

УДК 621.762:536.42

**С. М. Коновал, Т. О. Гарбуз** – аспіранти<sup>1</sup>; **О. В. Кріштова**, інж.<sup>1</sup>;  
**М. П. Беженар**, докт. техн. наук<sup>1</sup>; **С. А. Божко**, канд. техн. наук<sup>1</sup>;  
**Н. М. Білявина**, канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

## СПІКАННЯ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ТИТАНУ І ЦИРКОНІЮ

*The phase composition, real crystalline structure and properties of the polycrystals sintered in HPA under temperatures 1300–2300 K and pressures 2,5–7,7 ГПа of powders of refractory compounds TiB<sub>2</sub>, TiC, TiN, ZrN are explored. Formation on the basis of their crystalline lattices of solid solutions of oxygen is indicate. The factors influencing hardness of polycrystals are analyzed.*

### Вступ

Серед галузей застосування тугоплавких сполук особливе місце посідає їх використання в інструменті для металообробки. Номенклатура матеріалів за участю тугоплавких сполук досить широка: від твердих сплавів до нових марок надтвердих матеріалів PCBN, до складу яких разом із кубічним нітридом бору найчастіше включають карбід або нітрид титану. Зазначені матеріали отримують спіканням за високого тиску при взаємодії в твердій фазі або реакційним спіканням з алюмінієм (як, наприклад, створений в ІНМ ім. В. Н. Бакуля киборит-3 [1]). Наші перші результати з розробки PCBN із добавками таких тугоплавких сполук як TiB<sub>2</sub> і ZrN засвідчили їх позитивний вплив на кінетику спікання [2] і можливість підвищення абразивної стійкості композитів [3]. Вибір режимів спікання композитів cBN–Al–тугоплавка сполука з метою отримання комплексу фізико-механічних властивостей, що відповідають вимогам до PCBN, потребує узгодження оптимальних для cBN і тугоплавкої сполуки *p, T*-параметрів на кожній стадії спікання. Тугоплавкі сполуки термодинамічно стабільні за атмосферного тиску, тому більшість пов'язаних з ними технологій не потребують економічно затратної техніки високих тисків, а дані досліджень спікання за високого тиску обмежені [4]. Власні дослідження в основному стосувалися еволюції реальної кристалічної структури TiC, AlN, TiN під час спікання порошків у складі шихти з cBN [5, 6].

У зв'язку з тим, що в ІНМ створено науково-технологічну базу з застосуванням техніки високих тисків для виробництва композитів КНБ інструментального і конструкційного призначення (киборит-1, -2 і киборит-3), в цій роботі поставлено задачу — дослідження фазового складу, реальної та кристалічної структури фазових складових, густини та твердості полікристалів, отриманих спіканням кожного з порошків (TiB<sub>2</sub>, TiC, TiN, ZrN) за *p, T*-параметрів, що відповідають певним базовим етапам технології виробництва різних марок кибориту (2,5 ГПа, 1300 К; 4,2 ГПа, 1750 К, 7,7 ГПа, 2100 і 2300 К). Саме ці характеристики полікристалів, як відомо, певною мірою формують функціональні властивості PCBN.

### Методики дослідження

Для спікання було використано порошки тугоплавких сполук Донецького заводу хімічних реактивів після розмелювання протягом 3 хв. у планетарному активаторі АПФ фірми «Гефест» (Росія). Фазовий склад порошоків (табл. 1) і полікристалів, періоди кристалічних ґраток, характеристики реальної структури (розмір областей когерентного розсіювання — ОКР і мікроспотворення  $\Delta d/d$ ) визначали за методом рентгеноструктурного (XRD) аналізу. Рентгендифракційні дані для нього отримували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, зйомка в дискретному режимі: крок сканування  $0,05^\circ$ , експозиція 3 с, кутовий інтервал  $20\text{--}140^\circ$ ). Первинну обробку експериментальних даних здійснювали за методом повнопрофільного аналізу. Інтерпретацію даних виконували за допомогою програм, укомплектованих базою даних дифракційних спектрів еталонних сполук.

Гранулометричні характеристики вихідних порошоків визначали на приладі фірми SE-SHIN із лазерним датчиком LMS-30 і програмою обробки даних, в результаті чого отримували інтегральну та диференціальну залежності нмебоої долі порошку від розміру частинок (рис. 1), їх діаметри ( $D_{\text{max, min, med}}$ ) та обчислену за ними величину питомої поверхні ( $\sigma$ ) (табл. 1).

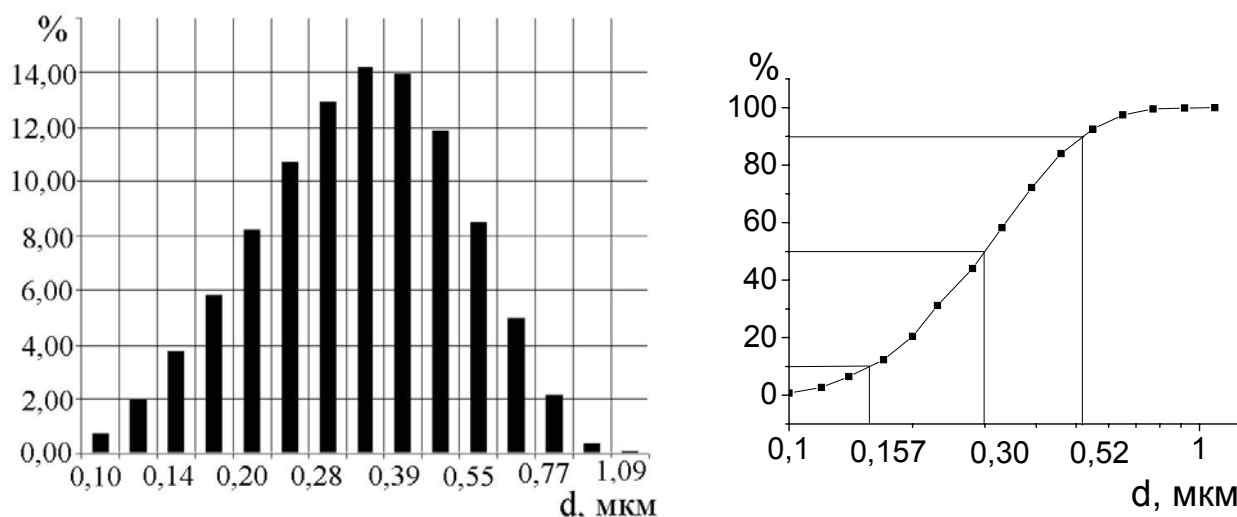


Рис. 1. Диференціальна та інтегральна залежності розподілу частинок за розміром в порошку TiN.

Таблиця 1. Дисперсність і результати XRD-аналізу вихідних порошоків \*

Порошок	$\sigma$ , $\text{м}^2/\text{см}^3$	$D_{\text{max}}$ , мкм	$D_{\text{med}}$ , мкм	$D_{\text{min}}$ , мкм	Періоди ґратки, нм	ОКР, нм	$\Delta d/d$ , $10^{-3}$
TiN	22,9	0,520	0,300	0,157	0,42408 (8)	23 (2)	0,87 (3)
ZrN	23,3	0,520	0,297	0,153	0,45715 (4)	–	–
TiC	21,5	0,549	0,316	0,170	0,43291 (4)	42 (3)	0,79 (7)
TiB <sub>2</sub>	3,0	4,153	2,219	1,215	$a=0,30298$ (1) $c=0,32277$ (2)	29 (1)	0,72 (9)

\* В дужках похибка останньої значущої цифри.

Спікали порошки в АВТ типу КЗ із графітовим нагрівачем за тисків 2,5–7,7 ГПа, температурах 1300–2300 К. Спечені зразки піддавали механічній обробці для очистки від графіту, забезпечення необхідної геометрії та якості поверхні згідно з вимогами застосованих методів досліджень.

Для проведення XRD аналізу від кожної партії зразків, отриманих за певних умов спікання, обирали найрепрезентативніший за густиною і твердістю. Для розрахунку густини зразків їх об'єм визначали гідростатичним зважуванням в ацетоні або вимірюванням геометричних розмірів [2]. Для розрахунку відносної густини в % брали табличні значення пікнометричної густини 4,38 (TiB<sub>2</sub>); 4,93 (TiC); 5,43 TiN; 7,09 ZrN і 5,73 ZrO<sub>2</sub>. Твердість полікристалів вимірювали алмазним індентором Кнупа за навантаження 9,8 Н.

### Результати та їх обговорення

*Фазовий склад зразків і періоди кристалічних ґраток фазових складових.* За даними XRD аналізу вихідні порошки TiN і ZrN однофазні. Порошки TiC і TiB<sub>2</sub> містили ~5 % домішок TiB<sub>2</sub> і TiC відповідно. Після спікання в зразках з порошку ZrN, окрім основної фази, було ідентифіковано оксид ZrO<sub>2</sub> (до 10 %). В інших зразках фазовий склад був незмінним, але періоди кристалічних ґраток дещо змінювалися (рис. 2).

Однією з причин, що впливають на зміну періодів ґраток монокарбідів та мононітридів за умов високих тиску та температур, може бути розчинність у TiC, TiN та ZrN такого легкого компоненту як кисень із утворенням на їх основі твердих розчинів TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> або ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> з кристалічними ґратками типу NaCl (*Fm3m*) [7]. На користь цього свідчить також наявність у спечених зразках з нітриду цирконію оксиду ZrO<sub>2</sub>. Якщо таке припущення вірне, то для мононітридів вміст в твердому розчині кисню можна оцінити за значенням періоду його ґратки, використовуючи для цього літературні дані [7].

Наближені формульні склади оксинітридів титану та цирконію обрані нами з великого масиву експериментів і показані на рис. 2,а і 2,б. Діапазон значень, в якому змінюється період ґратки TiC (рис. 2, в) згідно з даними [8] відповідає максимуму на залежності періоду ґратки TiC від вмісту вуглецю і кисню. Це дозволяє лише приблизно оцінити діапазон формульного складу сполуки, як TiC<sub>0,85</sub>O<sub>0,2</sub>–TiC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub>. Щодо кристалічної ґратки TiB<sub>2</sub> відзначимо, що зміни в ній подібно до TiN і ZrN відбуваються в широкому температурному інтервалі і можуть свідчити про реакції між компонентами шихти, зокрема з киснем, адсорбованим поверхнею порошоків [6]. З позицій термодинаміки в реакціях з газовою фазою високий тиск зсуває рівновагу вбік утворення конденсованих фаз. Тому в подальшому доцільно забезпечити спікання порошоків TiC, TiN, ZrN, TiB<sub>2</sub> з добавками до шихти компонентів, що зв'язують кисень, наприклад, з Al.

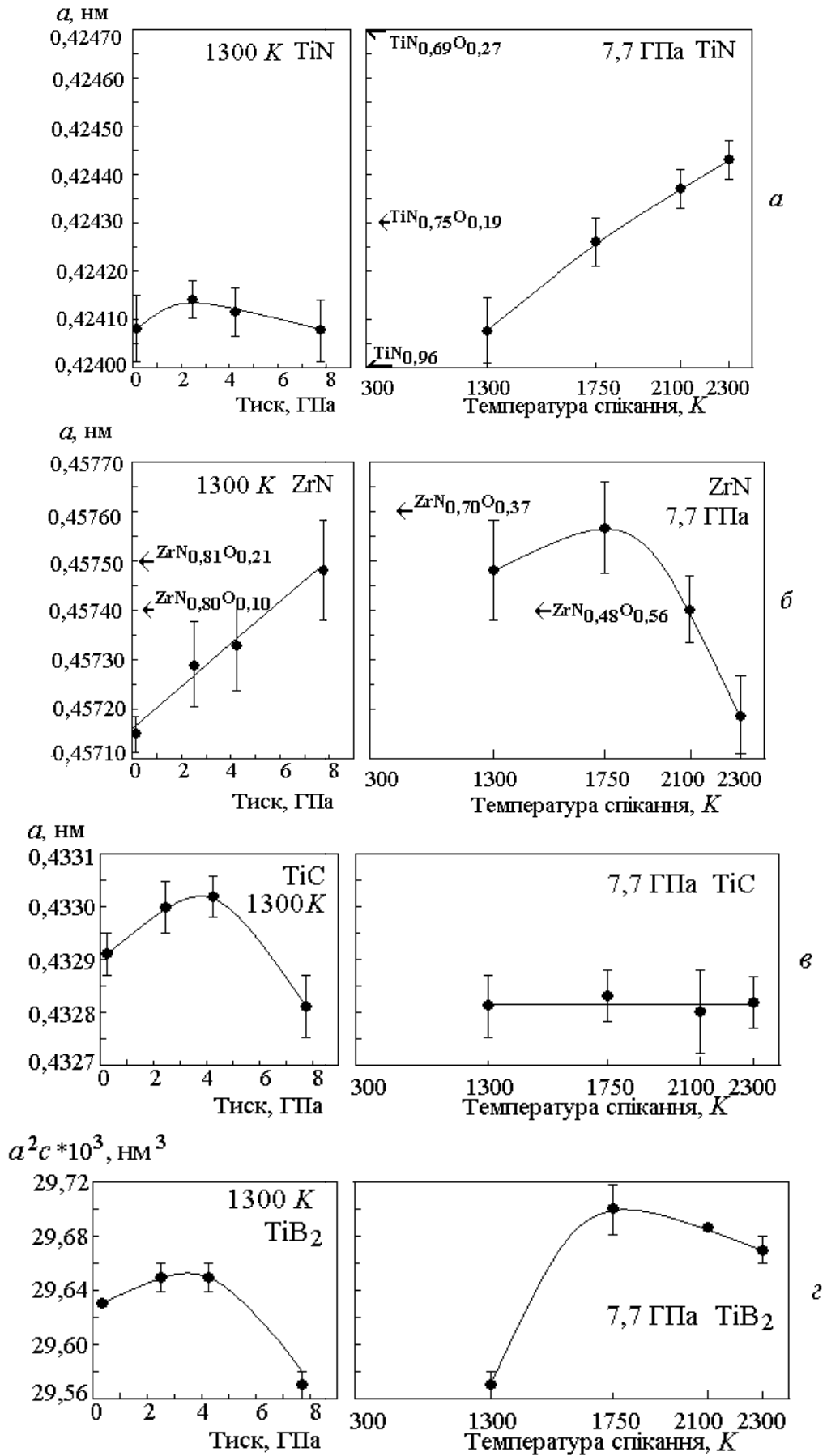


Рис. 2. Еволюція періоду кристалічних ґраток TiN (а), ZrN (б), TiC (в) і об'єму елементарної ячейки ( $V=0,866 a^2 c$ )  $\text{TiB}_2$  (г).

*Еволюція реальної структури.* Відомо [9], що в процесі формування контактів між частинками під час зростання тиску пластична деформація набуває переваги серед інших механізмів. Саме вона є основним механізмом спікання надтвердих матеріалів в АВТ [10]. При спіканні *cBN* внаслідок процесів дислокаційних перетворень за параметрів спікання  $p=7,7$  ГПа,  $T=2300$  К досягається деформаційне зміцнення структури зі зростанням щільності дислокацій і підвищенням твердості [11]. Еволюцію ОКР під час спікання тугоплавких сполук порівняно зі *cBN* [11, 12] показано на рис. 3. Для всіх сполук характерним є успадкування розміру ОКР вихідних порошків у полікристалах, яке спостерігали раніше під час спікання порошків *cBN*. Активація пластичної деформації тиском є характерною для всіх сполук, але вона більш істотна в твердих матеріалах (*cBN*, *TiC*, *TiB<sub>2</sub>*). Тому керування процесом ущільнення на ранніх етапах спікання для них стає більш доступним. За  $T>1300$  К дислокаційні механізми змінюються: пластична деформація поступається процесам відпалу дефектів.

У цих експериментах також виявилось, що еволюція ОКР у полікристалах *TiC* подібна до еволюції ОКР у *cBN* [11], тобто після відпалу дефектів за  $T=2100$  К подальше підвищення температури спікання (до  $2300$  К) веде до деформаційного зміцнення структури. В інших сполуках процес відпалу дефектів ішов поступово з підвищенням температури спікання і схильність до деформаційного зміцнення не спостерігалася.

*Властивості полікристалів.* У табл. 2 поруч із даними про густину і твердість експериментальних зразків залежно від  $p, T$ -параметрів їх спікання вказані значення мікротвердості ( $H_{\mu}$ ) кожної тугоплавкої сполуки (або інтервал таких значень в області гомогенності сполуки) за даними [13].

Найвищі значення щільності і твердості досягнуто спіканням порошку *TiB<sub>2</sub>*, причому ці характеристики вже стабілізуються за відносно невисокої температури спікання  $1750$  К. Твердість полікристалів *TiC*, отриманих за температур  $1750$ – $2300$  К, корелює з еволюцією реальної структури (див. рис. 3) і підтверджує висновок про перебудову дислокаційної структури та деформаційне зміцнення *TiC*.

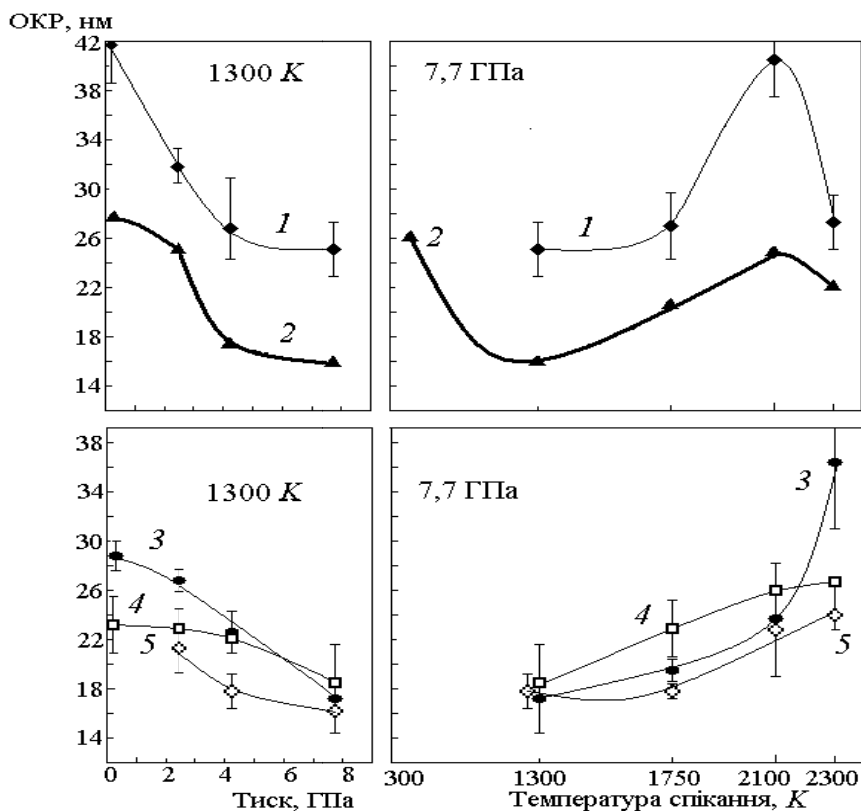


Рис. 3. Вплив температури спікання і тиску на еволюцію ОКР у полікристалах *TiC* (1), *cBN* (2), *TiB<sub>2</sub>* (3), *TiN* (4) і *ZrN* (5).

Таблица 2. Властивості експериментальних зразків тугоплавких сполук

$p$ , ГПа	2,5		4,2		7,7		
$T$ , К	1300	1300	1750	1300	1750	2100	2300
[13]	<b>TiB<sub>2</sub>, <math>H_{\mu}=33,7</math> ГПа</b>						
$\rho/\rho_{\tau}$ , %	88,1 ±0,7	93,7 ±0,9	98,2 ±0,2	95,3 ±0,2	98,3 ±0,4	98,5 ±0,4	98,6 ±0,1
$H_k$ , ГПа	7,5 ±0,7	11,8 ±0,4	18 ±1	12,5 ±0,6	20,1 ±0,9	21,1 ±0,6	21 ±2
[13]	<b>TiC, <math>H_{\mu}=31,7\div 27,5</math> ГПа</b>						
$\rho/\rho_{\tau}$ , %	91,5 ±1,7	96,0 ±0,7	98,0 ±0,2	96,1 ±0,4	97,5 ±0,7	98,0 ±0,6	98,4 ±0,2
$H_k$ , ГПа	12,7 ±0,6	13,1 ±0,1	14,3 ±0,8	14,5 ±2,3	17,5 ±0,3	14,9 ±1,8	18,3 ±2,5
[13]	<b>TiN, <math>H_{\mu}=20,5\div 16,7</math> ГПа</b>						
$\rho/\rho_{\tau}$ , %	91,4 ±1,3	95,2 ±0,9	96,9 ±0,4	96,4 ±1,3	97,1 ±0,1	96,9 ±1,3	97,5 ±0,1
$H_k$ , ГПа	8,4 ±1,8	10,8 ±0,4	12,3 ±0,2	13,0 ±0,8	14,0 ±0,3	12,5 ±0,4	12,7 ±0,6
[13]	<b>ZrN, <math>H_{\mu}=16,7\div 14,8</math> ГПа</b>						
$\rho/\rho_{\tau}$ , %	89,7 ±0,2	94,9 ±0,1	96,8 ±0,2	96,1 ±0,1	96,2 ±0,3	96,7 ±0,6	97,2 ±0,4
$H_k$ , ГПа	10,4 ±0,3	12,6 ±0,7	12,8 ±0,5	12,4 ±0,3	13,2 ±0,6	13,6 ±0,6	13,4 ±0,3

За літературними даними мікротвердість TiC і TiB<sub>2</sub> перевищує 30 ГПа, а твердість полікристалів у наших експериментах була значно нижчою. Це може бути результатом дифузії кисню в кристалічні ґратки сполук, зміни формульного складу сполуки і відповідно пружно-пластичних характеристик фаз. Такі процеси починаються в поверхневому шарі порошків та їх внесок зростає зі збільшенням величини поверхні вихідного порошку (див. табл. 1).

Серед досліджених тугоплавких сполук ZrN має найнижчу мікротвердість, але в отриманих нами зразках твердість за Кнупом наближається до мікротвердості фази більше, ніж в інших тугоплавких сполуках. Можливо, саме оксид ZrO<sub>2</sub> на поверхні частинок порошку ZrN відіграє роль так званої «самозв'язуючої» фази, тобто міжфазні границі підвищують міцність полікристалів, а реакційна взаємодія, як відомо, в багатьох випадках стає фактором інтенсифікації процесу спікання.

### Висновки

Дослідження фазового складу, реальної кристалічної структури і властивостей полікристалів тугоплавких сполук TiB<sub>2</sub>, TiC, TiN, ZrN, отриманих спіканням за високого тиску, показало, що процес спікання в АВТ супроводжується реакціями між компонентами шихти і адсорбованим киснем з утворенням твердих розчинів на базі кристалічних ґраток тугоплавких сполук, і це негативно впливає на твердість полікристалів. Факторами позитивного впливу на твердість деяких полікристалів є можливість деформаційного зміцнення структури TiC за високих  $p, T$ -параметрів спікання, а також реакція з утворенням оксиду ZrO<sub>2</sub>, що забезпечує міцність міжфазних границь в полікристалі ZrN.

### Література

- Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. научн. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 122–128.

2. Гарбуз Т. О., Беженар М. П., Божко С. А., Білявина Н. М. Спiкання при високому тиску порошкiв  $cBN$  з добавками  $TiB_2$  i  $Al$  та властивостi одержаних полiкрystaliв// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. – С. 271–277.
3. Криштова О. В., Беженар М. П., Божко С. А., Белявина Н. М. Структура та властивостi полiкрystaliв, одержаних при спiканнi порошкiв  $cBN$  з добавками  $ZrN$  i  $Al$  в умовах високого тиску // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. – С. 263–270.
4. Стасюк Л. Ф., Кислый П. С., Кузенкова М. А. и др. Исследование процесса формирования структуры карбида титана в условиях высоких давлений и температур// Физика и техника высоких давлений, 1983. – Вып. 11. – С. 13–15.
5. Новіков М. В., Беженар М. П., Божко С. А. Еволюція кристалічної структури сфалеритного нітриду бору при спiканнi композитiв  $BN-AlN$  i  $BN-TiC$  та її вплив на твердiсть // Доповiдi НАНУ. – 1997. – № 6. – С. 118–122.
6. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Исследование твердофазного взаимодействия при спекании сфалеритного нитрида бора с карбидом и нитридом титана в присутствии кислорода при высоком давлении // Сверхтв. материалы.– 1998.–№ 2.–С. 29–35.
7. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
8. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
9. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
10. Новиков Н. В., Кислый П. С., Шульженко А. А. Сверхтвердые поликристаллические материалы для режущего инструмента // VII Int. Pulvermetallurgische Tagung in DDR. В. 1. – Dresden, 1981. – S. 49–60.
11. Беженар Н. П., Шульженко А. А., Божко С. А., Белявина Н.Н., Маркив В. Я. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ // Сверхтв. материалы. –2002.–№ 4.– С. 24–34.
12. Беженар Н. П., Шульженко А. А., 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.
13. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

*Поступила 20.06.07.*