

Л. П. Руденок^{1,2} (✉), д. т. н. С. А. Суворов², к. т. н. В. И. Румянцев¹,
к. т. н. О. Н. Булатов¹

¹ ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.3:546.273'171]:678.026.38

СВЕРХТВЕРДЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, ПЛАКИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Представлены результаты спекания методом высоких давлений и высоких температур (НРПТ) порошков кубического нитрида бора, плакированного соединениями титана. Приведены данные о фазовом составе, микроструктуре и физико-механических свойствах полученных композиционных материалов.

Ключевые слова: кубический нитрид бора (сBN), соединения титана, плакирование, композиционные материалы, аппарат высокого давления (АВД), метод высоких давлений и высоких температур (НРПТ).

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение в производство изделий современной техники материалов с повышенной прочностью, твердостью, износостойкостью обуславливает необходимость создания эффективных сверхтвердых материалов для режущего инструмента. При изготовлении режущего инструмента на основе порошка кубического нитрида бора (сBN) используют покрытия в системе зерно сверхтвердого материала – покрытие – связка для активирования процессов смачивания, адгезии и химического взаимодействия, что позволяет повысить степень закрепления зерен в связке и тем самым работоспособность инструмента.

ООО «Вириал» выпускает композиционный материал VB07, содержащий 65–70 об. % кубического нитрида бора и нитридно-боридную связку состава $AlN-AlB_6-AlB_{12}$, для полустойкой и чистовой обработки закаленных сталей и чугуна. Плотность материала около $3,50 \text{ г/см}^3$, твердость по Виккерсу около 36,0 ГПа, трещиностойкость около $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [1]. Композиционные материалы на основе кубического нитрида бора со связками состава $TiN-TiB_2$ перспективны при создании термически стабильного высокотвердого режущего инструмента, устойчивого к ударным и коррозионным воздействиям [2]. Присутствие в матрице тугоплавких соеди-

нений, обладающих повышенной твердостью и трещиностойкостью, позволяет повысить пластичность композита, затормозить процессы рекристаллизации и обратного фазового превращения кубического нитрида бора в гексагональный, а также уменьшить дробление зерен кубического нитрида бора при сдавливании их связкой [3].

Проведенное с учетом данных [4–6] моделирование с использованием программы Materials Project [7] фазовых отношений в системе B–N–Ti показало, что между Ti и BN должно происходить взаимодействие, конечными продуктами которого являются TiN и TiB_2 , и что в указанном процессе участвует полунитрид титана Ti_2N [8]. Спекание при высоких давлениях позволяет получать плотные керамические материалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов с высоким уровнем физико-механических свойств [9]. Один из методов образования связки $TiN-TiB_2$ в композите заключается в плакировании порошка сBN нитридом титана и в последующем спекании заготовки методом НРПТ (high pressure high temperature) [10]. Этот метод реализуется в одновременном воздействии на заготовку давлений до 10 ГПа и температур порядка 1400–1500 °С.

По данным [3], компакты на основе сBN, спеченные с тугоплавкими соединениями, демонстрируют отличные свойства даже при температурах выше температуры плавления типичных металлов, используемых в качестве связки. Если добавки вводятся в виде порошка, их способность эффективно действовать в качестве спекающих добавок или связок использует-



Л. П. Руденок
E-mail: rudenoklp@mail.ru

ся не полностью. Если бы каждая частица cBN была покрыта по всей своей поверхности одной добавкой, обеспечивающей спекание покрытых частиц и образование прочной связи, то появилась бы возможность получить более высококачественный компакт.

Одним из методов, успешно применяемых для получения равномерного покрытия на частицах порошка кубического нитрида бора, является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием направленного транспорта металла в виде йодидов с образованием плотного слоя продуктов взаимодействия [11]. Ранее с применением технологии йодного транспорта получены порошки cBN, плакированные соединениями титана, для дальнейшего синтеза сверхтвердого композиционного материала со связкой TiN-TiB₂ [9, 12, 13].

Обычно для резания труднообрабатываемых материалов используют режущие пластины с содержанием cBN до 95 об. % [14]. Для более широкого использования режущего инструмента из композиционных материалов на основе нитрида бора следует стремиться к минимизации содержания дорогостоящего компонента cBN в материале и снижению параметров синтеза материала без существенной потери режущих свойств для чистой и полужесткой обработки чугунов и закаленных сталей до HRC 65.

Цель настоящей работы — получение сверхтвердого композиционного материала на основе плакированного порошка кубического нитрида бора со связкой TiN-TiB₂ с содержанием сверхтвердой фазы не более 70 об. %, не уступающего по физико-механическим характеристикам выпускаемому в настоящее время серийным материалам.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов проводили при комнатной температу-

ре на дифрактометре ДРОН-4 при 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 %. Для изучения микроструктуры в отраженном свете изготавливали шлифы с шероховатостью не более 0,01 мкм. Качество полирования поверхности контролировали профилометром Mahr-1 (по ISO 3274).

Кажущуюся плотность материалов определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74 и рассчитывали по результатам измерений не менее пяти образцов, твердость по Виккерсу определяли на твердомере ТП-7р-1 (ISO 14705), трещиностойкость K_{1с} — методом индентирования на приборе ТП-7Р-1. При этом использовали отпечатки индентора (10–15 измерений), полученные при его вдавливании под нагрузкой 10 кг, при которой образуются трещины, выходящие из вершин отпечатка. Длину трещины от центра отпечатка измеряли с помощью прямого материаловедческого микроскопа LeicaDM 2500 М и программного пакета компьютерного анализа изображений «ВидеоТест-Структура 5.2» [15]. K_{1с} определяли по формуле

$$K_{1c} = 0,0742 \cdot P \cdot C, \tag{1}$$

где P — нагрузка, Н; C — длина трещины от центра отпечатка, мм.

Микроструктуру спеченного материала исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 SBH (Tescan) с микроанализатором.

В качестве исходных компонентов для получения плакированных порошков использовали кубический нитрид бора марки Funic cBN-M990 фракции 5–10 мкм, титан марки ПТН-8 фракции мельче 10 мкм (ГОСТ 25849–83) и йод кристаллический (ГОСТ 4159–79). Спекали смеси исходных компонентов: 70 мас. % cBN + 25 мас. % Ti + 5 мас. % I и 60 мас. % cBN + 33,4 мас. % Ti +

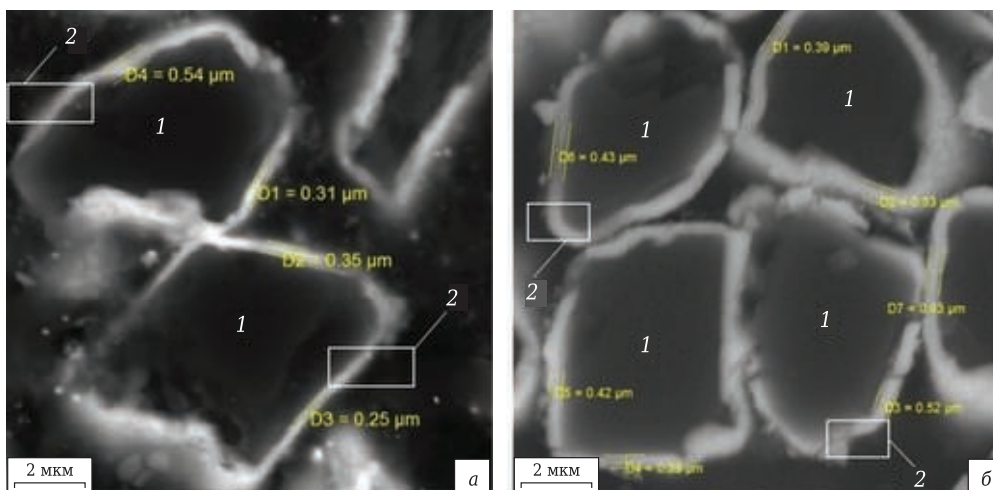


Рис. 1. Снимки шлифов частиц порошка cBN: а — состав 1 (1 — частицы cBN, 2 — покрытие TiN-TiB₂); б — состав 4 (1 — частицы cBN, 2 — покрытие Ti₂N)

+ 6,6 мас. % I, плакированные методом йодного транспорта соединениями титана при конечных температурах 725 (состав 4), 755 (состав 3) и 925 °С (составы 1 и 2). На рис. 1 показаны электронно-микроскопические снимки шлифов частиц порошка кубического нитрида бора, плакированного соединениями титана. В составе 1 покрытие, состоящее из фаз состава TiN–TiB₂, имеет толщину 440–510 нм (см. рис. 1, а), в составе 4 зерна cBN плакированы Ti₂N, толщина покрытия 360–370 нм (см. рис. 1, б).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из плакированных порошков формовали заготовки одноосным холодным прессованием на гидравлическом прессе. Перед прессованием шихту пластифицировали 10 %-ным раствором поливинилового спирта в воде в количестве 10 % от массы смеси. Заготовку помещали в реакционную камеру, которую подготавливали по известной схеме сборки узла [2]. Образцы спекали в аппарате высокого давления (АВД) типа «наковальня с лункой» [16], установленном на гидравлическом прессе ДО138Б производства «Тяжпрессмаш» усилием 630 кН. При спека-

нии происходило одновременное воздействие на прессуемый материал давления порядка 4 ГПа и температуры в диапазоне (1450±50) °С (метод НТНР) в течение 10 с. Градуировку АВД по давлению и температуре осуществляли по методике, описанной в публикации [17]. Из полученных спеченных заготовок изготавливали пластины формы RNMN 060300 в соответствии с ISO 513 для дальнейших исследований.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) спеченных материалов показаны на рис. 2, фазовый состав и физико-механические свойства композитов приведены в таблице. Видно, что по мере повышения температуры плакирования при взаимодействии cBN с газовой фазой йодидов титана сначала образуется Ti₂N, а затем смесь Ti₂N и TiN. Выше 900 °С происходит образование нитрида и диборида титана. При воздействии на плакированные порошки высоких давлений и температур изменяется их фазовый состав и оболочки зерен сверхтвердого материала образуют единую матрицу.

Из таблицы следует, что при температуре плакирования 725 °С в оболочках на зернах cBN составов 3 и 4 присутствует полунитрид титана и отсутствует TiB₂. При более высокой температуре плакирования независимо от состава

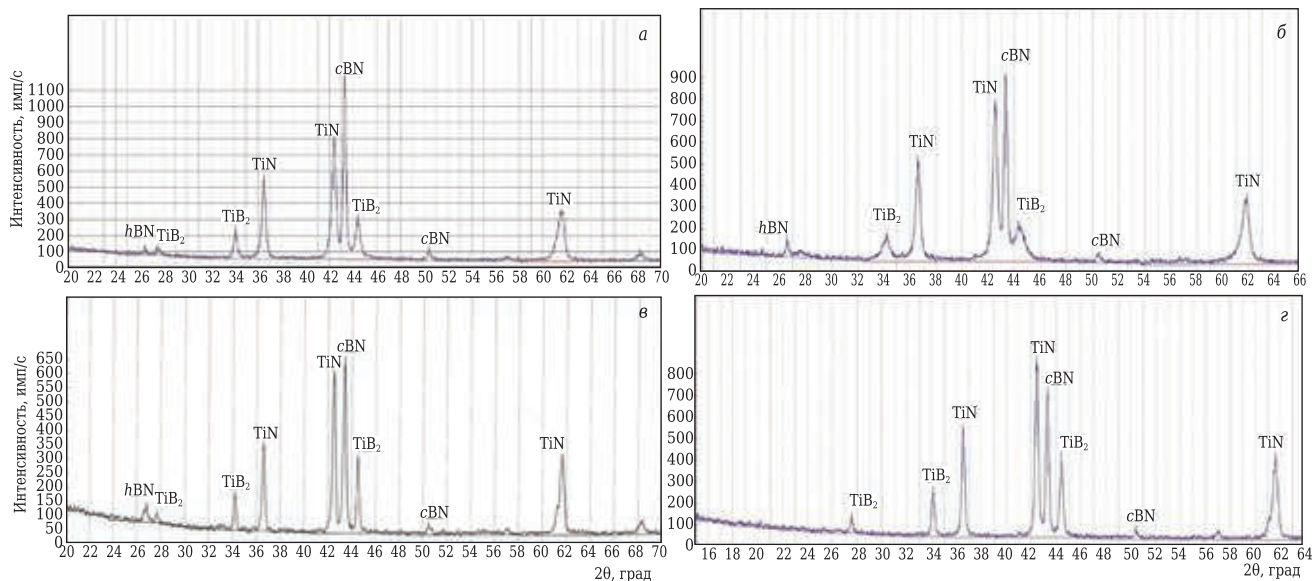


Рис. 2. Дифрактограммы спеченного материала cBN–TiN–TiB₂ составов 1–4 (а–г соответственно)

Фазовый состав и физико-механические свойства композитов cBN–TiN–TiB ₂							
Состав	Содержание cBN, мас.% / об. %	Температура плакирования, °С	Результаты РФА		Свойства образцов после спекания		
			после плакирования	после спекания	ρ, г/см ³	HV, ГПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
1	70 / 68	925±5	cBN, TiN, TiB ₂	cBN, TiN, TiB ₂ , следы hBN	3,7	30,1±2,2	6,5±0,6
2	60 / 58	925±5	cBN, TiN, TiB ₂	cBN, TiN, TiB ₂ , следы hBN	3,9	23,2±1,2	6,8±0,4
3	70 / 68	755±5	cBN, Ti ₂ N, TiN, следы hBN	cBN, TiN, TiB ₂ , следы hBN	3,8	31,1±1,0	7,6±0,1
4	60 / 58	725±5	cBN, Ti ₂ N	cBN, TiN, TiB ₂	4,1	38,1±2,3	Нет трещин*

* При максимальной нагрузке на индентор образование трещин не зафиксировано.

исходной смеси в оболочках на зернах cBN Ti_2N не зафиксирован, но присутствует диборид титана. Такой результат позволяет предположить, что взаимодействие титана и BN с образованием TiN и TiB_2 проходит через стадию синтеза Ti_2N , который, в свою очередь, реагирует с BN . Присутствие после плакирования в композиции состава 3 (в отличие от состава 4) нитрида титана и следов hBN связано, по-видимому, с более высоким содержанием cBN в исходной смеси состава 3. После спекания в связке составов 1 и 2 появляются следы hBN ; в составе 3 они присутствуют уже после плакирования.

Составы 1 и 3 с содержанием cBN примерно 68 об. % имеют близкие физико-механические показатели. Более высокую твердость и трещиностойкость составов 3 и 4, чем у составов 1 и 2, можно объяснить тем, что в составах 1 и 2 TiB_2 присутствует уже после стадии плакирования, и в процессе спекания его частицы увеличиваются в размерах. Это должно отрицательно сказываться на прочностных характеристиках. В то же время в составах 3 и 4 TiB_2 образуется в про-

цессе спекания композита, и в течение короткого времени совместного воздействия высокого давления и высокой температуры его частицы не успевают вырасти.

Микроструктура спеченных материалов составов 1–4 показана на рис. 3. Видно, что в составах 1–3 (см. рис. 3, а–в) наблюдаются дефекты в виде пор и неравномерного распределения связки между зернами cBN , коротких трещин (состав 2, см. рис. 3, б). Композит cBN – TiN – TiB_2 , полученный на основе состава 4 (см. рис. 3, г), имеет равномерную структуру, связка прочно скрепляет зерна cBN между собой, обеспечивая высокие физико-механические характеристики материала.

Из электронно-микроскопических снимков структуры спеченного материала состава 4 и снимка его излома видно (рис. 4, 5), что образование промежуточной фазы Ti_2N в процессе плакирования позволило получить прочную связку TiN – TiB_2 , равномерно распределенную между зернами cBN и прочно связывающую их друг с другом. Физико-механические показатели состава 4 выше, чем у составов 1–3. Параме-

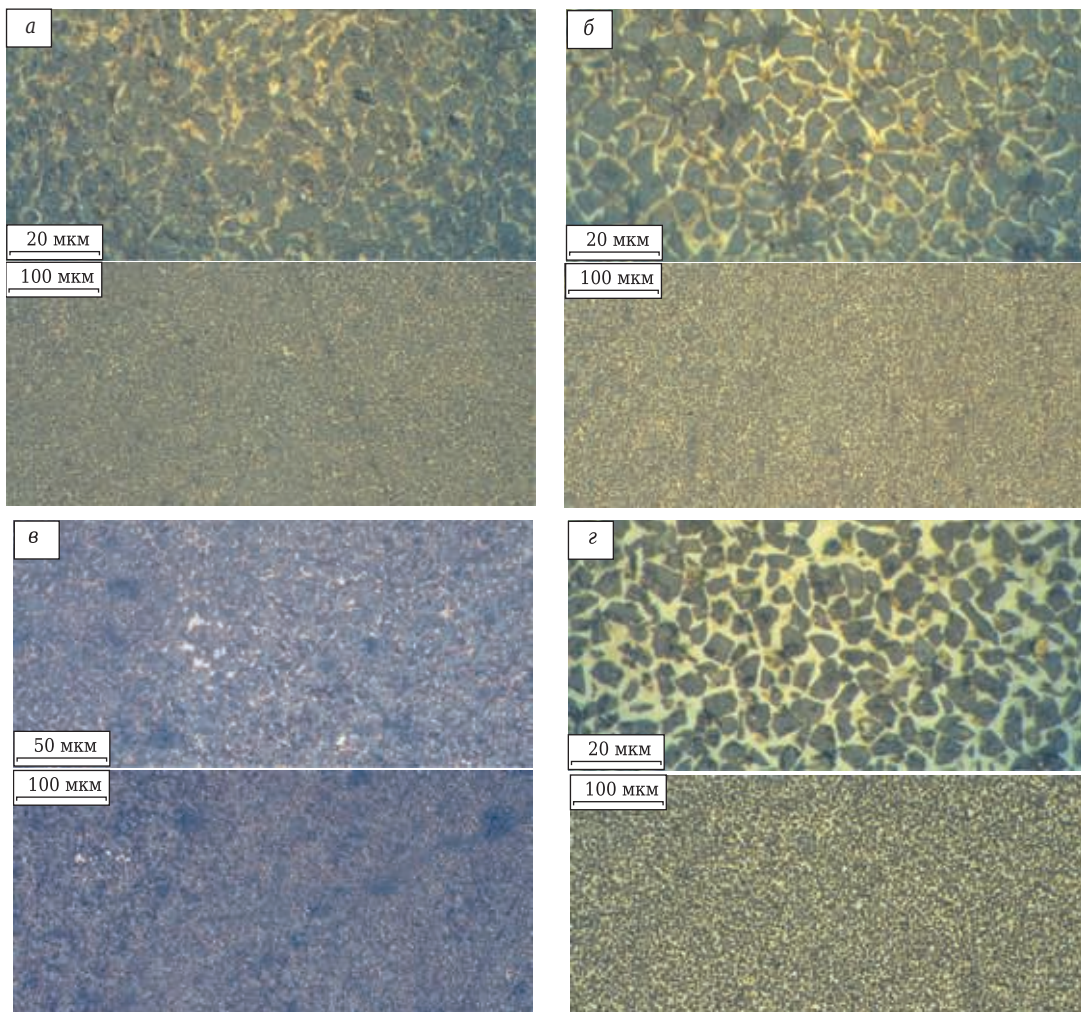


Рис. 3. Микроструктура материала cBN – TiN – TiB_2 составов 1–4 (а–г соответственно)

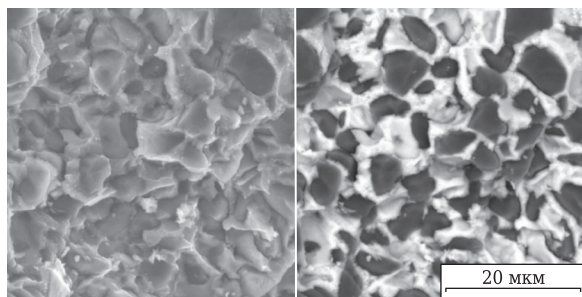


Рис. 4. Излом материала cBN-TiN-TiB₂ состава 4

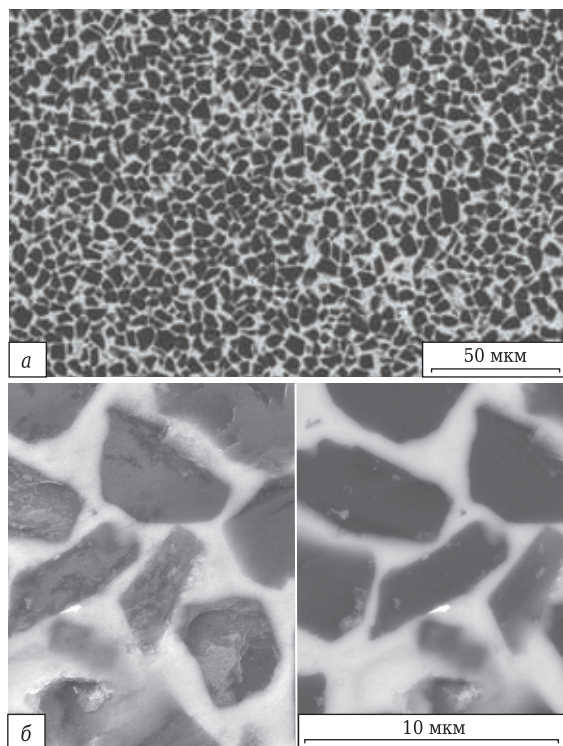


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки структуры материала состава 4: темное — зерна кубического нитрида бора; светлое — связка TiN-TiB₂

тры синтеза композиционного материала состава 4 устраняют превращение кубической фазы BN в гексагональную.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана принципиальная возможность получения композиционного материала на основе кубического нитрида бора со связкой TiN-TiB₂, его твердость и трещиностойкость соответствуют характеристикам серийного материала VB07 с более высоким содержанием cBN.

2. Установлены параметры технологии НРТ, позволяющие сформировать бездефектную микроструктуру, в которой зерна кубического нитрида бора равномерно распределены в боридно-нитридной матрице и прочно с ней связаны.

3. Выявлено, что образование диборида титана в связке на стадии спекания положительно

влияет на физико-механические свойства композита cBN-TiN-TiB₂.

Авторы выражают благодарность испытательной лаборатории ООО «Вириал» и лично инженеру В. А. Песину за помощь в изучении дифрактограмм спеченного материала.

Библиографический список

1. 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.
2. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов ; под ред. В. М. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1986. — 280 с.
3. Шпило, В. Б. Сверхтвердые материалы: получение, свойства и применение / В. Б. Шпило, Н. А. Шишонок, А. Г. Дутов // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. ст. к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя акад. Н. Н. Сироты / НАН Беларуси, Ин-т физики твердого тела и полупроводников. — Минск, 2003. — С. 650–698.
4. Румянцев, В. И. Консолидация керамических композитных материалов в системе TiN-TiB₂ / В. И. Румянцев, Н. Ю. Ковеленов, Н. Ю. Кораблева [и др.] // EUROPM-2011, CCIB Congress Centre, Barcelona, Spain, 2011. — С. 183–188.
5. Чупов, В. Д. Исследование взаимодействия в системе TiN_x-TiB₂ / В. Д. Чупов, С. С. Орданьян, Л. В. Козловский // Неорганические материалы. — 1981. — Т. 17, вып. 9. — С. 1618–1622.
6. Ероньян, М. А. Влияние равновесного давления азота на температуру плавления TiN_n и HfN_n / М. А. Ероньян, Р. Г. Аварбэ, И. Н. Даницина // Теплофизика высоких температур. — 1976. — Т. 14, вып. 2. — С. 398–399.
7. Materials Project: оф. сайт [Электронный ресурс]. URL: <https://materialsproject.org/> (Дата обращения: 31.05.2021).
8. Руденок, Л. П. Взаимодействие нитрида бора с титаном в системе B-N-Ti : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 мая 2021 г., Москва) / Л. П. Руденок, С. А. Суворов, В. И. Румянцев // Новые огнеупоры. — 2021. — № 5. — С. 53.
9. Булатов, О. Н. Наноструктурированный композиционный материал на основе кубического нитрида бора: получение, свойства, применение / О. Н. Булатов, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян, А. В. Сошников // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — № 10. — С. 3–8.
10. Руденок, Л. П. Получение высокотвердой композиции на основе кубического нитрида бора / Л. П. Руденок // Сборник тезисов X научно-технической 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.
11. Весна, В. Т. Взаимодействие кубического нитрида бора с йодидами титана / В. Т. Весна, В. П. Маслов // Порошковая металлургия. — 1984. — № 10. — С. 57–59.

12. **Богданов, С. П.** Композиционный материал на основе микропорошка кубического нитрида бора с покрытием / С. П. Богданов, А. П. Гаршин, В. А. Пономаренко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 45–51.

13. **Руденко, Л. П.** Взаимодействие порошка кубического нитрида бора с титаном в йодной среде / Л. П. Руденко // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 192-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ), 1–3 декабря 2020 г. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2020. — С. 38.

14. **Булатов, О. Н.** Фазовый состав и физико-механические свойства режущих композиций на основе кубического нитрида бора / О. Н. Булатов, С. С. Орданьян, В. И. Румянцев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — № 1/2. — С. 3–9.

15. **Пантелеев, В. Г.** Компьютерная микроскопия / В. Г. Пантелеев, О. В. Егорова, Е. И. Клыкова. — М. : Техносфера, 2005. — 303 с.

16. **Прихна, А. И.** Аппараты высокого давления в производстве синтетических алмазов / А. И. Прихна // Сверхтвердые материалы. — 2008. — № 1. — С. 3–22.

17. **Циклис, Д. С.** Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д. С. Циклис. — М. : Химия, 1976. — С. 432–434. ■

Получено 17.09.21

© Л. П. Руденко, С. А. Суворов,
В. И. Румянцев, О. Н. Булатов, 2021 г.

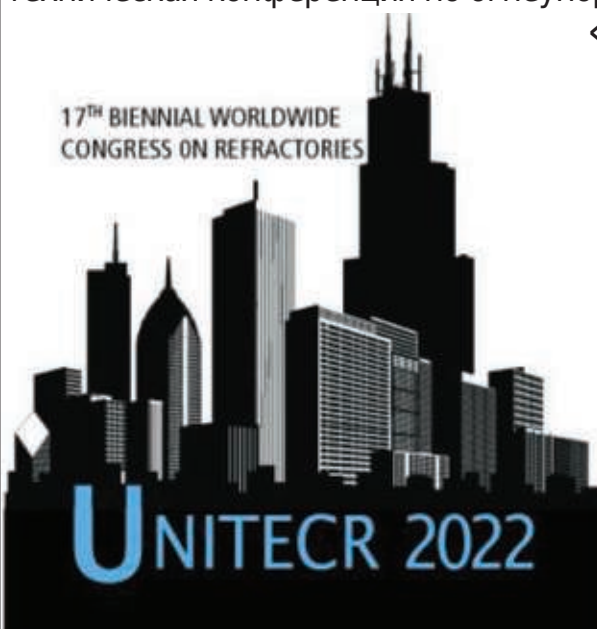
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

«Огнеупоры как глобальная отрасль»

17TH BIENNIAL WORLDWIDE
CONGRESS ON REFRACTORIES

15–18 марта 2022 г.
Чикаго, США



Тезисы докладов принимаются по основным темам:

- Огнеупоры:
 - для черной металлургии
 - для стекольной промышленности
 - для цветной металлургии
 - для цементной промышленности
 - для нефтехимических процессов
 - для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства, установок и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и изоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация среди клиентов, производителей и исследователей

ceramics.org