

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

И. А. Петруша, докт. техн. наук¹; **В. З. Туркевич**, докт. хим. наук¹; **В. Е. Пальчиков**, канд. физ.-мат. наук²; **А. С. Осипов**, **Т. И. Смирнова**, **Л. А. Романко**, кандидаты. техн. наук¹; **И. П. Фесенко**, докт. техн. наук¹; **Г. П. Гажа**, инж¹.

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

²Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, Россия

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЙ КОМПОЗИТ С КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ cBN, СОДЕРЖАЩИЙ НИТРИД ТИТАНА

Cubic BN–TiN ceramic composite of 25 vol. % TiN content was fabricated at high pressure (7,7 GPa) and its physical properties of density, specific electric resistance, thermal conductivity, bulk modulus, strength and hardness were evaluated to examine the potential of these ceramics as new functional material (windows for liquid-metal target) and wear-resistant tool material.

Введение

Кубический нитрид бора (cBN) – важнейшее алмазоподобное соединение, порошки которого используются при получении сверхтвердых керамических и композиционных материалов спеканием в условиях высоких давлений и температур. Получаемые материалы широко используются для оснащения режущего инструмента взамен твердосплавного и абразивного при токарной обработке деталей из высокопрочных износостойких материалов (закаленные стали, отбеленный и износостойкий высокохромистый чугуны, электродуговые наплавки, напыленные покрытия и др.). По своим электрофизическим свойствам cBN относят к высокотемпературным электроизоляторам. Удельное электросопротивление поликристаллических материалов cBN, полученных спеканием при высоких давлениях и температурах без применения активирующих добавок, существенно зависит от чистоты исходных порошков и может изменяться в широких пределах от 10^9 до 10^{13} Ом·см [1].

Электрическая проводимость композиционных материалов на основе cBN может регулироваться введением в их структуру электропроводных добавок, например, нитридов, боридов и карбидов переходных металлов IV группы (титана, циркония и гафния), которые сами по себе являются сверхтвердыми соединениями, устойчивыми при высоких температурах. Так, нитрид TiN_{1-x} при давлении 0,1 МПа в атмосфере азота сохраняет устойчивость почти до температуры 3300 К [2]. По данным [3], удельное электрическое сопротивление TiN при 300 К составляет $2,5 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, т.е. более чем на 10 порядков ниже этого показателя для cBN.

О получении композитов в системе BN–TiN с применением техники высоких давлений и температур сообщалось в ряде работ, например [4, 5]. Исследовались составы для спекания с 35 и 62 % (по объему) TiN (Н. С. Starck, размер частиц 1,3–1,9 мкм) в смеси с cBN (ABN-300, Element Six, размер частиц 3–5 мкм). Порошки, смешанные в этаноле и просушенные после гомогенизации, спекали при давлении 7,5 ГПа при различных температурах из интервала 1400–2000 оС. Из полученных спеков подготавливали образцы диаметром 12,7 мм и высотой 3,2 мм для изучения структуры, механических свойств и режущей способности материалов. Электрофизические характеристики композитов не исследовались.

В данной работе выполнялась целевая разработка функционального электропроводного композита $c\text{BN}-\text{TiN}$ для применения в качестве окон жидкометаллических мишеней для электрон-позитронной конверсии в программе встречных e^-e^+ пучков на энергию в сотни ГэВ. Среди технических требований к композиту наиболее важным было обеспечить уровень удельного электросопротивления материала $\rho \sim 10^4$ Ом·см, коэффициент теплопроводности $\lambda \sim 100$ Вт/(м·К) при 300 К, а также возможность получения изделий из спеченных заготовок композита в виде дисков диаметром 10 мм, толщиной 4 мм, с полированными торцами.

Методика проведения экспериментов и измерений

В качестве исходных порошков для изготовления шихты с различным содержанием компонентов использовали микропорошок $c\text{BN}$ марки Кубонит КМ 12/8 (ГП «АЛКОН-Диамант»), средний размер частиц около 10 мкм) и порошок TiN ООО «Реактив» (ДЗХР), предварительно измельченный в течение 3 мин в планетарной мельнице до размера частиц менее 10 мкм. Смешивание компонентов шихты выполняли сухим способом 6-кратным пропуском порошков через сито с размером ячеек 63х63 мкм. Первоначально использовали два состава исходной шихты с 10 и 30 % (по объему) TiN , а также чистый микропорошок $c\text{BN}$, не содержащий добавки.

Спекание композитов осуществляли при 7,7 ГПа в течение 70 с в аппарате высокого давления тороидального типа с диаметром центрального углубления 30 мм (АВДТ-30). Использовался высокотемпературный вариант конструкции ячейки высокого давления, аналогичный описанному в [6].

Температуру процесса спекания предварительно оптимизировали по признаку максимальной стойкости к абразивному износу материала образцов, полученных из микропорошка $c\text{BN}$ без добавки TiN при различной мощности электрического тока, пропускаемого через нагреватель ячейки высокого давления. Поскольку, как предполагалось, спекание порошков с добавками TiN протекает без участия жидкой фазы, температура процесса получения композита должна оставаться достаточно высокой, но не превышать оптимальную для чистого $c\text{BN}$. При более высоких температурах рекристаллизационные процессы в преобладающей по объему керамической матрице будут приводить к ее разупрочнению, так же как и в чистом поликристаллическом материале $c\text{BN}$.

Размер получаемых заготовок композитов при использовании АВДТ-30 составляет около 13,8 мм в диаметре и около 5,5 мм по высоте, что позволяет путем алмазно-абразивного шлифования получать из них изделия цилиндрической формы требуемых размеров ($\varnothing 10 \times 4$ мм). Плотность изделий рассчитывали по результатам точного определения их объема и массы.

Фазовый рентгеновский анализ полученных композитов выполняли по методике кафедры физики металлов Киевского национального университета им. Тараса Шевченко.

При определении электросопротивления образцов использовали стенд, предназначенный для измерения электропроводности композитов из сверхтвердых материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора. Электрическая схема стенда, смонтированная на базе электрометра В7-49, дает возможность проводить измерения как в режиме стабилизации тока, так и в режиме стабилизации напряжения. Определение величины удельного сопротивления образцов проводили методом измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе при комнатной температуре. Величина сопротивления устанавливалась на омическом участке ВАХ. Удельное сопротивление рассчитывалось с учетом геометрических размеров и формы образцов.

Коэффициент теплопроводности образцов при 300 К измеряли нестационарным методом с помощью измерителя для высокотеплопроводных материалов ИТЗ-МХТИ (МХТИ, РФ) [7]. Принцип действия измерителя основывается на импульсном (10–30 с) нагревании образца с последующим охлаждением его до исходной температуры. При этом тепловой поток направлен вдоль образца от нагревателя к теплоприемнику. В процессе измерения определяется интеграл по времени от разности температур в период нагревания и охлаждения образца, величина которого обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности. Относительная ошибка определения составляет 5 %.

Упругие модули образцов исследовали методами ультразвуковой диагностики совместно с ИМФ НАН Украины с использованием уникальной импульсной УЗ установки [8, 9]. Измерения продольной и поперечной скоростей ультразвука осуществляли при $T = 20 \pm 2$ °С в частотном диапазоне 10–30 МГц с инструментальной ошибкой 0,01 % на временной базе 10 мкс. При уменьшении последней ошибка пропорционально возрастала. При расчете упругих параметров – модуль Юнга (E), сдвига (G), всестороннего сжатия (B) и коэффициент Пуассона (η) – использовали хорошо известные формулы [10].

Для определения прочности композита использовали метод импульсного диаметрального сжатия дискового образца, при котором фиксировали предельное растягивающее напряжение ($\sigma_p^{д.с.}$) [11]. При обработке экспериментальных данных $\sigma_p^{д.с.}$ определяли, используя выражение $\sigma_p^{д.с.} = 2P/\pi Dh$, где P – сосредоточенная нагрузка на образец, которая приводит к его разрушению; D и h – диаметр и толщина диска.

Твердость композита по Виккерсу при нагрузке 9,8 Н определяли по стандартной методике [11].

Результаты и их обсуждение

При спекании порошков cBN без добавок TiN при различной мощности электрического тока, пропускаемого через нагреватель ячейки высокого давления, получена серия образцов примерно одинаковой массы и высоты. Стойкость к абразивному износу различных образцов определяли по их изменению массы при шлифовании в идентичных условиях алмазным порошком АСМ 100/80 в течение 10 и 20 мин при нагрузке на каждый образец около 10 Н (рис. 1). Как видно из полученных данных, максимальной стойкостью к абразивному износу обладают образцы, полученные при мощности около 13 отн. ед. (максимум кривых при 12,87 отн. ед.). Исходное давление в ячейке – 7,7 ГПа, мощность электрического тока в нагревателе ячейки – 12,87 отн. ед. и длительность высокотемпературного воздействия – 70 с приняты в качестве оптимальных параметров получения композитов на основе керамической матрицы cBN, содержащей добавки нитрида титана.

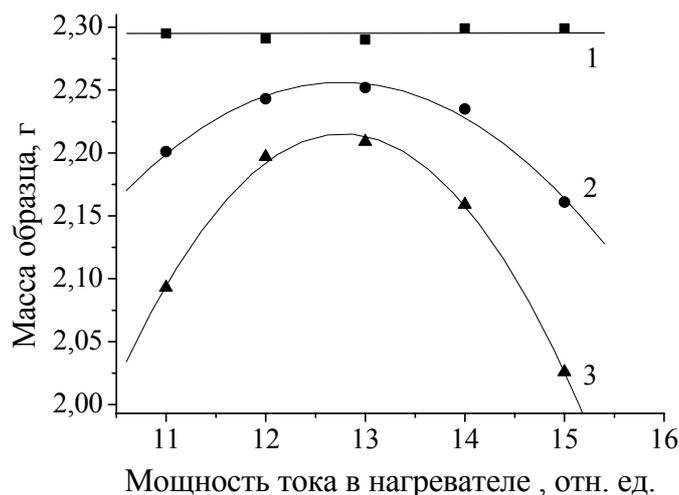


Рис. 1. Изменение массы образцов *cBN*, спеченных при различной мощности тока в нагревателе, в результате износа при плоском шлифовании свободным алмазным абразивом: 1 – исходная масса; 2 – после 10 мин шлифования; 3 – после 20 мин шлифования.

При оптимизации состава композита по величине электропроводности измерено электросопротивление образцов, полученных из исходной шихты трех составов:

- 100 % *cBN*;
- cBN* с 10 % (по объему) *TiN* (по отношению к общему объему);
- cBN* с 30 % *TiN* (по объему) (рис. 2).

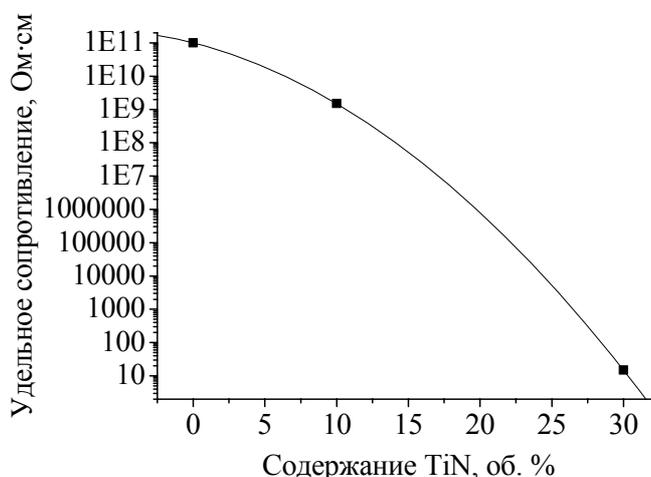


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления композитов системы *cBN–TiN* от объемного содержания в них нитрида титана.

Как следует из полученной зависимости, введение в *cBN* 30 % (по объему) *TiN* приводит к снижению удельного электросопротивления материала на 10 порядков, а состав с 25 % (по объему) *TiN* (по отношению к общему объему) является оптимальным для получения композита с требуемым удельным электросопротивлением ($\sim 10^4$ Ом·см).

При оптимальных условиях спекания получена партия заготовок композита оптимального состава, из которой отобраны образцы для комплексного исследования свойств материала и изготовлены окна жидкометаллических мишеней (рис. 3).

Результаты рентгенофазового анализа указывают на низкий уровень микроискажений в структуре композита, о чем свидетельствует отсутствие физического уширения линий *cBN* и *TiN* на дифрактограммах. Наличие каких-либо новых фаз в композите не зафиксировано.

Периоды решетки cBN (пространственная группа $F\bar{4}3m$): 0,36147(0) нм; периоды решетки TiN (пространственная группа $Fm\bar{3}m$): $a = b = c = 0,42464(1)$ нм.

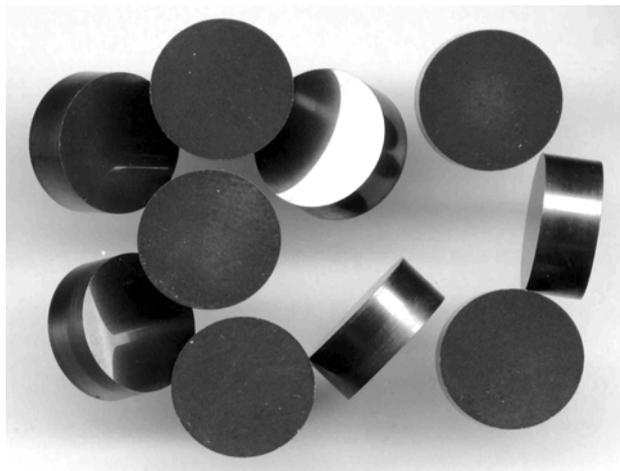


Рис. 3. Окна жидкометаллических мишеней из композита cBN–25 % (по объему) TiN.

Результаты комплексного исследования свойств композита оптимального состава приведены в таблице.

Физические и физико-механические свойства композита cBN–25 % (по объему) TiN

Свойство при 300 К	Значение
Плотность, г/см ³ : рассчитанная измеренная	3,975 3,951–3,954
Удельное электросопротивление, Ом·см	$(8,1–10,9) \cdot 10^3$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	101 ± 10
Коэффициент термического расширения, К ⁻¹	$\approx 3 \cdot 10^{-6}$
Модуль Юнга, ГПа	656–659
Модуль сдвига, ГПа	283–284
Модуль всестороннего сжатия, ГПа	323
Коэффициент Пуассона	0,16
Предельное растягивающее напряжение при динамическом диаметральной сжатии, ГПа	$\approx 0,54$
Твердость по Виккерсу при нагрузке 9,8 Н	24–31

Отметим, что при определении предельного растягивающего напряжения при динамическом диаметральной сжатии использовали образец диаметром 12,7 мм и толщиной 3,8 мм. Растягивающие напряжения достигали предельного значения при нагрузке на образец, равной 40,8 кН, что соответствует значению $\sigma_p^{д.с.} \approx 0,54$ ГПа. О достоверности полученного значения прочности дискового образца в условиях диаметральной сжатия свидетельствует характер его разрушения – образование двух магистральных трещин, проходящих через весь образец в направлении действия нагрузки (рис. 4). Это обстоятельство указывает на то, что разрушение материала происходит именно от растягивающих предельных напряжений.



Рис. 4. Характер разрушения дискового образца композита cBN-25 об. % TiN при динамическом диаметральной сжатии.

Высокая прочность и твердость композита свидетельствуют о возможном применении его также в качестве инструментального режущего материала. О тенденции улучшения режущей способности композитов на основе керамической матрицы cBN с уменьшением содержания TiN (от 62 до 35 об. %) сообщалось в [4, 5]. Положительным фактором в возможных практических применениях полученного композита является возможность относительно легкой механической обработки изделий с достижением эффекта полировки поверхности.

Благодарности

Работа выполнялась при поддержке НАН Украины в рамках проекта 0105U008270. Авторы благодарны за участие в совместных работах к.ф.-м.н. О. И. Запорожцу (ИМФ НАН Украины, ультразвуковая диагностика); к.ф.-м.н. Н. Н. Белявиной (КНУ, рентгеновские исследования); А. Г. Сулеме (ИСМ НАН Украины, динамические испытания на прочность); к.т.н. С. Н. Дубу (ИСМ НАН Украины, определение твердости композита); В. Н. Боженку (ИСМ НАН Украины, механическая обработка изделий из композита).

Литература

1. Петруша І. А., Осіпов О. С., Смірнова Т. І., Стратійчук Д. А., Олейник Г. С., Фесенко І. П., Романко Л. О. Розробка полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з спеціальними електрофізичними властивостями для застосування в якості пасивних та активних елементів приладів сучасної електроніки // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД: Матеріали спільних конкурсних проєктів ДФФД-БРФФД-2005.– К.: ДІА, 2007.– С. 218–230.
2. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
3. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия / Изд. 2-е.– М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
4. Klimczyk P., Benko E., Gorczynska-Zawislana W. Mechanical properties and cutting performance of cBN–TiN composites sintered using HPHT technique // Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG Conf., Karlsruhe, Germany, June 27 – July 1, 2005.
5. Klimczyk P., Benko E., Lawniczak-Jablonska K., Piskorska E., Heinonen M., Ormaniec A., Gorczynska-Zawislana W., Urbanovich V. S. Cubic boron nitride–Ti/TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature // Journal of Alloys and Comounds.– 2004.– N 382.– P. 195–205.
6. Патент 70815 Україна, МПК В 01 J 03/06. Пристрій для створення високого тиску та температури / А. Г. Гаран, І. А. Петруша, А. С. Осіпов. Заявл. 30.12.03, Опубл. 15.10.04, Бюл. № 10.

7. Азима Ю. И., Беляев Ю. И., Кулаков М. В. Устройство для измерения коэффициента теплопроводности высокотеплопроводных материалов // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 248–249.
8. Bochko A. V., Zaporozhets O. I. Elastic Constants and Elasticity Moduli of Cubic and Wurtzite Boron Nitride Powder. *Met. Met. Ser.* – 1995. – 34, 7/8. – P. 417–423.
9. Balan V. Z., Bochko A. V., Zholud' V. V., Zaporozhets E. O., Zaporozhets O. I., Kuz'mishev V. A. Ultrasonic Study of Tungsten Single Crystals of Various Purity // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2001. – N 1. – P. 69–73.
10. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. – М.: Иностранная литература, 1956. – 726 с.
11. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. / Редкол.: Новиков Н. В. (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1986. – Т. 1. – 280 с.

Поступила 15.07. 07 г.