуре композита. Поэтому для получения равномерной структуры и характерных свойств композита часто используют порошки с нанесенными на их поверхность функциональными покрытиями, которые улучшают адгезионные свойства, увеличивают теплопроводность на границе фаз BN-связка, повышают химическую стойкость и электропроводность. В статьях [6-9] были показаны возможность получения металлических покрытий на порошках методом йодного транспорта и применение их для спекания композиционных материалов.



ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящей работы — определение условий спекаемости кубического нитрида бора с титановым покрытием различных состава и толщины, исследование некоторых свойств полученных (спеченных) образцов (структуры, плотности, микротвердости, износостойкости), сравнение полученных материалов с извест-



Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые распределения зерен микропорошка зернистостью менее 3 мкм по размерам



Рис. 2. Схема сборки аппарата высокого давления: 1 — графитовая крышка; 2 — прессованный образец исходной шихты; 3 — графитовый нагреватель; 4 — контейнер из кальцита; 5 — пластина из алюминия

ными аналогами. В качестве объектов исследования использовали порошки кубического нитрида бора различной зернистости. Так как промышленное изготовление композита основано на использовании порошков с размерами частиц более 3 мкм, для исследования были выбраны широкая (2–10 мкм) и узкая (4–8 мкм) фракции из традиционного набора зернистостей. Была исследована также возможность спекания микропорошка зернистостью менее 3 мкм, который обычно не используют из-за неудовлетворительных свойств спеченного из него композиционного материала. Распределение зерен микропорошка зернистостью менее 3 мкм по размерам изучали на седиментометре «SediGraph 5500L» после разрушения агрегатов ультразвуком. Интегральная и дифференциальная кривые распределения зерен микропорошка по размерам показаны на рис. 1. Расчетная удельная поверхность составляет 1,4 м²/г. Содержание суммы примесей графитоподобного нитрида бора и графита в образце менее 0,1 мас. %.

Для плакирования использовали металлический титан в виде порошка марки ПТОМ-1 с размерами частиц от 4 до 40 мкм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для плакирования микропорошков кубического нитрида бора титаном использовали метод йодного транспорта [6, 7]. Методика эксперимента заключалась в том, что в кварцевый реактор помещали смесь порошков Ті и сВN. Реактор вакуумировали, а затем создавали в нем атмосферу аргона с парами йода. Реактор помещали в разогретую до заданной температуры печь и выдерживали заданное время. Затем реактор вынимали из печи, остужали и извлекали из него плакированный порошок. От остатков йода и йодидов титана материал отмывали этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Спекание порошков cBN проводили в камере высокого давления типа «наковальня с лункой» при давлении 3,5 ГПа двумя способами: методом горячего прессования компактированной шихты (рис. 2, а) и методом инфильтрации расплавленного алюминия в компактированную шихту (рис. 2, б) в аппарате высокого давления (АВД) на прессе ДО-138. Использовали контейнеры из кальцита с графитовыми нагревателями с диаметром реакционного пространства 10 мм. Давление во всех опытах составляло 3,5 ГПа, температура 1700 °C, время 10-12 с, что соответствует существующей технологии, описанной в публикациях [4, 5]. Из спеченных образцов шлифованием изготавливали цилиндрические пластины, на которых определяли следующие характеристики: структуру, плотность, микротвердость, износостойкость. Плотность определяли гидростатическим взвешиванием, микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981 Н (ГОСТ 9450). Структуру компактов изучали на микротвердомере ПМТ-3 с цифровой камерой, используя программу обработки изображения Altami Studio. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре **ДРОН-3.** Для обработки, полученных спектров использовали программу Crystallographica Search-Match.

Испытание износостойкости (режущей способности) проводили по ГОСТ 28762–90 (технические условия) на образцах из закаленной стали марки ХВГ твердостью *HRC* 65 при непрерывном ее точении (резании) без удара и без охлаждения образцов. Параметры испытания: скорость резания 160 м/мин, продольная подача 0,07 мм на 1 оборот; глубина резания 0,2 мм; время проведения испытаний 1 мин. Критерием работоспособности являлась величина площадки износа резца по задней поверхности. В соответствии с техническими условиями положительным результатом спеченных образцов считается величина износа задней грани резца 0,10–0,15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИСКУССИЯ

Плакирование порошков cBN титаном и его соединениями

В процессе исследования йодного транспорта при плакировании порошков cBN было установлено [6-8], что при определенных условиях титан покрытия способен вступать в химическую реакцию с подложкой с образованием на поверхности новых соединений. Этот процесс можно представить в виде нескольких стадий. Уже при комнатной температуре металлический титан начинает реагировать с парами йода [9], но активно реакция протекает при температуре около 200 °C:

$$Ti + 2I_2 \rightarrow TiI_4. \tag{1}$$

До 377 °С йодид TiI₄ представляет собой жидкость, выше 377 °С испаряется [10]. Пары йодида титана реагируют с избытком титана с образованием TiI₃, а затем TiI₂. Пары высших йодидов диспропорционируют:

$$4\mathrm{TiI}_{3}(\mathbf{r}) \rightleftharpoons 3\mathrm{TiI}_{4}(\mathbf{r}) + \mathrm{Ti}, \tag{2}$$

$$2\mathrm{Ti}I_2(\mathbf{r}) \rightleftharpoons \mathrm{Ti}I_4(\mathbf{r}) + \mathrm{Ti}$$
 (3)

При 600 °С и ниже титан оседает на поверхности частиц нитрида бора. Как видно из рис. 3, порошок сВN марки ЛМ зернистостью менее 3 мкм приобретает черный цвет, обусловленный, по-видимому, тем, что толщина пленки металла менее 30 нм. При этом свежеприготовленный плакированный материал пирофорен. Методом РФА обнаружить фазу титана не удается из-за сильного размытия его рефлексов. Продуктов взаимодействия Тi и BN также не обнаружено.

Кубический нитрид бора зернистостью 4-8 мкм с титановым покрытием имеет серый металлический цвет, что подтверждает расчетную толщину покрытия более 100 нм, и в отличие от нанопленок титана это покрытие непирофорно. В образцах, плакированных при 800 °C, присутствуют как рефлексы ТiN, так и сильно размытые рефлексы титана. При повышении температуры титан (или йодиды) вступают в реакцию с нитридом бора по типу:

 $8\text{TiI}_3 + \text{BN} \rightarrow \text{TiN} + \text{TiB} + 6\text{TiI}_4, \tag{4}$

$$3\text{Ti} + 2\text{BN} \rightarrow 2\text{TiN} + \text{TiB}_2,$$
 (5)

$$2\text{Ti} + \text{BN} \rightarrow \text{TiN} + \text{TiB}.$$
 (6)

Термодинамические расчеты в интервале 1000–1400 °С, проведенные авторами [11], подтверждают реакцию (5). Авторами настоящей статьи обнаружено также появление фазы TiB₂ при взаимодействии титана с нитридом бора в присутствии йода, но только после 800 °С. Так как появление одного из продуктов взаимодействия титана с нитридом бора — фазы TiN наблюдается уже при 600 °С и с учетом того, что спектры фаз TiB и TiN накладываются друг на друга, возможно, что при низких температурах образуется не TiB₂, а низший борид титана по реакции (4) или (6).

Таким образом, за счет взаимодействия образуется покрытие либо из соединений титана, либо многослойное из металлического титана с промежуточным слоем из его соединений, прочно связанное с подложкой. Титановое по-



Рис. 3. Фотография микропорошка cBN зернистостью 3 мкм: *а* — до плакирования; *б* — после плакирования титаном при 700 °C

крытие в отличие от порошка исходного титана на рентгенограмме не дает четких пиков, что обусловлено небольшой толщиной полученной пленки и малым размером областей когерентного рассеяния. При 600–700 °С, как показывает рентгенофазовый анализ, металлический титан реагирует с нитридом бора с образованием TiN и TiB. При повышении температуры вместо борида титана образуется диборид — TiB₂. Также на рентгенограмме можно обнаружить следы соединения состава Ti_{1,87}B₅₀ (карточка 29-1356 картотеки ICDD PDF) (рис. 4).

Азотирование плакированных порошков

Авторы работы [5] отмечали, что в качестве добавки при спекании кубического нитрида бора можно использовать нестехиометрический нитрид титана, который вследствие его неравновесной структуры может активировать процесс спекания. Один из образцов (образец 2, табл. 1) был плакирован нитридом титана. Для получения покрытия из нитрида титана был предпринят специальный порядок процедуры плакирования. На зернах порошка нитрида бора в

Гаолица 1. Режимы плакирования образцов										
Образец	Характеристика шихты		Режим плакирования		Фазовый состав					
	зернистость cBN, мкм	содержание Ті, мас. %	температура, °С	атмосфера	плакированных оораз- цов по данным РФА					
1	<3	15	600	Ar	cBN, TiN, TiB					
2	<3	10	600	Ar						
			900	N_2	cBN, TiN					
3	4–8	15	700	Ar	cBN, TiN, TiB					
4	2–10	30	950	Ar	cBN, TiN, TiB ₂					
5	2–10	10	570	Ar	cBN, Ti, TiN					





Рис. 4. Сравнение спектра продуктов плакирования титаном порошка cBN при 570 °C (образец 5) и 950 °C (образец 4) с эталонными спектрами Ti, cBN, TiN, TiB, TiB_2 и $T_{1,87}B_{50}$



Рис. 5. Сравнение спектра продукта, полученного азотированием плакированного титаном порошка cBN (образец 2), с эталонными спектрами cBN и TiN

атмосфере аргона при 600 °С получали пленку металлического титана. Не извлекая материал из реактора, титан покрытия азотировали в атмосфере газообразного азота с избыточным давлением 0,15-0,20 МПа при 800-900 °С.

Результаты рентгенофазового анализа полученных таким образом образцов показывают отсутствие TiB₂ (рис. 5). К сожалению, разделить спектры стехиометрического (TiN), нестехиометрического (TiN_{1-x}) нитридов и борида TiB в композиции из-за их наложения невозможно. Однако если покрытие имеет достаточную толщину, то материал приобретает темно-золотистый оттенок, характерный для нестехиометрического нитрида титана. Предыдущие исследования [8, 12] показывали, что при 800 °C титан с азотом образует TiN_{0.3}, а в присутствии йода азотируется с образованием ряда твердых растворов. Параметр кристаллической решетки а этих растворов меняется от 0,4229 до 0,4231 нм, что соответствует нитриду титана состава TiN₀ 6-TiN.

Режимы плакирования порошков кубического нитрида бора различных зернистостей представлены в табл. 1. Эти порошки далее использовали в качестве исходного сырья для спекания композиционного материала на прессе ДО-138 по ранее описанной методике. Свойства спеченных композитов представлены в табл. 2.

Спекание композиционных материалов из плакированных порошков

Предыдущий опыт спекания композиционных материалов из микропорошков cBN [5] показывает, что для получения прочного и плотного поликристаллического материала (без специальных активирующих добавок) необходимы температура 1900–2100 °С и поддержание давления не ниже 7,7 ГПа. В наших экспериментах режимы подобраны в соответствии с условиями реакционного спекания кубического нитрида бора с активирующими добавками (см. табл. 2).

Установлено, что спекание микропорошков cBN, плакированных соединениями титана, приводит к образованию плотной керамики. Структура композита, спеченного из плакированного зерна размерами 4–8 мкм, показана на рис. 6. Видно, что упаковка зерен кубического нитри-

Образец	Инфильтрация - алюминием	Характеристика спеченных режущих пластин							
		плотность, г/см ³	микротвердость, ГПа	износ по задней грани, мм	фазовый состав спека по данным РФА				
1	Нет	3,56	34	0,15	cBN, TiN, TiB ₂				
2	»	3,52	18	0,105	cBN, TiN				
3	»	-	-	-	cBN, TiN, TiB ₂				
5	Есть	3,47	34	0,09	cBN, TiB ₂ , AlN				

Таблица 2. Условия спекания и характеристика спеченных материалов

да бора плотная, практически без пор. Размер зерен соответствует исходной зернистости, т.е. дробления под действием сжатия или рекристаллизации под действием высокой температуры не наблюдается и все границы между зернами представляют собой равномерный слой (толщиной ~0,5 мкм) продуктов химического взаимодействия сВN с активатором. Результаты рентгенофазового анализа показали, что преимущественно граница между зернами состоит из соединений TiN и TiB₂ (рис. 7). Рефлексы от нитрида титана сдвинуты в сторону меньших углов (a = 4,32 нм) и несколько размыты.

В результате спекания порошка cBN, плакированного нитридом титана (образец 2, см. табл. 1), установлено, что фазовый состав композита представляет собой смесь соединений cBN и TiN (образец 2, см. табл. 2). Образование TiB₂ не обнаружено. Вероятно, такой фазовый состав является причиной общего снижения твердости композиции до 18 ГПа. Так как размер отпечатка индентора (7–10 мкм) при измерении твердости соизмерим с размером зерна cBN, то измеренная твердость композиции фактически определяется твердостью связки, при этом микротвердость TiN (17–21 ГПа) значительно уступает микротвердости TiB₂ (31–34 ГПа).

Обнаружено, что образец 1, плакированный 15% титана, обладает электропроводностью, что позволяет осуществлять нагрев прямым пропусканием электрического тока через загруженный материал, не применяя графитовый нагреватель 3 (см. рис. 2). Таким образом, длительность спекания может быть сокращена до 2–3 с по сравнению с обычным временем 10–12 с, так как стадия теплопередачи от нагревателя к образцу отсутствует и время полного прогрева образца значительно сокращается.

Широко используемым реагентом для реакционного спекания кубического нитрида бора является алюминий, а одним из способов его применения — метод инфильтрации расплавленного металла в компактируемую шихту. Спекание в этом случае происходит в результа-



Рис. 6. Структура композита, спеченного из плакированного микропорошка зернистостью 4–8 мкм (образец 3)



Рис. 7. Рентгеновский спектр композита (образец 1): ● - cBN; ▲ - TiN; ■ - TiB₂



Рис. 8. Рентгеновский спектр композита (образец 5): ● — cBN; ■ — TiB₂; ▼ — AlN

те взаимодействия Al с cBN с образованием нитрида и боридов алюминия AlN, AlB₂ и AlB₁₂ [5, 14]. Наличие пленки из соединений титана на зернах cBN меняет характер химического взаимодействия при спекании. Как показывают результаты рентгенофазового анализа (рис. 8), преимущественно образуются фазы TiB₂ и AlN. Таким образом, проходит реакция, описанная в статье [15]:

$$2BN + TiN + 3Al \rightarrow 3AlN + TiB_2.$$
(7)

Из анализа табл. 2 видно, что присутствие нитрида алюминия в композите существенно повышает его износостойкость.

Во всех образцах обнаружена четкая корреляция микротвердости с количеством фазы TiB₂ на рентгенограммах: чем больше диборида титана по отношению к TiN и AlN, тем выше твердость. Однако известно, что TiN обладает лучшими трибологическими свойствами и обеспечивает хороший сход стальной стружки по передней поверхности инструмента, что уменьшает лункообразование на ней. Таким образом, для изготовления конкретного инструмента существует оптимальное сочетание различных фаз. Обнаружено, что при одинаковой твердости лучшей стойкостью к износу обладал образец, содержащий фазу AlN (образец 5, см. табл. 2).

Проведенные испытания образцов композитов, спеченных из плакированных титаном и нитридом титана порошков кубического нитрида бора, показали, что износостойкость полученных композиционных материалов (см. табл. 2) сопоставима (а иногда и превосходит) с износостойкостью известных композиционных ВN-материалов марок К01, К05, КП1, КП2, КП3 и томал, а также пластин марки VB07, изготовляемых фирмой ООО «ВИРИАЛ». Все эти материалы имеют износ по задней грани резца в соответствии с техническими условиями (0,10–0,15 мм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено:

 метод газового транспорта титана в присутствии йода позволяет получить покрытие из

Библиографический список

1. Батаев, А. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение / А. А. Батаев, В.А. Батаев. — М.: Логос, 2006. — 400 с.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : уч. пособие ; 4-е изд., испр. и доп. ; под ред. А. А. Берлина. — СПб. : Профессия, 2014. — 591 с.

3. **Мэттьюз, Ф.** Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. — М.: Техносфера, 2004. — 407 с.

4. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 2. Композиционные конструкционные сверхтвердые материалы ; отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев : Наукова думка, 1986. — 264 с. титана и его соединений на микропорошках кубического нитрида бора различной зернистости;

показана возможность получения покрытий различного состава: из металлического титана, продуктов его взаимодействия с нитридом бора в виде соединений TiN, TiB, TiB₂ или только из TiN;

– использованный в работе способ плакирования микропорошков кубического нитрида бора позволяет регулировать содержание в них различных фаз (Ti, TiN, TiB, TiB₂) в составе покрытия. В сочетании с инфильтрацией алюминия в компактируемую шихту это позволяет регулировать фазовый состав композиции в широких пределах, открывая, таким образом, путь к мягкому регулированию свойств режущего инструмента из этого материала под конкретные режимы его работы и типы обрабатываемых им материалов;

предложенный технологический прием предварительного компактирования порошка кубического нитрида бора титаном и его соединениями позволяет получить режущий композиционный материал из микропорошка зернистостью менее 3 мкм. Процесс спекания успешно проходит при давлении 3,5 ГПа. При этом полученный композит обладает износостойкостью, удовлетворяющей технические условия;

проведенные испытания композиционного материала из плакированных микропорошков традиционной зернистости (>3 мкм) показали, что износостойкость полученных режущих пластин превосходит требования технических условий.

Таким образом, способ получения композиционного материала спеканием предварительно плакированных титаном и его соединениями микропорошков cBN показывает хорошие результаты и является весьма перспективным для внедрения наряду с уже существующими аналогами, используемыми в современной практике.

5. **Шульженко, А. А.** Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / *А. А. Шульженко* [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киева : Наукова думка, 1993. — 255 с.

6. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / *С. П. Богданов* // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.

7. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / *С. П. Богданов* // Изв. СПбГТИ. — 2012. — Т. 16, № 42. — С. 24–28.

8. **Bogdanov, S. P.** Iodide Transport — Method of Synthesis of Inorganic Materials / *S. P. Bogdanov* // Smart Nanocomposites. — 2014. — Vol. 5, № 1. — P. 1–8.

9. **Богданов, С. П.** Исследование спекания поликристаллических и композиционных материалов на основе карбида кремния в аппарате высокого давления / С. П. Богданов, А. П. Гаршин, Н. Ю. Кораблёва, В. А. Пономаренко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 23–28.

Bogdanov, S. P. Study of sintering polycrystalline and composite materials based on silicon carbide in high-pressure equipment / *S. P. Bogdanov, A. P. Garshin, N. Yu. Korableva, V. A. Ponomarenko //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 66–71.

10. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М. : Металлургия, 1968. — 524 с.

11. *Klimczyk, P.* Cubic boron nitride — Ti–TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature / *P. Klimczyk* [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2004. — Vol. 382. — P. 195–205.

12. Богданова, Е.С. Синтез карбида и нитрида титана методом йодного транспорта / Е.С. Богданова,

С. П. Богданов // Сборник материалов Научно-технической конференции молодых ученых СПбГТИ (ТУ) «Неделя науки-2013». — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2013. — С. 89.

13. **Benko, E.** CBN-metal/metal nitride composites / E. Benco, A. Wyczesany, T. L. Barr // Ceramics International. — 2000. — Vol. 26.-- P. 639–644.

14. **Rong, X.-Z.** TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN–Al composites / *X.-Z. Rong, T. Yano* // Journal of Materials Science. — 2004. — Vol. 39. — P. 4705–4710.

15. **Rong, X.-Z.** High-pressure sintering of cBN–TiN– Al composite for cutting tool application / X.-Z. Rong [et al.] // Diamond and Related Materials. -2002. - $N_{\rm e}$ 11. - P. 280–286.

> Получено 18.06.15 © С.П.Богданов, А.П.Гаршин, В.А.Пономаренко, 2015 г.



НТСМС 9—9-я международная конференция по высокотемпературной керамике и композитам

26-30 июня 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

г. Торонто, Канада

Темы:

- Моделирование и конструирование новых материалов и процессов
- Проектирование и разработка современных керамических волокон в композитах: симпозиум в честь профессора R. Naslain
- Инновационный дизайн, передовые обработки и технологии производства
- Материалы для экстремальных условий: сверхвысокотемпературная керамика и наноламинированные тройные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Полимерные производные керамики и композитов
- Расширенные тепловые и экологические барьерные покрытия: обработка, свойства и применение
- Термомеханическое поведение и производительность композитов
- Керамическая интеграция и добавки в технологии производства
- Компонент тестирования и оценка композитов
- Энергетика в аэрокосмической промышленности: проблемы и возможности

www.ceramics.org