

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

И. А. Петруша<sup>1</sup>, д-р техн. наук; М. В. Никишина<sup>1</sup>; Г. С. Олейник<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук;  
А. С. Осипов<sup>1</sup>, Т. И. Смирнова<sup>1</sup>, кандидаты технических наук; Т. А. Сороченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

## ИНФИЛЬТРАЦИОННОЕ РАЗРЫХЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ СПЕКАНИИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Установлено, что инфильтрация в образец продуктов разложения пирофиллита из внешней среды при спекании  $cBN$  ( $p = 7-8$  ГПа;  $T = 2250$  °С) приводит к химической деструкции материала. Результаты электронномикроскопических исследований свидетельствуют о разрыхляющем действии перколятов – растравливании и диспергировании микроструктуры до наноразмерных элементов (5–25 нм) с образованием множественных несовершенных границ. При спекании  $cBN$  с добавкой  $Si_3N_4$  инфильтрационного разрыхления структуры не наблюдается. Предложен механизм действия добавки.

**Ключевые слова:** высокое давление, высокая температура, кубический нитрид бора, спекание, перколят, инфильтрация, химическая деструкция.

### Введение

Процессы формирования проницаемых пористых структур в сжимаемых порошках целесообразно изучать в целях адекватного понимания закономерностей инфильтрации (перколяции) жидких сред, часто наблюдаемой при баротермическом воздействии, в частности в процессах спекания кубического нитрида бора (КНБ,  $cBN$ ) [1; 2]. Влияние перколятов на процессы структурообразования и свойства спеченного продукта может быть как позитивным, так и негативным в зависимости от физической природы перколятов и степени их воздействия на матричный материал.

Ячейка высокого давления, состоящая из различных деталей и довольно сложной комбинации материалов, представляет собой гетерогенную перколяционную среду, включающую образец (порошок КНБ), который как специфическая емкость может частично или полностью заполняться перколятом под действием высокого давления (ВД). Открытые полости (тройные стыки), щелевидные поры и области несовершенных границ на основе межчастичных контактов в спекаемом порошковом образце образуют перколяционный кластер, объем которого ( $V_k$ ) непрерывно изменяется в процессе  $p, T$ -воздействия. В общем случае  $V_k = F(p, T, t, S_y, l)$ , т. е. является сложной функцией давления  $p$ , температуры  $T$ , времени  $t$ , удельной площади поверхности ( $S_y$ ) и характерного линейного размера  $l$  дисперсной системы.

Во многих случаях точно определить  $V_k$ , равно как и степень его заполнения жидкой или газообразной средой в результате инфильтрации под действием ВД, довольно трудно, поскольку остаточная пористость образца  $\Pi_0$  определяется не только суммарным объемом незаполненных, а также тупиковых («мертвых») зон перколяционного кластера, но и суммарным объемом изолированных пор (закрытая пористость).

В случае химической инактивности жидкой среды относительно КНБ объемное содержание перколята  $\alpha$  в образце можно рассчитать из результатов эксперимента по очевидной формуле

$$\alpha = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{d}{d_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где  $k$  – отношение конечной массы образца к исходной;  $d$ ,  $d_{\text{п}}$  – плотность соответственно образца и перколята.

При этом остаточная пористость образца

$$\Pi_0 = \frac{d}{d_{\text{м}}} \left( \frac{k-1}{k} \cdot \frac{d_{\text{п}} - d_{\text{м}}}{d_{\text{п}}} - 1 \right) + 1, \quad (2)$$

где  $d_{\text{м}}$  – плотность материала матрицы (КНБ).

Например, в результате инфильтрации расплава меди в сжатый под давлением 5 ГПа порошок КНБ с размером частиц 7–10 мкм получали композит  $c\text{BN-Cu}$  плотностью 3,89 г/см<sup>3</sup> [3]. Рассчитанные по (1), (2) значения  $\alpha$  и  $\Pi_0$  составили соответственно 8,5 и 1,55% (по объему). Учитывая данные [4; 5] можно видеть, что значение  $\Pi_0 = 1,55\%$  (по объему) близко к характерным значениям закрытой пористости поликристаллов КНБ, полученных спеканием микропорошков при высоких давлениях и температурах. Из этого следует, что  $\alpha$  соответствует перколяционному кластеру, объем которого полностью заполнен расплавом меди. Приведенный пример показывает, что при отсутствии адгезионной активности перколята и матрицы применение ВД позволяет реализовать перколяционный процесс, в результате которого возможно объединение «несовместимых» компонентов в композит, обладающий своеобразными физико-механическими и электрофизическими свойствами [3].

Химическую активность перколята относительно  $c\text{BN}$  обычно используют в технологиях получения режущих материалов керамического типа, в частности системы  $c\text{BN-Al}$  (киборит, амборит), а в случае алмаза – систем  $\text{C}_{\text{ал}}\text{-Co}$  (АТП) и  $\text{C}_{\text{ал}}\text{-Si}$  (ПСТА, АКТМ). Температура процессов получения указанных материалов, как правило, не превышают 2000 °С.

#### **Термобарический эксперимент и внешние признаки перколяции**

Возможность получения чистых материалов КНБ в температурном диапазоне 2000–2500 °С при давлении ~7,7 ГПа в аппаратах тороидального типа (АВДТ-20) с применением стандартных вариантов сборки ячеек ВД осложняется проявлением нежелательных инфильтрационных эффектов, обусловленных повышением перколяционной активности окружающей образец среды [2; 6]. Агрессивные жидкие среды (расплавы) образуются при конгруэнтном плавлении  $\text{CaCO}_3$  (основной компонент литографского камня для контейнера ВД) и инконгруэнтном плавлении пирофиллита  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (теплоизолирующие элементы ячейки ВД). Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что в зависимости от применяемых материалов и конкретных условий  $p, T$ -воздействия может преобладать инфильтрация расплава на основе  $\text{CaCO}_3$ , либо продуктов разложения пирофиллита. Взаимодействию перколятов с образцом предшествует их инфильтрация через инертный относительно  $\text{VN}$  слой графита (нагреватель, разделительные диски) [2, 6]. В экспериментах обычно используют нагреватели и диски из графита марки МГ плотностью  $d \approx 1,62$  г/см<sup>3</sup> (толщина изделий ~0,9 мм).

При давлении 7,7 ГПа эвтектическое плавление в системе  $\text{CaCO}_3\text{-C}$  (контакт литографского камня с графитовым нагревателем) наблюдается при температуре ~1600 °С, т. е. существенно ниже температуры конгруэнтного плавления кальцита (~1790 °С) [7; 8]. При изучении твердофазного превращения пиролитического графитоподобного  $\text{VN}$  в кубический ( $g\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ ) отмечалось, что просачивание эвтектики к образцу через нагреватель интенсифицируется с повышением температуры, однако при повышении давления этот процесс подавляется [9].

При относительно невысоком давлении ( $p = 7\text{--}8$  ГПа) растравливание поликристаллической структуры значительно активизируется при температуре более 2250 °С, необходимой для полного превращения  $g\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ . Снижение давления, вызванное

отрицательным объемным эффектом твердофазного превращения, еще более усугубляет ситуацию, вызывая направленную инфильтрацию расплавов из зон более высокого давления к образцу. Катастрофическими последствиями повышения перколяционной активности и химической активности компонентов в системе  $cBN$ -перколят ( $CaCO_3$ ) являются разрыхление структуры поликристаллов и их разрушение (рис. 1).

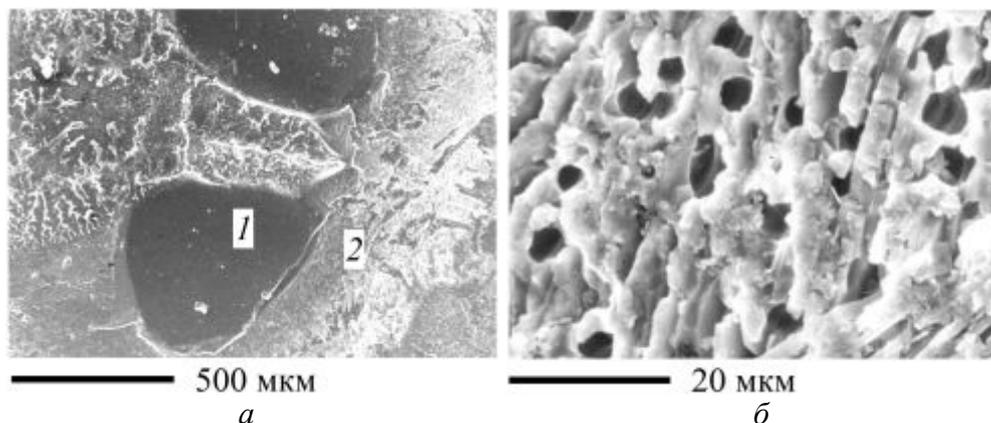


Рис. 1. Химическая деструкция поликристалла  $cBN$  при взаимодействии с перколятом (расплав  $CaCO_3$ ) в процессе твердофазного превращения пиролитического графитоподобного нитрида бора ( $T > 2000$  °С): а – зоны чистого  $cBN$  (1) и участки инфильтрации перколята (2), содержащие В, N, Ca, C и O; б – растравливание структуры при  $T = 2250$  °С (по данным микрорентгеноспектрального анализа содержание Ca в продуктах реакции достигает 20 % (по массе))

При спекании микропорошков КНБ в стандартных технологических ячейках ВД при температуре более 2000 °С наблюдается повышенная перколяционная активность продуктов разложения пирофиллита [9; 10]. Алюмосиликатный расплав образуется в «горячей» зоне контактирующей с графитом теплоизолирующей вставки. О плавлении, в частности, свидетельствует тонкий переходной слой пирофиллита столбчатой структуры, возникающей при кристаллизации охлаждаемого расплава в условиях  $T$ -градиента. Причем, как и в случае с кальцитом, в закристаллизовавшемся расплаве часто выделяется пластинчатый графит, что свидетельствует о растворении углерода в расплаве  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . Из этого следует, что не исключен эвтектический характер плавления пирофиллита в контакте с графитом при существенно более низкой температуре, нежели температура инконгруэнтного плавления  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ .

На начальных стадиях перколят взаимодействует с образцом в контактных зонах, локализованных вдоль его кромок. Расплав проникает к кромкам по перколяционным каналам вдоль внутренней поверхности нагревателя, где из-за отсутствия герметичности соединения деталей ячейки наиболее вероятно протекание  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  под действием ВД. О характере и глубине проникновения расплава в объем перколяционного кластера образца можно судить по цветовым инфильтрационным контурам, которые особенно отчетливо визуализируют процесс протекания при использовании белых (кремовых) исходных микропорошков КНБ (рис. 2, а) [2].

В отличие от перколята на основе кальцита инфильтрация  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  не приводит к катастрофическому разрушению образцов, тем не менее, его наличие в структуре крайне негативно влияет на физико-механические свойства спеченного материала КНБ [2; 6]. При безударном точении стали ШХ15 (62 HRC) скорость изнашивания инструмента (режущая вставка  $RNMN$  070300F, ISO) в зонах инфильтрации на 30–50% превышает скорость изнашивания инструмента на участках образца, где инфильтрации перколята не наблюдалось.

Действенный способ блокирования инфильтрации перколятов из внешней среды в спекаемый образец состоит во введении в исходный порошок  $c\text{BN}$  небольшого количества превентивных добавок. Так, после спекания КНБ КМ 10/7 с добавкой 3 % (по массе) высокодисперсного  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  (1–1,5 мкм) в полученных образцах инфильтрационных контуров не наблюдается, хотя процесс осуществляют в идентичных условиях термобарического воздействия:  $p = 7\text{--}8$  ГПа;  $T = 2250$  °С;  $t = 60$  с (рис. 2, б). В результате формируется высокоплотная структура композита на основе  $c\text{BN}$  с включениями  $\beta$ -фазы нитрида кремния, поскольку исходный тригональный  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  в процессе спекания превращается в гексагональный  $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ , о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа.

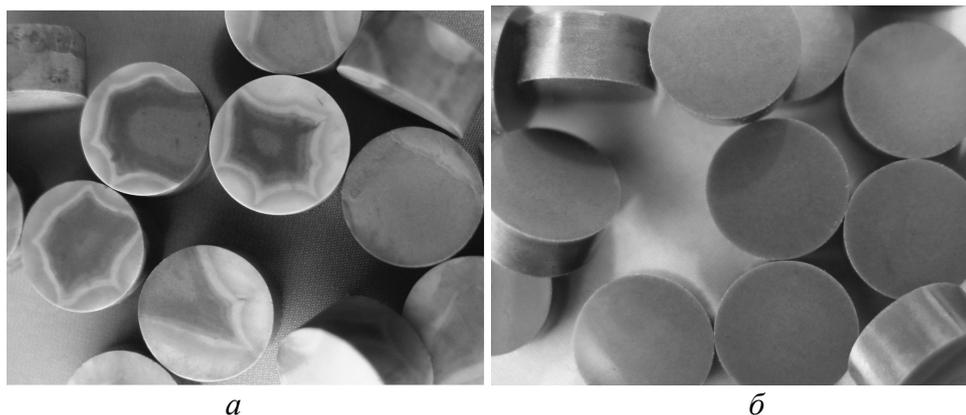


Рис. 2. Внешний вид спеченных при  $p = 7\text{--}8$  ГПа и  $T \sim 2250$  °С образцов КНБ (диаметром 7 мм) после механической обработки: а – спекание без добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (видны цветные инфильтрационные контуры проникновения перколята на основе  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ); б – спекание с добавкой 3 % (по массе)  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Структурные особенности образцов КНБ (группа I) с инфильтрационными зонами, заполненными перколятом на основе продуктов разложения  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , а также образцов композита  $c\text{BN}\text{--}\beta\text{Si}_3\text{N}_4$  (группа II), исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (по тонким фольгам) в сочетании с микродифракцией. Кроме того, произвели денсиметрические измерения на больших объемах статистических выборок образцов этих двух групп.

#### Результаты и обсуждение

*Структура образцов группы I.* Для инфильтрационной зоны образцов характерны области I с элементами округлой формы, окаймленными тонкими границами (рис. 3, а). В таких элементах часто выявляется регулярная высокодисперсная субструктура типа эвтектической.

Участки I сочетаются с зернами 2 сдвойникового  $c\text{BN}$  по непараллельным плоскостям (111). В прослойках двойников содержатся группы дислокаций. Основной диапазон размеров зерен – 0,5–1,5 мкм, но встречаются и более крупные зерна – 3–5 мкм. Указанные области гетерогенного строения отличаются количественной долей составляющих. Имеются области с содержанием участков I до 20 %, а также области, где их содержание не превышает 5% (по объему).

Проанализировав темнопольные изображения в рефлексе микроэлектроннограммы (МЭГ) от области I, приходим к выводу, что она имеет нанодисперсное строение с элементами структуры размером 5–25 нм. Межплоскостные расстояния нанодисперсной составляющей близки к характерным для  $c\text{BN}$ , поскольку рефлекс, в котором получено их темнопольное изображение, принадлежит  $c\text{BN}$ . Отражения этой составляющей имеют вид сплошного кольца. На МЭГ также наблюдается широкое гало, соответствующее диапазону значений межплоскостного расстояния 0,340–0,342 нм (по нескольким МЭГ), что может свидетельствовать о наличии сильно разупорядоченного графитоподобного BN.

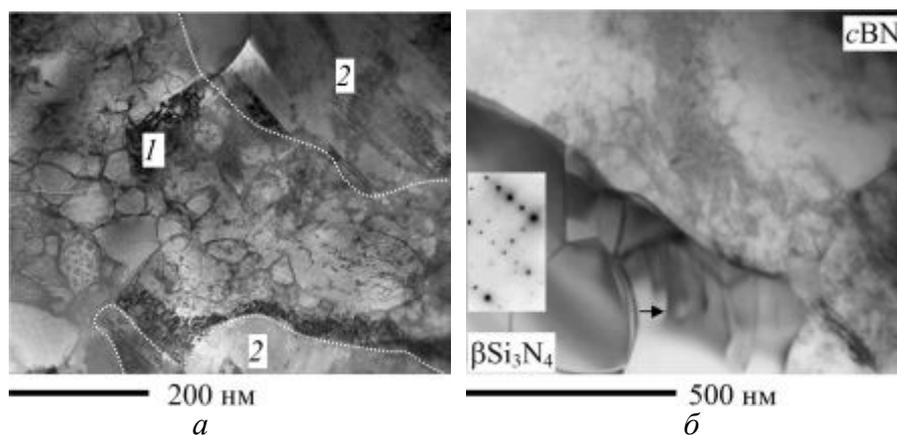


Рис. 3. Микроструктура образцов КНБ: а – инфильтрационное разрыхление структуры в области перколяционного кластера (1) между деформированными зернами cBN (2) при спекании без добавки  $Si_3N_4$ ; б – формирование микроструктуры двухфазных областей при спекании с добавкой  $Si_3N_4$  (зерна cBN содержат дислокационные скопления; микроэлектронограмма бездефектного зерна  $Si_3N_4$ ; стрелкой показаны группы дислокаций в зерне  $Si_3N_4$ )

Кроме того, на многих МЭГ имеется гало, которое относится к структуре с межплоскостным расстоянием  $\approx 0,374$  нм, при этом на нем выделяются также отдельные точечные отражения. Очевидно, это гало обусловлено присутствием в области 1 образца перколята на основе продуктов разложения  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . Согласно результатам общего поэлементного рентгеноспектрального микроанализа в образце содержатся O, Al, Si, а также Ca и Mg. Содержание этих примесей в разных участках образца изменяется от единиц до сотых процентов (по массе), что согласуется с данными, приведенными в [2].

*Структура образцов группы II.* Для структуры композита cBN- $\beta Si_3N_4$  характерны хорошо сформировавшиеся границы между зернами cBN и  $\beta Si_3N_4$ , о чем свидетельствует полосчатый контраст на их электронно-микроскопических изображениях. Зерна cBN сильно деформированы судя по высокой плотности тонких множественных двойников одной или двух систем в сочетании с высокоплотными скоплениями полных дислокаций (рис. 3, б). Также в зернах наблюдается множество разориентированных областей (фрагментов) без сформированных между ними границ раздела. Значительная фрагментация зерен обусловлена наличием двойниковых границ и границ разориентации, что связано с изгибами решетки, вызванными неоднородностью распределения дислокаций по объему. В зернах  $\beta Si_3N_4$  только в единичных случаях выявляются отдельные дислокации, их группы, а также сетки (рис. 3, б).

Особенность межфазных границ состоит в том, что они округлой формы, в то время как для исходных частиц cBN характерна полиэдричность при развитом ступенчатом микрорельефе. Эта морфологическая особенность межфазной границы сопряжения свидетельствует о взаимодействии cBN и  $\beta Si_3N_4$ . Однако продукты взаимодействия в виде новых фаз не фиксируются в образцах. Это указывает на то, что формирование межфазных границ контролируется образованием твердых растворов в системе cBN- $\beta Si_3N_4$ .

Учитывая различия атомных радиусов бора ( $r_B = 0,098$  нм) и кремния ( $r_{Si} = 0,132$  нм), а также принцип Ле-Шателье, можно предположить, что наиболее вероятно образование раствора на базе решетки  $\beta Si_3N_4$  путем замены бором части атомов N и (или) Si с возникновением вакансий в решетке cBN. В качестве косвенного подтверждения формирования твердого раствора можно привести результаты анализа темнопольных изображений контактирующих фаз, которые показывают, что между зернами cBN и  $\beta Si_3N_4$  часто наблюдаются границы сопряжения, выявляющиеся в отражениях обеих фаз.

Частицы исходных порошков, как известно, содержат адсорбированный на поверхности или растворенный в приповерхностных слоях кислород. По данным электронной спектроскопии поверхность *c*BN включает также углерод, содержание которого сопоставимо с содержанием В и N [11]. В этой связи вполне вероятно, что состав твердого раствора более сложный и образуется совокупностью элементов Si, B, C, N и O. В целом межфазные границы сплошные. На поверхности зерен *c*BN отсутствует микроступенчатость, характерная для исходных частиц, а макроступени существенно сглажены, что является признаком существования массопереноса при растворении бора в  $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ .

*Инфильтрационное разрыхление структуры.* Как отмечалось, инфильтрация  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  в спекаемый КНБ не приводит катастрофическому разрушению образцов, как в случае с кальцитом (изменения на макроуровне), однако наличие перколята в структуре приводит к существенному разупрочнению спеченного материала [2; 6].

Результаты электронномикроскопических исследований с очевидностью указывают на разрыхляющее действие перколята, которое заключается в химической деструкции материала на микроуровне – растравливании, диспергировании структуры до наноразмерных элементов (5–25 нм), образование множественных внутренних несовершенных границ. Таким образом, при температуре более 2000 °С консолидация дисперсной системы при спекании КНБ (усадка) затруднена из-за усиления перколяционной и химической активности продуктов разложения  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , что в целом позволяет говорить об эффекте инфильтрационного разрыхления структуры спекаемого материала.

В результате денсиметрических исследований образцов, полученных при одинаковой температуре (2250 °С) термобарического воздействия, выявили, что плотность образцов группы I более низкая по сравнению с плотностью образцов группы II (рис. 4, а). Использование добавки  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  в шихте для спекания КНБ (3% (по массе)) позволяет получать композит без признаков инфильтрационного разрыхления структуры (см. рис. 2, б, рис. 3, б). При этом плотность материала в среднем достигает 99,7% расчетного значения для данного конкретного соотношения компонентов в композите (3,482 г/см<sup>3</sup>).

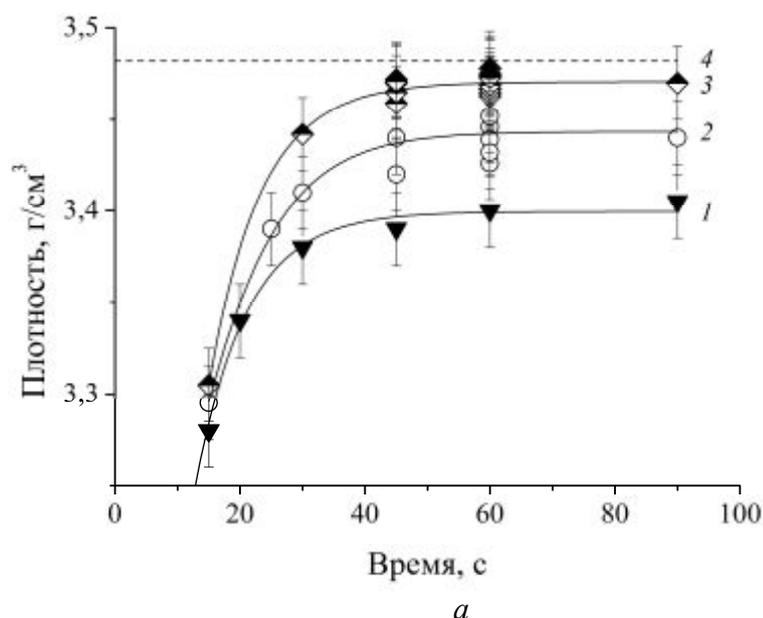


Рис. 4. Кинетика спекания КНБ (а) и внешний вид композита *c*BN- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (режущие пластины RNMN 090300Т) (б): 1 – спекание при  $T = 2000$  °С; 2, 3 – спекание при  $T = 2250$  °С соответственно без добавки и с добавкой 3 % (по массе)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 4 – расчетная плотность для беспористого композита *c*BN- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3 % (по массе))

Сменные режущие пластины из композита  $cBN-\beta Si_3N_4$  различных типоразмеров, например RNMN 070300; 090300T (см. рис. 4, б) и 120400 стабильно работают при обработке чугунов и закаленных сталей. При этом наблюдается классическая ленточка износа режущей кромки без выкрашиваний и сколов. Композиты повышенной плотности ( $>3,43 \text{ г/см}^3$ ) рекомендуются также для обработки твердых сплавов группы WC-Co ( $>15\%$ ).

*Механизм действия добавки  $\alpha Si_3N_4$ .* Объемы перколяционных кластеров в материалах ячейки ВД и образце, содержащие изначально только воздух, в процессе термобарического воздействия до момента появления жидких перколятов заполняются термодесорбированными газами и газообразными продуктами диссоциации химических соединений (например,  $CO_2$  из кальцита, пары воды из пиррофиллита). Тепломассоперенос газов по инфильтрационным каналам возникает вследствие наличия градиентов температуры в ячейке ВД. Очевидно, реализуется не только ламинарный, но и более медленный эффузионный массоперенос в зависимости от соотношения поперечных размеров каналов и длины свободного пробега молекул в газах.

Превентивный характер действия  $Si_3N_4$  обусловлен относительно низкой термической устойчивостью соединения [12]. При атмосферном давлении и температуре более  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$   $\alpha Si_3N_4$  превращается в  $\beta Si_3N_4$ , а при температуре более  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  начинается разложение нитрида с образованием жидкого кремния и газообразного  $N_2$ . При давлении  $7,7 \text{ ГПа}$  для порошка КНБ КМ 10/7  $V_k \sim 23 \%$ , но с повышением температуры объем перколяционного кластера уменьшается до нескольких процентов (при  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [1, 6].

При более высокой температуре включения  $Si_3N_4$  начинают «газить», хотя степень диссоциации нитрида даже при температуре спекания  $2250 \text{ }^\circ\text{C}$  незначительна, так как его объемное содержание в исходной шихте ( $\sim 3,3\%$ ) сопоставимо с объемом перколяционного кластера. Газообразный азот заполняет не только перколяционный кластер образца, но и каналы инфильтрации в окружающей его среде. Вероятность проникновения агрессивных расплавов в объем образца снижается с повышением температуры, поскольку вклад парциального давления азота в общий температурный прирост давления газов в каналах значительно увеличивается. В целом этот процесс можно трактовать как образование газовых пробок, препятствующих проникновению жидких перколятов в образец. Таким образом, механизм превентивного действия добавки  $Si_3N_4$  по сути сводится к реализации известного принципа «клин клином».

Предполагается также, что нитрид кремния в виде дисперсных включений, образуя непрерывно действующие источники газового перколята, оказывает рафинирующее действие, поскольку выделяющийся при диссоциации азот может вытеснять за пределы образца газовую среду, содержащую такие вредные примеси, как  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Процесс спекания в дальнейшем протекает в присутствии азота, как это имеет место в обычных технологиях спекания нитридных керамик. Появляющийся при диссоциации в незначительных количествах жидкий кремний может участвовать в образовании твердых растворов, а также образовывать со свободным азотом вторичный  $\beta Si_3N_4$  при охлаждении системы. В результате благоприятного влияния всех факторов формируется высокоплотная структура композита  $cBN-Si_3N_4$ , с пористостью  $0,3-0,5\%$  (см. рис. 4, б).

Наконец, отметим еще одну важную особенность композитов  $cBN-Si_3N_4$  – потенциальную способность поглощать и рассеивать энергию термомеханического воздействия, что обуславливается значительным различием упругих модулей компонентов [13]. Главный механизм повышения прочности подобных гетеромодульных материалов заключается в отклонении траекторий магистральных трещин, их разветвлении в неоднородном поле упругих напряжений вблизи частиц другой фазы и как следствие диссипации энергии. Применительно к композиту  $cBN-Si_3N_4$  этот аспект исследований рассмотрен в [14–15].

## Выводы

1. Спекание порошков КНБ в температурном диапазоне 2000–2500 °С при ~7,7 ГПа в стандартных ячейках аппарата высокого давления типа тороид сопровождается проникновением в образец инконгруэнтно плавящегося пирофиллита  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (теплоизолирующие детали контейнера), что приводит инфильтрационному разрыхлению поликристаллической структуры спеченного материала.

2. Введение в исходный порошок cBN небольшого количества превентивной добавки в виде высокодисперсного  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  (1–1,5 мкм) позволяет в результате выделения в объем перколяционного кластера газообразного азота (частичное разложение нитрида кремния в процессе спекания) предотвратить инфильтрацию пирофиллита в структуру в образца. При этом плотность спеченного материала возрастает до 3,45–3,48 г/см<sup>3</sup>.

*Встановлено, що інфільтрація у зразок продуктів розкладання пірофіліту із зовнішнього середовища при спіканні cBN ( $p = 7\text{--}8$  ГПа;  $T = 2250$  °С) призводить до хімічної деструкції матеріалу. Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать про розрихлювальну дію перколяторів – розтравлювання і диспергування мікроструктури до нанорозмірних елементів (5–25 нм) з утворенням численних недосконалих границь. При спіканні cBN з добавкою  $\text{Si}_3\text{N}_4$  інфільтраційного розрихлювання структури не спостерігається. Запропоновано механізм дії добавки.*

**Ключові слова:** високий тиск, висока температура, кубічний нітрид бору, спікання, перколят, інфільтрація, хімічна деструкція.

*An infiltration into the sample of the pyrophyllite decomposition products from external medium during cBN sintering ( $p = 7\text{--}8$  GPa;  $T = 2250$  °C) leads to chemical degradation of the material. An electron microscopy studies indicate on disintegration effect of the percolaters – etching and dispersion of the microstructure to the nanoscale components (5–25 nm) with the formation of multiple imperfect boundaries. At cBN sintering with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  additives an infiltration disintegration of the structure is not observed. The additives action mechanism is proposed.*

**Key words:** high pressure and temperature, cubic boron nitride, sintering, percolation, infiltration, chemical degradation.

## Литература

1. Никишина М. В., Петруша И. А. Холодное уплотнение микропорошков кубического нитрида бора без применения пластификаторов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 212–217.
2. Инфильтрационные явления в условиях высокого давления при спекании кубического нитрида бора / И. А. Петруша, М. В. Никишина, И. А. Боримский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12 – С. 265–270.
3. Никишина М. В., Петруша И. А., Клинич П., Романко Л. А. // Получение композита cBN-Cu методом инфильтрации металлического расплава под действием высокого давления // Материаловедение тугоплавких соединений: Тр. 2-й междунар. Самсоновской конф., г. Киев, 18–20 мая, 2010 г. – К.: ИПМ НАН Украины, 2010. – С. 72.
4. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
5. Беженарь Н. П., Андреев О. Н., Товстоган В. М. Влияние условий спекания на некоторые характеристики поликристаллов кубического нитрида бора //

- Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора. – К.: ИСМ АН УССР, 1990. – С. 35–47.
6. Дослідження фізичних і фізико-хімічних закономірностей інфільтрації розплавів в нано- (матричні) і капілярно-пористі (дисперсні) матеріали BN під дією високого тиску // Звіт про НДР за темою № 1.6.7.0128 III-73-08, номер держреєстрації 0107U010336. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2010. – 175 с.
  7. Phase relations of  $\text{CaCO}_3$  at high pressure and high temperature / K. Suito, J. Namba, T. Horikawa et al. // *American Mineralogist*. – 2001. – V. 86. – P. 997–1002.
  8. Давыдов В. А., Ревин О. Г., Слесарев В. Н. Диффузия компонентов литографского камня в графит при высоких давлениях и температурах // *Сверхтв. матер.* – 1982. – № 3. – С. 3–7.
  9. Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів / М. В. Нікішина, Н. М. Білявина, Т. П. Барсукова та ін. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 299–304.
  10. Ter Heege J. H., Renner J. *In situ* impedance spectroscopy on pyrophyllite and  $\text{CaCO}_3$  at high pressure and temperature: phase transformations and kinetics of atomistic transport // *Phys. Chem. Minerals*. – 2007. – V. 34. – P. 445–465.
  11. Зависимость физических свойств кристаллов нитрида бора от их размеров / Г. П. Богатырева, Е. Р. Зусманов, Н. В. Котова и др. // *Журн. техн. физики*. – 1997. – Т. 67, № 6. – С. 36–40.
  12. Крыль Я. А. Высокотемпературное газостатическое уплотнение нитрида кремния. – К.: Наук. думка, 1993. – 143 с.
  13. Hasselman D. P. H., Becher P. F., Mazdidasni K. S. Analysis of the resistance of high-E, low-E brittle composites to failure by thermal shock // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 1980. – 11, Is 3. – P. 82–92.
  14. High-E / Low-E CBN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite for Heavy Interrupted Cutting / I. A. Petrusha, A. S. Osipov, T. I. Smirnova et al. // *Proc. of the 4<sup>th</sup> Intern. Swedish Production Symp. “SPS11”, 3<sup>rd</sup>–5<sup>th</sup> of May 2011, Lund. – Sweden: published by the Swedish Production Academy, ed. by Jan-Eric Ståhl, May 2011. – P. 161–168.*
  15. Остаточные напряжения в режущем композите cBN- $\text{Si}_3\text{N}_4$  и показатели его работоспособности при прерывистом точении закаленных сталей / И. А. Петруша, В. Н. Ткач, А. С. Осипов и др.; Отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко // *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр.* – ИСМ им. В.Н. Бакуля. – К.: НАН Украины, 2011. – С. 129–138, (Сер. «Материаловедение»).

Поступила 05.06.12