К. т. н. **С. П. Богданов**[1], д. т. н. **А. П. Гаршин**[2] (✉)

[1] *ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия*

[2] *ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 620.22-419.8:669.056.9

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВ С НАНОПЛЕНКАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Приведены результаты нанесения нанопленок (нанопокрытий) на порошки тугоплавких материалов (алмазов, нитрида бора, карбида кремния, карбида вольфрама, металлического вольфрама) методом йодного транспорта. Разработанный метод позволяет получать покрытия как на порошках с размерами частиц от 10 нм до нескольких микрометров, так и на поверхности габаритных изделий. Толщина покрытий варьируется в диапазоне от 1 нм до нескольких микрометров. Из порошков, модифицированных нанопокрытиями металлов и их соединениями, получены композиционные материалы и изучены их физико-механические характеристики, которые оказались существенно выше, чем у материалов, спеченных из тех же порошков без нанопокрытий. По результатам работы определены возможные области использования полученных композитов.

Ключевые слова: *композиционные материалы, покрытия, порошки тугоплавких материалов, метод йодного транспорта, алмаз, детонационные наноалмазы (ДНА), плакирование.*

ВВЕДЕНИЕ

Консолидация порошков тугоплавких материалов имеет ряд трудностей, таких как необходимость высоких температур при компактировании, возможная рекристаллизация зерен в процессе спекания, трудности гомогенизации композиции [1, 2]. Один из вариантов решения этих проблем — нанесение на поверхность частиц исходных порошков функциональных покрытий. Основное назначение покрытий — активация процесса спекания. Для получения покрытий на микро- и нанопорошках наиболее подходящим методом является осаждение из газовой фазы, в том числе газовый транспорт.

Агент для переноса какого либо вещества газовым транспортом должен взаимодействовать с этим веществом с образованием летучего соединения, которое затем должно легко распадаться в другой части системы. Исследования, проводимые в СПбГТИ последние годы, показали, что таким удобным агентом может быть йод. Благодаря высокой химической активности йод легко реагирует со многими металлами, при этом их йодиды являются нестойкими соединениями. Наши работы и данные литературы [3] показывают, что для заметной скорости йодного транспорта достаточно присутствия тысячных долей процента йода в системе. А если переносимый металл способен образовывать на поверхности подложки соединения, то движущим фактором процесса является сдвиг химического равновесия, и тогда газовый транспорт может проходить без градиента температуры или давления в реакторе.

✉
А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Разработанный метод йодного транспорта [4–6] позволяет получать покрытия как на порошках с размерами частиц от 10 нм, так и на поверхности габаритных изделий [7]. Толщина покрытий варьируется от 1 нм до нескольких микрометров (рис. 1).

Цель настоящей работы состояла в нанесении тонких пленок на порошки тугоплавких материалов, получении из них композитов и изучении их свойств. Объектом исследования служили порошки алмаза, нитрида бора, карбидов кремния и вольфрама, металлического вольфрама. В качестве металлов, наносимых на поверхность порошков тугоплавких материалов, использовали Ti, Cr, Co, Ni, Fe, Mo.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Плакирование порошков с использованием газового транспорта йодидов металлов проводили в специальном реакторе. Методика включала следующие операции: дозирование исходных реагентов (порошка тугоплавкого материала, плакирующего металла, йода) и их смешение; загрузку

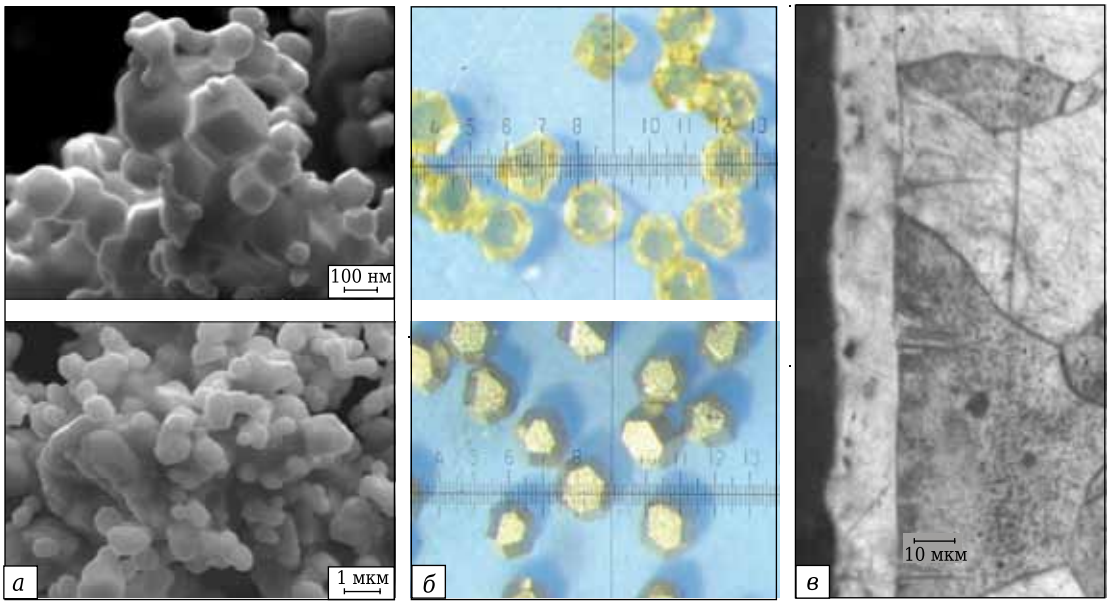
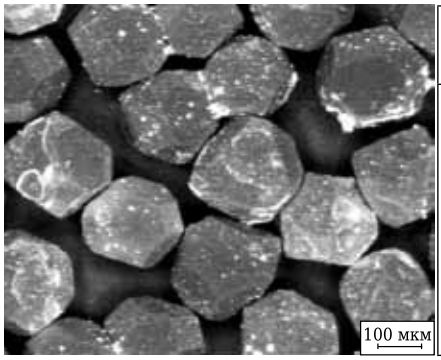


Рис. 1. Примеры плакированных материалов: *а* — нано-W (верхнее фото), средний размер частиц 80 нм, удельная поверхность 3,93 м²/г, покрытый Co (нижнее фото), расчетная толщина покрытия 3,2 нм; *б* — кристаллы синтетического алмаза зернистостью 200–250 мкм (верхнее фото), с карбидным покрытием Cr_7C_3 толщиной 100–1000 нм (нижнее фото); *в* — слой Cr толщиной 10 мкм на армко-железе

смеси в герметичный реактор; вакуумирование и промывка реактора аргоном; создание в реакторе необходимой газовой атмосферы; загрузку реактора в разогретую печь, выдержку в печи в течение заданного времени; охлаждение реактора, последующую его разборку и выгрузку продуктов.

Исходные и плакированные порошки изучали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) на растровом электронном микроскопе JSM-35CF с рентгеновским микроанализатором энергодисперсионного типа «Link 860» и методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3. Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF. Для определения толщины покрытий использовали два метода. Метод Яковица – Ньюбери основан на сравнении интенсивности сигналов характеристического излучения элемента, измеренных на покрытии и на объемном стандарте. Вычисления выполняли по программе TFOS, за конечный результат принимали среднее из результатов замеров толщины покрытия на десяти частицах. На SEM-изображении в отраженных электронах (рис. 2) яркость изображения тем выше, чем больше содержание титана (толще покрытие).



Частица	Толщина покрытия Ti, нм
1	50,5
2	31,0
3	38,0
4	72,0
5	63,0
6	47,0
7	55,0
8	60,0
9	43,0
10	50,0
Среднее	51,0

Рис. 2. SEM-изображение монокристаллов алмаза, плакированных титаном, в отраженных электронах. Средняя толщина покрытия 51 нм

Так как пространственное разрешение рентгеновского микроанализа для растровых электронных микроскопов находится в области 1 мкм, то для порошков меньшего размера использовали расчетный метод. Расчетный метод заключался в измерении удельной поверхности порошка, массовой доли материала покрытия в композиции и определении его фазового состава. Затем рассчитывали среднюю толщину покрытия h по формуле $h = M / (\rho S_{уд})$, где M — масса материала покрытия, приходящаяся на единицу массы порошка; ρ — плотность материала покрытия; $S_{уд}$ — удельная поверхность порошка.

Принято допущение, что исходных металлических частиц в образце не осталось и весь металл или его соединение находится на поверхности порошка-подложки. Чтобы обосновать принятое допущение, проверяли равномерность распределения элементов в образце с применением рентгеновского микроанализатора электронного микроскопа. На рис. 3 показан образец порошка нано-WC с титановым покрытием. Металлический титан в шихте для плакирования имел размеры зерен от 5 до 35 мкм. Видно, что частиц исходного металла в данном образце нет и вольфрам в образце распределен достаточно равномерно.

На рис. 4 показаны образцы с неудавшимися опытами по получению покрытий на алмазном

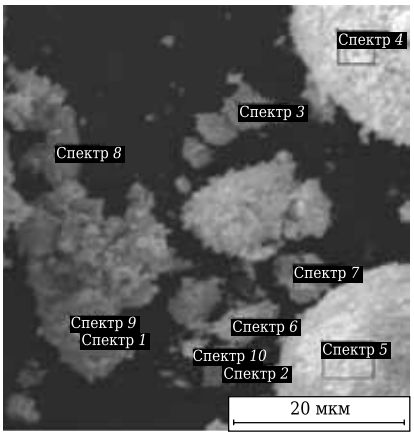
микропорошке марки АСМ 14/10. На верхнем фото видно, что покрытие из W не сформировалось, на нижнем фото видны оставшиеся частицы порошка исходного металла — Ti среди плакированных зерен алмаза (количество частиц указано в ат. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим механизм переноса титана на поверхность алмаза. Уже при комнатной температуре металлический титан начинает реагировать с парами йода [8], но активно реакция протекает при температуре около 200 °С: $Ti + 2I_2 \rightarrow TiI_4$. В интервале 156–377 °С йодид TiI_4 представляет собой жидкость [8]. Выше 377 °С происходят испарение TiI_4 и распределение его по объему реактора. Реакция между TiI_4 и углеродом, как показывают термодинамические расчеты [9], невозможна. Пары TiI_4, реагируя с избытком титана, диспропорционируют с образованием TiI_3, а затем TiI_2. На поверхности зерен алмаза йодиды TiI_3 и TiI_2 могут разлагаться с выделением титана до 600 °С. В свою очередь, термодинамика позволяет этим йодидам вступать во взаимодействие с углеродом по схемам $4TiI_3 + C \rightarrow TiC + 3TiI_4$, $2TiI_2 + C \rightarrow TiC + TiI_4$. Выше 600 °С в инертной среде на поверхности алмаза формируется слой из карбида титана. На свойства и толщину получаемых покрытий влияют состав шихты, атмосфера и температура в реакторе, длительность выдержки [4, 5].

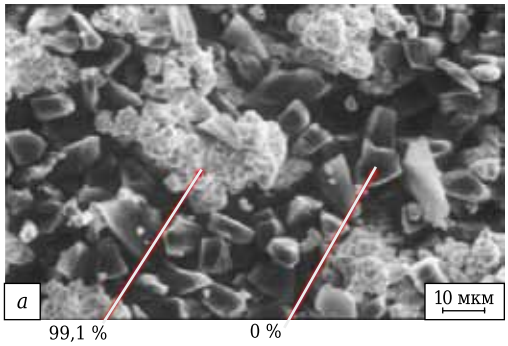
Плакированное алмазное зерно может быть использовано в абразивном и буровом инструменте. Алмазные микропорошки, плакированные титаном и его соединениями, были использованы для спекания режущих пластин и теплоотводящих подложек. Результат инфильтрации расплавленным кремнием плакированного микропорошка марки АСМ 10/7 показан на рис. 5. Из рис. 5, *б* видно, что в результате инфильтрации (т. е. пропитывания с одной стороны) расплавленным кремнием пористой алмазной заготовки состав полученного композита практически одинаков как в верхней, так и в нижней его части. Это указывает на хорошую смачиваемость поверхности плакированных алмазных частиц жидким кремнием. Титан прореагировал с алмазными зернами, образовав матрицу из TiC.

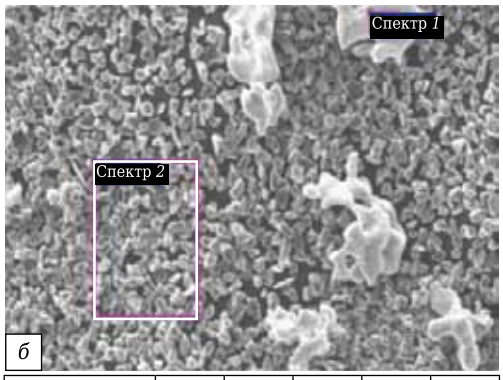
Методом йодного транспорта удалось плакировать детонационные наноалмазы (ДНА). Этот материал представляет собой зерна размерами менее 50 нм, состоящие из блоков, размер которых, рассчитанный из уширения рефлексов (рис. 6) по уравнению Селякова – Шеррера, составляет 1,6 нм. Расчетная толщина покрытия из соединений титана у различных образцов составляла 0,5–3,0 нм. После спекания под сверхвысоким давлением 4–5 ГПа при высокой



Спектр	Содержание, мас. %	
	Ti	W
1	18,84	81,16
2	74,86	6,20
3	16,00	76,97
4	5,59	94,41
5	2,35	97,65
6	4,47	95,53
7	38,84	61,16
8	38,57	61,43
9	43,59	53,73
10	18,66	81,34

Рис. 3. Распределение Ti и W в образце нано-WC, плакированного титаном (расчетная толщина покрытия 10 нм)





Спектр	C	O	Al	Si	Ti
1	16,23	–	1,91	0,49	81,38
2	97,18	2,09	–	–	0,72

Рис. 4. Распределение W и Ti на микропорошке АСМ 14/10

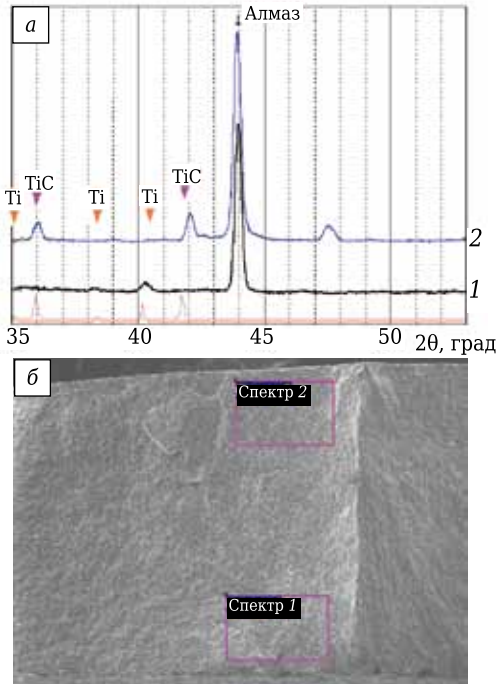
температуре (1300–1700 °С) компакты имели открытую пористость 0–1 %, общую пористость 3–10 %. Предел прочности при сжатии этих образцов достигает 6–12 ГПа, что в 3 раза выше, чем у известных безвольфрамовых керамических и твердых (карбидовольфрамовых) сплавов. Микротвердость пластин достигает 50–90 ГПа и соизмерима с твердостью поликристаллических алмазов, таких как Мегадаймонд и СВ-15Б, спекаемых под давлением 7–14 ГПа [1].

Метод успешно использован для плакирования нитрида бора, карбидов кремния, вольфрама, бора, используемых для производства твердых сплавов и режущих инструментов. Метод йодно-

го транспорта позволяет получать покрытия из металлического титана, продуктов его взаимодействия: на нано- и микропорошках SiC состава SiC/(TiC + $TiSi_2$) [10], на нитриде бора — TiN, TiB и TiB_2 [11] или из TiN после азотирования металлической пленки титана. Таким образом, можно регулировать содержание различных фаз в составе покрытия. В сочетании с инфильтрацией (или добавкой в шихту) Al это позволяет регулировать фазовый состав композиции в широких пределах, что открывает путь к мягкому регулированию свойств режущего элемента под конкретные режимы его работы и типы обрабатываемых материалов. Структура спеченных композитов показана на рис. 7. Видно, что связующая фаза распределена равномерно, а граница между зернами имеет одинаковую толщину по всему объему композиции.

Одним из объектов исследования был микропорошок cBN марки ЛМ 3/0 с удельной поверхностью 1,4 $м^2$/г, расчетная толщина титановых покрытий на нем составляла от 17 до 28 нм. Предложенный технологический прием позволил получить режущий композиционный материал из микропорошка зернистостью менее 3 мкм спеканием под давлением 3,5 ГПа. Неплакированный порошок в аналогичных условиях спечь не удается. Испытания изготовленных режущих пластин (табл. 1, образцы 1, 2) показали, что их износостойкость сопоставима с износостойкостью серийных пластин. Плакирование микропорошка cBN (2–10 мкм), используемого при промышленном производстве пластин, приводит к некоторому увеличению их износостойкости (см. образец 3). Использование порошков cBN, плакированных молибденом, позволило создать композиционный материал, успешно работающий в режиме резанья с ударом (см. образец 4).

Плакированные порошки тугоплавких оксидов и карбидов (рис. 8), в том числе наноразмерных, предложено использовать при спекании твердотяжелых карбидовольфрамовых и вольфрамовых сплавов и бронекерамики [12]. Порошки нано-WC, плакированные титаном и его карбидом, использовали для нанесения защитных покрытий микроплазменным напылением на титановый сплав [13]. Полученное защитное покрытие превосходит по стойкости к коррозии покрытия, напы-



Спектр	C	Si	Ti
1	84,14	9,13	6,73
2	83,98	8,58	7,43

Рис. 5. Анализ композита, полученного инфильтрацией кремнием плакированного алмаза: *а* — результаты РФА; *б* — результаты SEM (количество частиц указано в мас. %); *1* — дифрактограмма покрытого титаном микропорошка АСМ 10/7; *2* — дифрактограмма композита после спекания под давлением

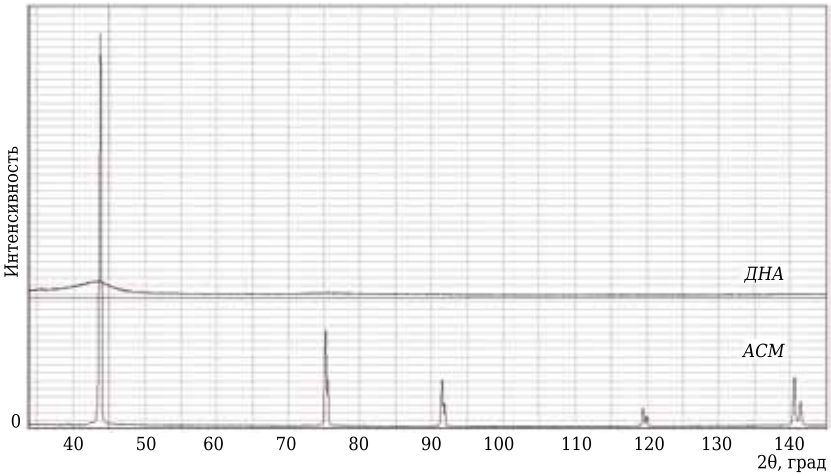


Рис. 6. Сравнение рентгеновских спектров порошков АСМ (3–5 мкм) и ДНА

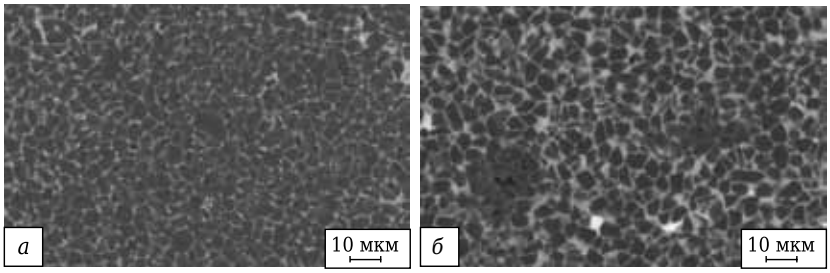


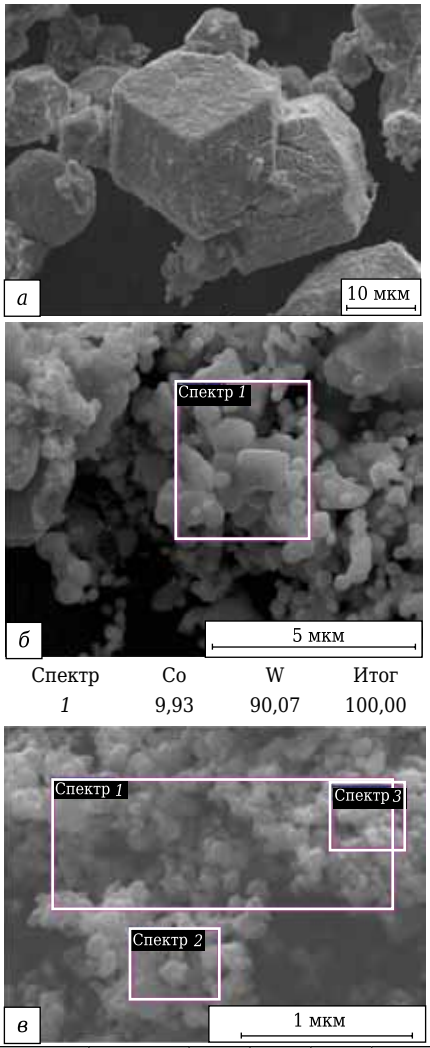
Рис. 7. Структура спеченного композита cBN/Ti (зернистость 4–8 мкм, плакирован 15 % Ti при 700 °С, спечен при 3,5 ГПа, 1700 °С, 10 с): *а* — без инфильтрации Al; *б* — с инфильтрацией Al

Таблица 1. **Свойства режущих пластин, спеченных из плакированных порошков cBN**

Образец	Исходные порошки cBN		Инфильтрация Al	Свойства спеченных режущих пластин			
	зернистость, мкм	состав покрытия		микротвердость, ГПа	износ по задней грани, мм		фазовый состав спека (по данным РФА)
					резание без удара*1	резание с ударом*2	
1	<3	TiN, TiB	Нет	34	0,15	Разруш.	cBN, TiN, TiB_2
2	<3	TiN	»	18	0,105	»	cBN, TiN
3	2–10	Ti, TiN	Есть	34	0,09	»	cBN, TiB_2, AlN
4	2–10	Mo	»	10–17	0,1	0,1–0,2	cBN, AlN, MoB, MoB_2, Mo_2B_5

*1 Износ пластин по ГОСТ 28762 при точении без удара не более 0,11–0,15 мм в зависимости от марки пластины.
*2 Для работы с ударом предназначены композит 10 (гексанит-Р) и 10Д (двухслойные пластины гексанита-Р с подложкой из безвольфрамового сплава).

ленные с использованием порошков карбида вольфрама без покрытия (табл. 2, образец 1), а по износостойкости они в 2 раза превосходят покрытия, напыленные из порошков титана



Спектр	Co	W	Итог
1	9,93	90,07	100,00

Спектр	In stats.	Co	W	C	Total
1	Yes	1,64	92,33	6,03	100,00
2	Yes	1,69	92,28	6,03	100,00
3	Yes	1,47	92,49	6,04	100,00

Рис. 8. Карбид вольфрама различной зернистости, плакированный кобальтом: *а* — микропорошок (10 мкм), расчетная толщина покрытия 320 нм; *б* — WC марки С1 (1 мкм), расчетная толщина покрытия 35 нм, *в* — WC марки ПХ (71 нм), расчетная толщина покрытия 3,2 нм

(образец 3). Установлено, что свойства полученных нанопленок могут отличаться от свойств исходного металла. Например, пленки Fe, Ni, Co толщиной 2–3 нм являются немагнитными

Таблица 2. **Характеристики покрытий, полученных микроплазменным напылением нано-WC, плакированного Ti**

Образец	Состав, мас. %		Твердость *HV*	Пористость, %	Относительный износ	Скорость коррозии, мм/год*
	WC	Ti				
1	14,6 (нано-WC)	85,4	925	3,5	1	0,018
2	14,6 (нано-WC/Ti)	85,4	878	3,7	1	0,011
3	–	100	280	9	2,9	0,010

* При скорости коррозии в морской воде 0,018 мм/год покрытия имеют 4 балла стойкости — «стойкие», при скорости 0,011 мм/год 3 балла стойкости — «весьма стойкие».

Таблица 3. **Магнитные свойства тонких пленок плакированных порошков**

Порошок (марка) — основа	Содержание металла (хим. анализ)	Толщина покрытия (расчет), нм	Удельное магнитное насыщение, 10^{-7} Тл·м³/кг; % магнитной фазы
WC (С1), 1 мкм	10 % Co	27	150–280; 7,5–13,8
WC (ПХ), 71 нм	10 % Co	2,2	0–4,2; 0–0,21
W (ПХ), 80 нм	10,3 % Co	3,1	0; 0
W (ПХ), 80 нм	10,1 % Ni	3,1	5,8; 0,29

(табл. 3). Тонкая пленка на поверхности порошков обладает высокой химической активностью [6] по отношению как к подложке, так и к окружающей атмосфере. Например, титановое покрытие является пирофорным.

Проведены оценочные эксперименты по использованию йодного транспорта для получения каталитических покрытий на керамическом носителе. Так, был получен катализатор методом транспорта меди на высокопористый носитель — Al_2O_3. Установлено, что он обеспечивает 100 %-ное окисление CO при 130 °C. В рамках исследования йодного транспорта изучены перспективы его применения для диффузионного насыщения стали и сплавов различными металлами [7]. Получены хромовые покрытия на углеродистых и легированных сталях, на армкожелезе. Проведенные исследования показывают, что йод может успешно заменить другие известные газотранспортные агенты, используемые в данном процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что модифицирование поверхности тугоплавких порошков нанопленками дает положительный эффект при спекании из них композитов. Достигнуто заметное улучшение потребительских свойств широкого круга функциональных материалов: износостойких, режущих, абразивных и др. При этом простота метода йодного транспорта и применение недорогого оборудования делают его перспективным для нанесения покрытий на тугоплавкие ультрадисперсные порошки.

Библиографический список

1. ***Шульженко, А. А.*** Поликристаллические материалы на основе алмаза / *А. А. Шульженко, В. Г. Гарин, В. А. Шишкин* [и др.] ; отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев : Наукова думка, 1989. — 192 с.

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

3. ***Yin, X.*** Formation of titanium carbide on graphite via powder immersion reaction assisted coating / *X. Yin, I. Gotman, L. Klinger, E. Y. Gutmanas* // Mat. Sci. Eng., A. — 2005. — № 396. — P. 107–114.

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

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

6. ***Богданов, С. П.*** Химическая активность покрытий, полученных методом йодотранспорта / *С. П. Богданов* // Физика и химия стекла. — 2012. — Т. 38, № 6. — С. 750–754.

7. ***Христюк, Н. А.*** Современные способы получения хромсодержащих покрытий на сталях газотранспортными методами / *Н. А. Христюк, С. П. Богданов, М. М. Сычев* // Изв. СПбГТИ. — 2015. — Т. 29 (55). — С. 10–14.

8. ***Rolsten, R. F.*** Iodide Metals and Metal Iodides / *R. F. Rolsten*. — New York : Wiley, 1961.

9. ***Богданов, С. П.*** Синтез карбида титана в присутствии йода / *С. П. Богданов* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 57–62.

Bogdanov, S. P. Titanium Carbide Synthesis in the Presence of Iodine / *S. P. Bogdanov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 551–556.

10. ***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. П. 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.

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

12. ***Румянцев, В. И.*** Технологии промышленного производства твердо-тяжелых сплавов на основе субмикрокристаллических порошков вольфрама и карбида вольфрама, плакированных металлами подгруппы железа / *В. И. Румянцев, Д. В. Фёдоров, О. В. Семёнов, С. П. Богданов* // Научно-техническая конференция «Перспективные материалы и инновационные технологии для металлообрабатывающих и заготовительных производств предприятий отрасли боеприпасов», Москва, ОАО «Научно-производственное объединение «Прибор», 26 марта 2013 г. — 2013.

13. ***Бобкова, Т. И.*** Создание композиционных наноструктурированных поверхностно-армированных порошковых материалов на основе систем Ti/WC и Ti/TiCN для напыления покрытий повышенной твердости / *Т. И. Бобкова, Б. В. Фармаковский, С. П. Богданов* // Вопросы материаловедения. — 2015. — № 3 (83). — С. 80–90. ■

Получено 06.12.16
© С. П. Богданов, А. П. Гаршин, 2017 г.

ALUMINIUM MIDDLE EAST 2017
Международная выставка и конференция по алюминиевой промышленности
15–17 мая 2017 г.
Dubai World Trade Centre, г. Дубай, ОАЭ
www.aluminium-middleeast.com