

УДК 536.42: 661.657.5

Т. О. Гарбуз, асп.¹; **О. В. Кріштова**, інж.¹;
М. П. Беженар, докт. техн. наук¹; **С. А. Божко**, канд. техн. наук¹;
Н. М. Білявина, канд. фіз.-мат. наук²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ cBN–TiB₂–Al, cBN–ZrN–Al ПІД ЧАС СПІКАННЯ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ І ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖАНИХ КОМПОЗИТІВ

The phase composition of the samples gained at a high pressure from an intermixture of two compositions (cBN–TiB₂–Al and cBN–ZrN–Al) is explored at change of temperature (1300–2300 K) and durations (5–300 s) sintering. Properties of samples (density, hardness, electroresistance) in connection with modes of a sintering are studied.

Вступ

В ІНМ НАН України створено науково-технологічні основи отримання надтвердих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору, розроблені композити інструментального і конструкційного призначення, серед яких відомі в світі марки киборит-1, -2, -3, остання розробка – двошаровий електропровідний композит КНБ на тврдосплавній підкладці для складно-профільного інструменту. Для отримання майже всіх згаданих матеріалів використовують спосіб двостадійного реакційного спікання з алюмінієм [1]. Параметри спікання кибориту-2 (cBN–Al) і кибориту-3 (cBN–TiC–Al) нами детально досліджені, оптимізовані і адаптовані для апаратів високого тиску (АВТ) різного типу. Для отримання композитів КНБ інструментального призначення (PCBN) провідні світові фірми використовують в складі шихти з cBN метали Al, Co, а серед тугоплавких сполук практично обмежуються порошками TiC, TiN, TiCN [2].

Останнім часом наші дослідження спрямовані на отримання композитів КНБ, зміцнених боридами тугоплавких металів. Використання в складі шихти cBN–Al добавок TiB₂ [3] і ZrN [4] показало, що вони впливають на реакційну взаємодію між cBN і Al, а також на функціональні властивості отриманих композитів. Присутність у шихті TiB₂ – фази, ізоструктурної з AlB₂, – сприяло зсуву реакційної взаємодії між cBN і Al вбік утворення дибориду замість вищих боридів алюмінію за рахунок епітаксильної кристалізації зародків, що дає перспективу завершення реакційної взаємодії за нижчих р,Т-параметрів спікання. Присутність у шихті ZrN ініціювало реакцію, яку можна уявити як наслідок одночасної взаємодії: Al+BN=AlN+B; Al+ZrN=AlN+Zr; Zr+2B=ZrB₂; при цьому ZrB₂ кристалізується з розплаву і за певних умов може забезпечити ефект дисперсійного зміцнення фази AlN. Подібний ефект ми спостерігали в процесі спікання кибориту-3, коли TiC у складі шихти cBN–TiC–Al брав участь у реакціях з утворенням TiB₂ [5]. В [3, 4] ми варіювали в складі шихти (співвідношення cBN і тугоплавкої сполуки), а спікання всіх зразків виконували за одним режимом (7,7 ГПа, 2300 К). У цій роботі склад шихти був обмежений 10 % (за масою) TiB₂ або 13 % (за масою) ZrN, варіювали температуру і тривалість процесу спікання.

Метою роботи було вивчення кінетики реакційної взаємодії в системах cBN–TiB₂–Al і cBN–ZrN–Al, її впливу на формування фазового складу і властивостей композитів для вибору оптимальних режимів їх спікання.

Методики дослідження

У складі шихти використовували порошки кубічного нітриду бору марки КМ 14/10, алюмінію марки АП і тугоплавких сполук – дибориду титану [3], нітриду цирконію [4]. Спінання виконували в АВТ тороїд з робочим об'ємом 1 см^3 . Всі зразки просочували алюмінієм з шихти ($p=2,5 \text{ ГПа}$, $T=1300 \text{ К}$, 20 с), далі спікали під тиском $7,7 \text{ ГПа}$ протягом 60 с за температур $1300, 1750, 2100$ і 2300 К , а за $T=1750 \text{ К}$ тривалість спікання становила від 5 до 300 с . В кожному варіанті експериментів отримували $3-6$ зразків.

Після спікання поверхню зразків піддавали механічній обробці, потрібній для структурних і фізико-механічних досліджень. Фазовий склад визначали за методом рентгендифрактометричного (XRD) аналізу з використанням автоматизованого дифрактометра ДРОН-3 і комплексу програм, укомплектованого базою даних дифрактограм еталонних сполук. Густина зразків визначали методом гідростатичного зважування в ацетоні з інструментальною похибкою $1,1 \%$ та вимірюванням геометричних розмірів з інструментальною похибкою $0,7 \%$, середня статистична похибка вимірювань становила $0,3 \%$. Для розрахунку густини безпористих композитів використовували баланс маси в реакціях і табличні дані (г/см^3): $3,49$ (cBN); $2,7$ (Al); $3,12$ (AlN); $4,53$ (TiB_2); $7,35$ (ZrN); $6,09$ (ZrB_2). Твердість зразків вимірювали індентором Кнупа за навантаження $9,8 \text{ Н}$. Електричний опір вимірювали з використанням цифрового омметра ЦЦ34, відносна ін-струментальна похибка в досліджуваному діапазоні вимірювань становила 5% .

Результати

Фазовий склад зразків системи cBN–TiB₂–Al. Еволюцію зміни фазового складу зразків показано на рис. 1, а.

Вміст фаз в % (*) оцінювали за інтенсивністю відповідних відбиттів; тут і далі вміст cBN не показаний. Після просочення вміст фаз cBN, TiB_2 і Al у зразках відповідав їх вмісту в шихті, а продукти реакційної взаємодії ідентифіковані не були. Деяке зростання періоду кристалічної ґратки алюмінію (рис. 1, б) можна пояснити утворенням на її основі твердого розчину (бору і/або титану). Після спікання за $7,7 \text{ ГПа}$ і 1300 К протягом 60 с фазовий склад практично не змінився, проте період ґратки алюмінію продовжував зростати.

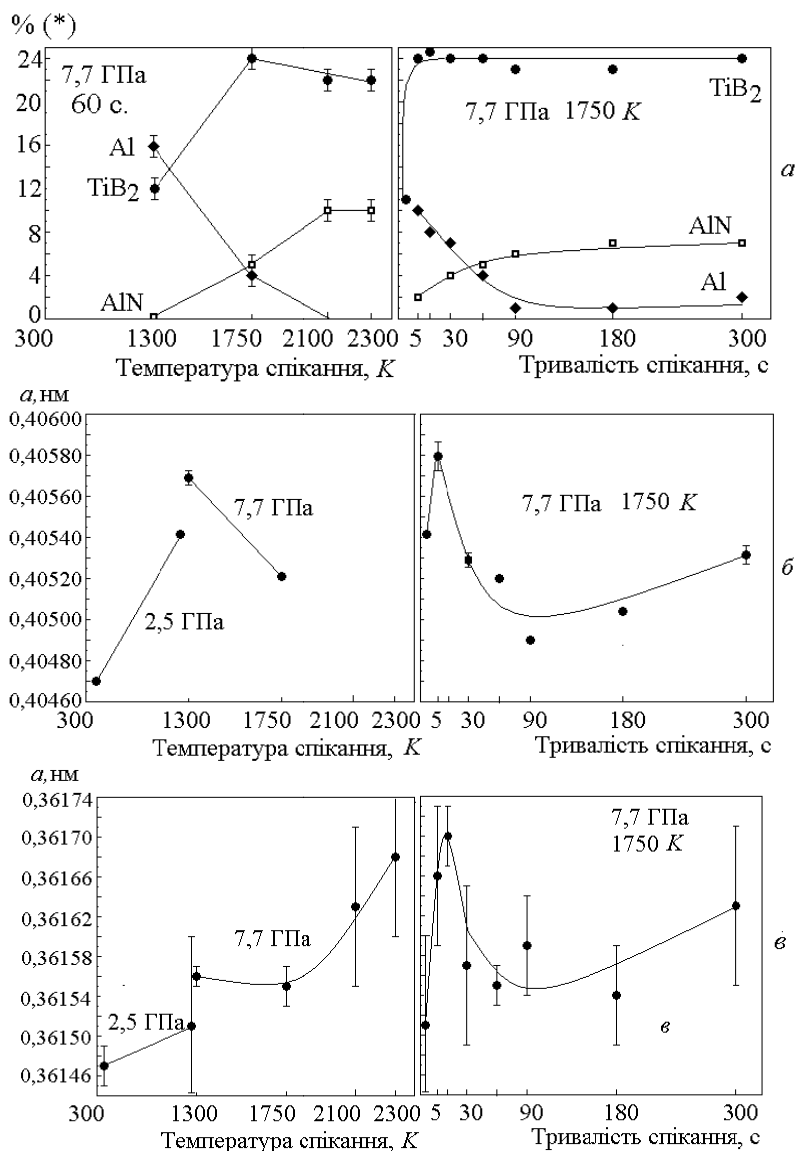


Рис. 1. Еволюція фазового складу (а), періодів кристалічних ґраток Al (б) і cBN (в) під час спікання в АВТ шихти cBN–10 % Al–10 % TiB₂.

Реакційна взаємодія в шихті починалася і майже цілком завершувалася за температури 1750 K. В результаті взаємодії утворювалися нітрид алюмінію та, найвірогідніше, твердий розчин на основі дибориду титану Ti_xAl_{1-x}B₂ [3] (близькі значення періодів кристалічних ґраток TiB₂ та AlB₂ (табл. 1) не дозволяють підтвердити або спростувати це припущення).

Еволюція періоду кристалічної ґратки Al в процесі спікання за 1750 K є наслідком кристалізації боридних фаз із розплаву. Повне завершення реакційної взаємодії спостеріглося в зразках, що спікали за 2100 і 2300 K.

Окремо слід сказати про еволюцію періоду ґратки cBN (рис. 1, в). Його зростання в процесі спікання за умов високого тиску ми спостерігали і раніше:

в інтервалі температур 2100–2300 K у зв'язку з процесами термічної деструкції кристалічної ґратки під час спікання порошків cBN без добавок у шихті [9];

в інтервалі температур 1000–1600 K в зв'язку з утворенням твердого розчину Al в кристалічній ґратці cBN при реакційному спіканні з Al, особливо в режимі з попереднім просоченням [10];

нарешті, в зв'язку з дифузією вуглецю в кристалічну ґратку cBN [11].

У цій роботі максимальні значення періодів ґраток cBN і Al в перші секунди ізотермічного (1750 K) спікання можуть бути пов'язані з розчиненням титану в розплаві алюмінію і його переносом з розплавом та дифузією в кристалічну ґратку cBN. Це може спричинити також можливість кристалізації з розплаву фази $Ti_xAl_{1-x}B_2$.

Таблиця 1. Періоди кристалічної ґратки фаз зі структурою типу AlB_2 *

Фаза	Характеристика зразку	$a=b$, нм	c , нм	c/a	V , нм ³	$\Delta V/V$, %
AlB_2	– [6]	0,30050	0,32537	1,0828	0,02543	–1,17
AlB_2	Al–cBN, 7,7 ГПа, 1750 K [7]	0,3016(3)	0,3268(2)	1,0835	0,02573(8)	0
TiB_2	– [8]	0,3028	0,3228	1,066	0,02563	–0,39
TiB_2	Вихідний порошок	0,30298(1)	0,32277(2)	1,065	0,02566(1)	–0,27
TiB_2	Ця робота	0,3031(1)	0,3231(1)	1,066	0,02571(3)	–0,07
ZrB_2	– [8]	0,3168	0,3528	1,114	0,03066	19,16
ZrB_2	Ця робота	0,3162 (1)	0,3519 (1)	1,113	0,03047	18,42

* В дужках дисперсія значень в останній цифрі.

Фазовий склад зразків системи cBN–ZrN–Al. Перш за все слід відзначити, що реакційна взаємодія в системі cBN–ZrN–Al починається дещо раніше, ніж у системі cBN–TiB₂–Al, але пізніше, ніж у системі cBN–Al. Це підтверджує ідентифікація продуктів взаємодії і ступінь завершеності реакцій з алюмінієм у зразках після просочення (табл. 2).

Таблиця 2. Реакційна взаємодія при спіканні композитів КНБ на стадії просочення алюмінієм ($p=2,5$ ГПа, $T=1300$ K, 20 с)

Шихта	Вміст фаз, долі від максимального				Література
	Al	AlN	ZrN	ZrB ₂	
cBN+10 % TiB ₂ +10 % Al	1	0	–	–	Ця робота
cBN+13 % ZrN+10 % Al	0,99	0,01	0,99	0,01	Ця робота
cBN+10 % Al	0,5	0,5	–	–	[10]

Тиск 7,7 ГПа активує утворення продуктів реакційної взаємодії в системі cBN–ZrN–Al, в першу чергу AlN, реакційна взаємодія з алюмінієм тут практично завершується за 60 с за температури 2100 K або за тривалого (180–300 с) ізотермічного спікання за 1750 K (рис. 2,а). Реакції з утворенням ZrB₂ йдуть повільніше і не до кінця (рис. 2,б).

Середнє значення періоду кристалічної ґратки cBN після спікання в шихті з ZrN за температур 1300–1700 K становило 0,36142 (3) нм. Воно зростало до 0,36150–0,36155 нм тільки після спікання за 2100–2300 K у зв'язку з температурною деструкцією ґратки. Середнє значення періоду кристалічної ґратки залишкового алюмінію в зразках становило 0,40539 (4) нм, тобто залишалося стабільно вищим ніж у вихідному порошку Al (0,40470 нм). Можна припустити, що механізм реакційної взаємодії в системі cBN–ZrN–Al включає дисоціацію cBN і ZrN, розчинення та дифузію цирконію і бору в розплаві Al з одночасною кристалізацією ZrB₂ і AlN. Азот як продукт дисоціації cBN і ZrN взаємодіє з розплавом Al. Тому за однакового вмісту алюмінію в шихті в процесі його взаємодії з боридами та нітридом цирконію кількість AlN по завершенні спікання була більшою в зразках саме з ZrN (див. рис. 1,а і 2,а). На відміну від системи cBN–TiB₂–Al, де високі значення періоду ґратки cBN (див. рис. 1,б) ми пов'язували з дифузією титану з розплавом, в системі cBN–ZrN–Al за таких самих p, T -умов перенос цирконію до кристалічної ґратки cBN не відбувався. В цілому періоди ґратки cBN у зразках, отриманих у двох системах, істотно відрізнялися.

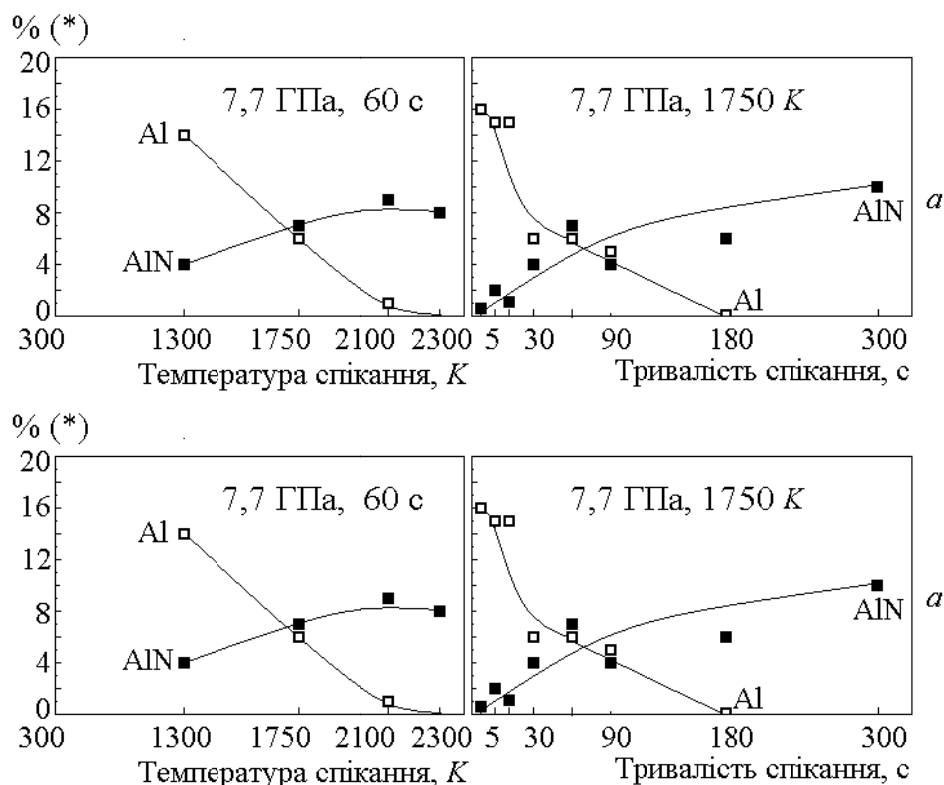


Рис. 2. Продукти реакційної взаємодії – AlN (а) і ZrB₂ (б) під час спікання в АВТ шихти cBN–13 % ZrN–10 % Al

Період кристалічної ґратки ZrN в усіх експериментах не змінювався, а його середнє значення (0,45714(4) нм) збігалось з таким у вихідному порошку (0,45715 нм). Зазначимо також, що в полікристалах ZrN, отриманих за таких самих *p, T*-умов, але без Al, який зв'язує адсорбований в шихті кисень, період ґратки зростав до 0,45750 нм у зв'язку з утворенням оксинітридів цирконію.

Фазу AlB₂ в цих експериментах ідентифіковано не було, натомість об'єм елементарної ячейки фази ZrB₂ в порівнянні з [8] (див. табл. 1) був істотно меншим. Тому можливо припустити утворення твердих розчинів Zr_xAl_{1-x}B₂ під час спікання за умов високого тиску сплавів у системі cBN–ZrN–Al.

Припускаючи лінійну залежність періодів ґратки взаємного твердого розчину Zr_xAl_{1-x}B₂, можна оцінити склад цієї фази в синтезованих зразках (табл. 3) (нестехіометрію складу дибориду алюмінію (Al_{0,9}B₂) [6, 7] не враховували).

Таблиця 3. Склад фази Zr_xAl_{1-x}B₂ у зразках після різної тривалості спікання за *p*=7,7 ГПа, *T*=1750 К

Зразок	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>x</i> (за <i>a</i>)	<i>x</i> (за <i>c</i>)	<i>x</i>	Формула
ZrB ₂ [8]	0,3168	0,3528	1	1	1	ZrB ₂
30 с	0,3157(2)	0,3517(4)	0,928	0,958	0,943	Zr _{0,94} Al _{0,06} B ₂
60 с	0,31662(7)	0,35216(6)	0,988	0,975	0,981	Zr _{0,98} Al _{0,02} B ₂
90 с	0,31639(7)	0,3512(1)	0,973	0,938	0,956	Zr _{0,96} Al _{0,04} B ₂
AlB ₂ [7]	0,3016(3)	0,3268(2)	0	0	0	AlB ₂

Властивості зразків системи $cBN-TiB_2-Al$ і $cBN-ZrN-Al$. У табл. 4 за даними довідників наведені мікротвердість і питомий електричний опір окремих фаз, в табл. 5 і 6 – властивості експериментальних зразків залежно від складу шихти, температури і тривалості спікання.

Таблиця 4. Мікротвердість і питомий електричний опір деяких фаз [12]

Фаза	Al	TiB ₂	ZrB ₂	ZrN	AlB ₂	TiC	cBN	AlN
$\rho, 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	0,29	0,9	0,97	2,0	3–8	6,0	10^{13}	10^{13}
HKN, ГПа	–	33,7	22,5	16,7	9,6	31,7	42	12

Таблиця 5. Властивості зразків після спікання за $p=7,7$ ГПа, $\tau=60$ с

Температура, K	Просочення	1300	1750	2100	2300
$cBN-TiB_2-Al$					
$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	3,14	3,42	3,45	3,46	3,47
$\rho, \%$	0,902	0,983	0,991	0,994	0,997
% Al (мас)	5,5	4,1	1,4	0	0
$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$3\cdot 10^{-4}$	$7\cdot 10^{-4}$	$2,3\cdot 10^{-3}$	8,0	75,0
HKN, ГПа	$15\pm 1,5$	23 ± 1	31 ± 1	$34\pm 1,5$	$35\pm 1,5$
$cBN-ZrN-Al$					
$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	3,31	3,55	3,59	3,61	3,62
$\rho, \%$	0,905	0,970	0,981	0,986	0,989
% Al (мас)	5,3	4,5	2,2	0,4	0
$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$4\cdot 10^{-4}$	$1,1\cdot 10^{-3}$	$7,1\cdot 10^{-3}$	$0,9\cdot 10^{-5}$	$1,6\cdot 10^{-5}$
HKN, ГПа	$10,6\pm 0,5$	$12,1\pm 0,2$	$23,5\pm 0,2$	$23,8\pm 0,5$	$24,3\pm 0,5$

Таблиця 6. Властивості зразків після спікання за $p=7,7$ ГПа, $T=1750$ K

Тривалість, с	5	15	30	60	90	180	300
$cBN-TiB_2-Al$							
$\rho, \%$	0,983	0,986	0,989	0,991	0,994	0,994	0,999
% Al (мас)	3,4	2,7	2,4	1,4	0,3	0,4	0,7
$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$4\cdot 10^{-4}$	$1,6\cdot 10^{-3}$	$2,1\cdot 10^{-3}$	$2,4\cdot 10^{-3}$	$5\cdot 10^{-3}$	$7\cdot 10^{-3}$	$1,9\cdot 10^{-3}$
HKN, ГПа	24 ± 1	27 ± 1	29 ± 1	31 ± 1	$33\pm 1,5$	$33\pm 1,5$	$32\pm 1,5$
$cBN-ZrN-Al$							
$\rho, \%$	0,945	0,964	0,973	0,981	0,986	0,992	0,970
% Al (мас)	5,0	4,9	4,8	2,2	2,1	0	0
$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$5\cdot 10^{-4}$	$1,6\cdot 10^{-3}$	$1,7\cdot 10^{-3}$	$7,1\cdot 10^{-3}$	$1,3\cdot 10^{-1}$	$2,1\cdot 10^3$	$5\cdot 10^2$
HKN, ГПа	12 ± 1	$12\pm 0,4$	$15,9\pm 1$	$23,5\pm 0,5$	25 ± 1	$23\pm 0,5$	$21\pm 0,5$

У зразках із шихти $cBN-TiB_2-Al$ максимальних значень твердості 34–35 ГПа досягали за температури спікання 2100–2300 K. Тривале спікання за $T=1750$ K дозволяло отримати дещо нижчі значення (33 ГПа) за майже однакової відносної густини зразків 0,994–0,997. Цьому могли сприяти сліди Al у структурі. За незначної різниці в твердості важливою перевагою режиму спікання за $T=1750$ K стає невисокий електричний опір зразків $(5-7)\cdot 10^{-3}$ Ом·м. За порядком величини це наближається до рівня електропровідного композита кубічного нітриду бору системи $cBN-TiC-Al$ ($\sim 10^{-4}$ Ом·м) за твердості останнього HKN=25 ГПа [12].

У зразках із шихти $cBN-ZrN-Al$ твердості 24 ГПа і електричного опору $\sim 10^{-3}$ Ом·м досягали спіканням за 1750 K тривалістю 60 с. Подальше спікання за 1750 K призводило до нестабільності електричного опору в зразках, а з підвищенням температури спікання до 2100–2300 K він зростає на декілька порядків. Твердість у цьому разі зберігала досягнуті значення.

Електропровідність композитів кубічного нітриду бору є важливою характеристикою, певний її рівень дозволяє під час виготовлення інструменту застосовувати методи електроіскрового різання, менш затратні в порівнянні з алмазним різанням. Отримані результати доводять перспективність використання добавок TiB_2 і ZrN у шихті в процесі реакційного спікання cBN з Al .

Висновки

1. Фізико-хімічна взаємодія під час спікання в АВТ шихти cBN –10 % TiB_2 –10 % Al починалася і завершувалася за $p=7,7$ ГПа, $T=1750$ К з утворенням нітриду алюмінію та диборидів титану і алюмінію, найвірогідніше, складу $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$. Фізико-хімічна взаємодія в шихті cBN – 13 % ZrN – 10 % Al починалася раніше, як і в шихті cBN –10 % Al , на стадії просочення за $p=2,5$ ГПа, $T=1300$ К. Але на відміну від систем cBN – Al і cBN – TiB_2 – Al , де утворення нітриду алюмінію передувало кристалізації з розплаву боридних фаз, в системі cBN – ZrN – Al утворення фаз AlN і $\text{Zr}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ відбувалося синхронно, а по завершенні спікання за $p=7,7$ ГПа, $T=1750$ К кількість AlN була більшою саме в зразках цієї системи.

2. Після спікання за $p=7,7$ ГПа, $T=1750$ К протягом 60–90 с у зразках залишався Al (0,3–2,0 %). За його участю разом з електропровідними тугоплавкими сполуками утворювалася структура, що забезпечувала питомий електричний опір $\sim 10^{-3}$ Ом·м і твердість 33 та 24 ГПа в системах cBN – TiB_2 – Al і cBN – ZrN – Al відповідно.

Література

1. Патент 25281, Україна, МКИ С04В35/5831. Спосіб спікання композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, М. П. Беженар, С. А. Божко. – Заявл. 21.07.97, Опубл. 25.12.98, Бюл. № 6.
2. Беженар М. П., Лошак М. Г., Шульженко О. О., Александрова Л. І., Божко С. А., Білявіна Н. М., Заїка М. І. Фізико-механічні властивості та структура полікристалічних матеріалів, отриманих з порошків cBN різної дисперсності // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. – С. 168–174.
3. Гарбуз Т. О., Беженар Н. П., Божко С. А., Білявіна Н. М. Спікання при високому тиску порошків cBN з добавками TiB_2 і Al та властивості одержаних полікристалів // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. – С. 271–277.
4. Кріштова О. В., Беженар Н. П., Божко С. А., Білявіна Н. М. Структура та властивості полікристалів, одержаних при спіканні порошків cBN з добавками ZrN і Al в умовах високого тиску // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. – С. 263–270.
5. Шульженко А. А., Беженар М. П., Божко С. А., Боримский А. И., Нагорный П. А., Ващенко А. Н. Новый композит КНБ для использования в сложнопрофильном лезвийном инструменте // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 7. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2004. – С. 173–176.
6. Burkhard U., Gurin V., Naarmann F., Borrmann H., Schelle W., Yaresko A., Grin Yu. On the electronic and structural properties of aluminium diboride $\text{Al}_{0,9}\text{B}_2$ //Solid State Chemistry. – 2004. –177. P. –389–394.
7. Беженар Н. П., Божко С. А., Білявіна Н. Н., Маркив В. Я., Шульженко А. А. Кристаллическая структура диборида алюминия в композитах КНБ, полученных реакционным спеканием при высоких давлениях // Доповіді НАН України. – 2007.– № 9. – С. 112–118.
8. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. – 368 с.

9. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Период решетки и дефекты кристаллической структуры сфалеритного нитрида бора. Сообщение 1 // Сверхтв. материалы. – 1999. – № 4. – С. 15–25.
10. Новіков М. В., Беженар М. П., Божко С. А. Еволюція кристалічної структури сфалеритного нітриду бору при спіканні композитів $\text{VN}_{\text{сф}}\text{-AlN}$ і $\text{VN}_{\text{сф}}\text{-TiC}$ та її вплив на твердість // Доповіді НАН України. – 1997. – № 6. – С. 118–122.
11. Беженар М. П., Божко С. А., Нагорний П. А., Білявина Н. М., Марків В. Я. Взаємодія кубічного нітриду бору з алюмінієм в присутності вуглецю // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 4. – С. 36–40.
12. Беженар Н. П., Божко С. А., Романко Л. А., Белявина Н. Н. Твердость и электрическое сопротивление композитов системы cBN-Al-TiC (TiN), полученных реакционным спеканием при высоком давлении // Сверхтв. материалы. – 2006. – № 3. – С. 34–43.

Поступила 12.07.07.