

- А., Білявина Н. М. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр.– К.: ИСМ НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 263–270.
4. Спекание при высоких давлениях порошков сВN с добавками тугоплавких соединений / Беженар Н.П., Божко С.А., Гарбуз Т.А. и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – т. 17. – № 2. – С. 86–95.
 5. Марків В.Я., Білявина Н.М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. другої Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали». – Львів, 1997. – С. 260–261.
 6. Дибориды титану/алюмінію в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі сВN–TiC–Al / Беженар М.П., Божко С.А., Гарбуз Т.А. та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5. – С. 40–50.
 7. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. - М.: Металлургия, 1991. – 368 с.
 8. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: справоч. изд. – М.: Металлургия, 1990. – 320 с.
 9. Спікання при високому тиску порошків тугоплавких сполук титану і цирконію / Коновал С.М., Гарбуз Т.О., Кріштова О.В. та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 202-208.
 10. Беженар Н.П. Получение, структура и свойства поликристаллических и композиционных материалов на основе кубического нитрида бора // Сверхтвердые материалы: Моногр.: В 6 т. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов. – К.: «АЛКОН», 2003.- С. 234–258.
 11. Свойства элементов: В 2 ч. Ч. 1: Физические свойства: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

Надійшла 01.06.09

УДК 669.018.95:621.762.5

А. Н. Соколов, канд. техн. наук

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

СПЕКАНИЕ ВЫСОКОБОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

It is shown, that by a sintering at high pressure and temperature is possible to matrix reinforced by rod inclusions of additives. The high pressure and temperature allow to intensify sintering process.

Введение

Спекание при высоких давлениях позволяет получать плотные керамические материалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов с высоким уровнем их физико-механических свойств [1].

Особый интерес представляют соединения бора (субоксиды, сложные бориды, сложные твердые растворы магния, алюминия, кремния и кислорода в икосаэдрических кристал-

лах бора). Подробный обзор высокотвердых и сверхтвердых материалов на их основе приведен в [2, 3]. Интерес к таким соединениям обуславливается, прежде всего, возможностью широкого варьирования типом химической связи в сложных соединениях бора с другими элементами при изменении их состава, что, соответственно, открывает широкие возможности изменения их структурных (создание гетероструктур), физических, химических свойств и получение на этой основе материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

Для высокобористых соединений характерна сложность и разнообразие кристаллического строения: число атомов в элементарной ячейке у них изменяется от 12 до 1600. Одновременно с ростом числа атомов в элементарной ячейке усложняется ее внутреннее строение: появляются группы атомов с разными координационными числами, реализуется набор расстояний между соседними атомами бора и т.д.

Все богатые бором соединения, имеющие объемный модуль сжатия порядка 200 ГПа, фактически построены из икосаэдров B_{12} (рис. 1), как в чистом боре. Это обуславливает прочные ковалентные связи и, как следствие, твердость порядка 29–30 ГПа, т.е. она того же порядка как и у чистого бора.

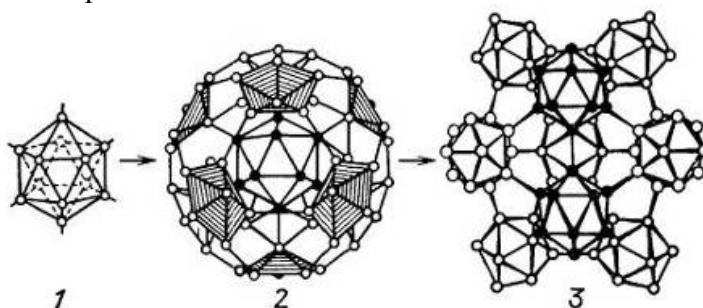


Рис. 1. Схемы структурных единиц: 1 – икосаэдр B_{12} ; 1 – $B_{12}(B_6)_{12}$; 1 – $B_{12}(B_{12})_{12}$ [4].

Как отмечается в [5], особенностью таких кристаллов на основе бора является «рыхлость» их структуры, т. е. наличие неэквивалентных в кристаллографическом отношении пустот. Например, пространственное заполнение решетки β -ромбоэдрического бора составляет 36 %. Некоторые из этих пустот достаточно велики для размещения в них атомов, значительно превышающих размер атомов бора. Поэтому взаимодействие бора с металлами приводит к образованию своеобразных фаз внедрения, которые можно разделить на три группы: соединения – структурные аналоги модификаций бора, соединения с новыми структурами, а также легированный бор и его соединения. В частности, соединение AlB_{12} относится к первой группе, а соединение $AlMgB_{14}$ – ко второй группе. Расчеты электронной структуры этого соединения [6], показали, что при определенном расположении атомов металлов реализуется сверхтвердый материал. Экспериментально впервые методом горячего прессования спеканием из элементов сверхтвердый материал из $AlMgB_{14}$ был получен в «Ames Laboratory» (США) [7], а с использованием техники высоких давлений и спеканием высокобористых соединений магния и алюминия – в ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины [8]. Применение техники высоких давлений позволило существенно упростить технологии подготовки исходной шихты и изготовления материала, в несколько раз интенсифицировать процесс.

На основе обобщения накопленных экспериментальных данных по взаимосвязи структуры и свойств материалов, полученных в разных условиях, в том числе в условиях высоких давлений и температур в [9] была предложена концепция, позволяющая определять перспективные направления создания новых сверхтвердых материалов инструментального назначения с уникальным сочетанием физико-механических свойств. Экспериментальным результатом, предложенной концепции стало получение с использованием техники высоких давлений нового сверхтвердого материала на основе $AlB_{40}C_4$ [10].

Анализ литературы и полученных нами экспериментальных данных показывают, что эффективными путями создания плотной, однородной, мелкозернистой структуры поликристаллов, обеспечивающей высокий уровень физико-механических свойств, является использование прогрессивных методов предварительного формирования и активирования исходных материалов в сочетании с проведением процесса спекания при максимально возможных давлениях.

Необходимость использования высоких давлений обуславливается, в первую очередь, тем, что формирование сверхтвердых поликристаллов и композитов осуществляется при спекании порошков материалов с высокой долей ковалентных связей, а наиболее эффективным в этом случае методом консолидации материала является применение техники высоких давлений.

В [11] было показано, что использование направленной кристаллизации эвтектических сплавов на основе карбида бора с добавками переходных металлов IV–VI групп позволяет получать композиционные сверхтвердые материалы с керамической матрицей, армированной равномерно распределенными керамическими дискретными волокнами. Поэтому цель настоящей работы – изучить особенности получения композиционных сверхтвердых материалов (СТМ) в системах B_4C-TiB_2 , B_4C-TiB_2-B , $AlB_{12}-MgB_2$, $AlB_{12}-MgB_2-B_4C-TiB_2$ в области давлений 6–8 ГПа и температур 1500–2000 К при продолжительности спекания 20–120 с.

Методика эксперимента

Смешивание исходных компонентов проводили в соответствии с разработанной технологической схемой [12].

Спекание при высоких давлениях проводили с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа «тороид» с диаметром центрального углубления 13 мм, который обеспечивает спекание при давлениях до 8,0 ГПа.

Рентгеновские исследования по определению фазового состава продукта синтеза выполнили на дифрактометре ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении.

Элементный анализ продукта синтеза выполнили с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP фирмы «ZEISS».

Твердость определяли с помощью микротвердомера ПМТ с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса.

Результаты

При исследовании спекания в системе TiB_2-B_4C был выбран следующий состав шихты: B_4C – 70 % (по массе); TiB_2 –30 % (по массе). В [11] было показано что TiB_2 и B_4C при таком соотношении компонентов образуют эвтектику с температурой плавления 2170 К (рис. 3.20).

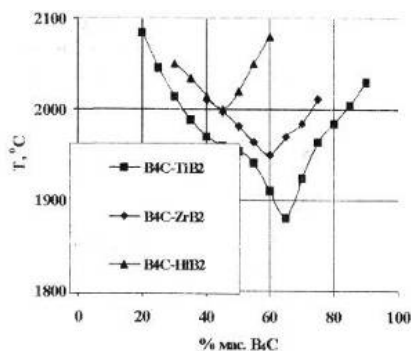


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры плавления прессовок $Me^{IV}B_2-B_4C$ [11].

Эксперименты по спеканию в системе TiB_2-B_4C шихты, отвечающей эвтектическому составу, проводили в АВД типа «тороид» с диаметром центрального углубления 13 мм. Па-

раметры спекания составляли: давление 7,7 ГПа, температура 1900–2200 К, продолжительность спекания 20–60 с.

При проведении металлографического анализа полученных образцов установлено, что на всех образцах в виде отдельных участков наблюдается эвтектическая структура, которая представляет собой матрицу из карбида бора и дендритные волокна диборида титана. Визуально эти области выглядят как светло-серая со светлым фаза. Кроме того наблюдаются области темного цвета, которые состоят из мелкодисперсных зерен. Определение микротвердости этих участков дали такие результаты. Для областей эвтектического сплава значения микротвердости по Виккерсу при нагрузке на индентор 2 Н составляет 42,0–52,0 ГПа, а трещиностойкость 4,1–4,4 МПа·м^{1/2}. Соответственно для темной области были полученные такие значения: микротвердость 21,6–23,7 ГПа, трещиностойкость 3,1 МПа·м^{1/2}.

Ниже приведены рентгеновская дифрактограмма полученного образца (рис. 3) и его изображение во вторичных электронах и рентгеновском характеристическом излучении (рис. 4).

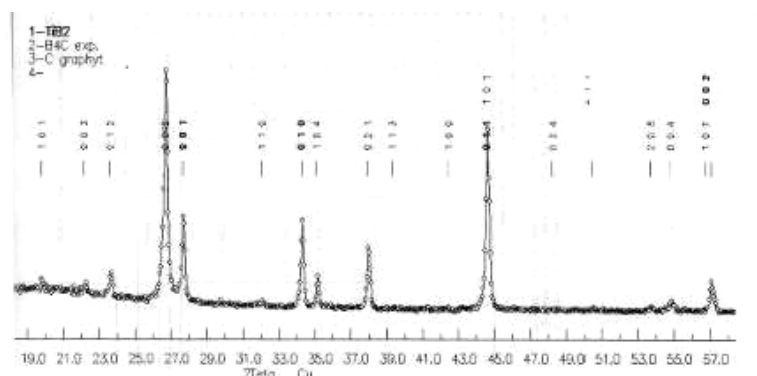


Рисунок 3. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы образца, полученного в системе TiB_2-B_4C .

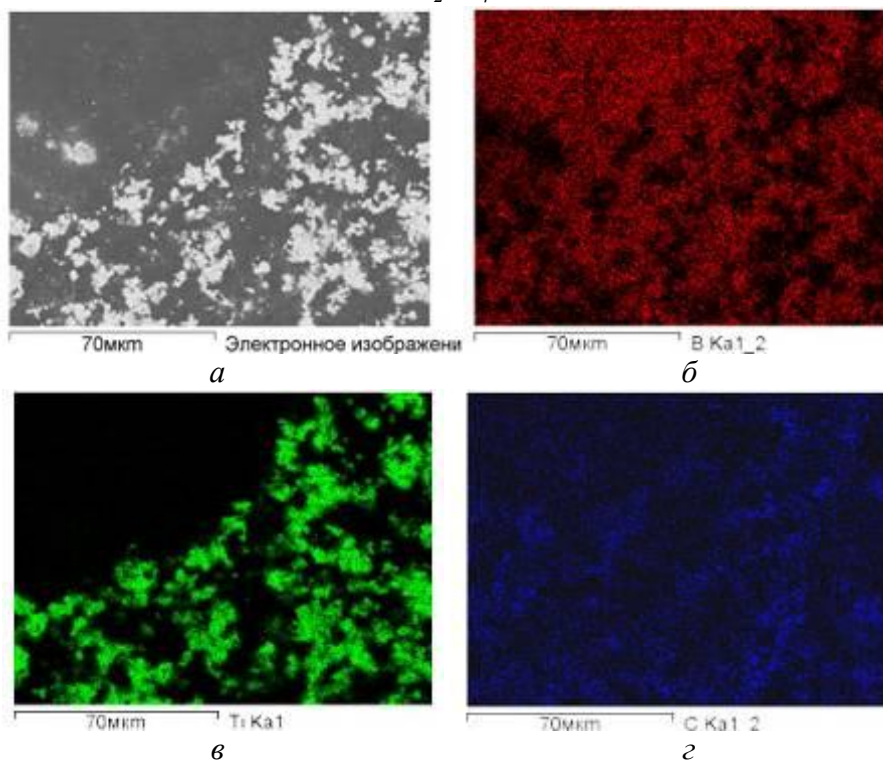


Рис. 4. Изображение образца, полученного в системе TiB_2-B_4C , во вторичных электронах (а) и в характеристическом рентгеновском излучении: б – В К α ; в – Ti К α ; г – С К α

Таким образом, исследование спекания в системе V_4C-TiB_2 показало возможность получения в условиях высоких давлений и температур эвтектических сплавов, т. е. мы получаем композиционный материал, один компонент (V_4C) которого равномерно распределен по объему и является матрицей, а второй компонент (TiB_2) прерывистый, разделенный в объеме композиционного материала, играет роль армирующей составляющей (см. рис. 4). Полученные данные по физико-механическим свойствам хорошо согласуются с данными других исследователей, но при этом следует отметить, что использование техники высоких давлений позволило получать материал с более высокими значениями трещиностойкости.

Исследование фазообразования в условиях высоких давлений и температур в системе $AlB_{12}-MgB_2-TiB_2-V_4C$ также проводили в АД типа «тороид» с диаметром центрального углубления 13 мм. Параметры спекания составляли: давление 7,7 ГПа, температура 1900–2200 К, продолжительность спекания 20–60 с.

Металлографический анализ шлифов указывает на многофазность полученных образцов. Образцы состоят из светло-серой и светлой областей с микротвердостью по Виккерсу при нагрузке на индентор 2 Н составляет 45,0–50,0 ГПа. Можно предположить, что эта фаза отвечает $AlMgB_{14}$. Кроме того в образцах присутствуют темные области с микротвердостью 21,5–24,0 ГПа. Эти области, возможно, соответствуют TiB_2 и $MgAl_2O_4$. Нужно отметить очень высокую хрупкость полученных в данной системе образцов – при незначительной нагрузке при испытаниях на микротвердость отдельные образцы разрушались на фрагменты.

Анализ материала, полученного спеканием при высоких давлениях и температурах в системе $AlB_{12}-MgB_2-TiB_2$ (см. ниже дифрактограмму (рис. 5) и изображение образца (рис. 6) во вторичных электронах и характеристическом рентгеновском излучении) показал, что добавленный в шихту диборид титана не взаимодействует с другими компонентами шихты, то есть в данном случае играет роль наполнителя в композиционном материале, матрицей которого выступает $AlMgB_{14}$.

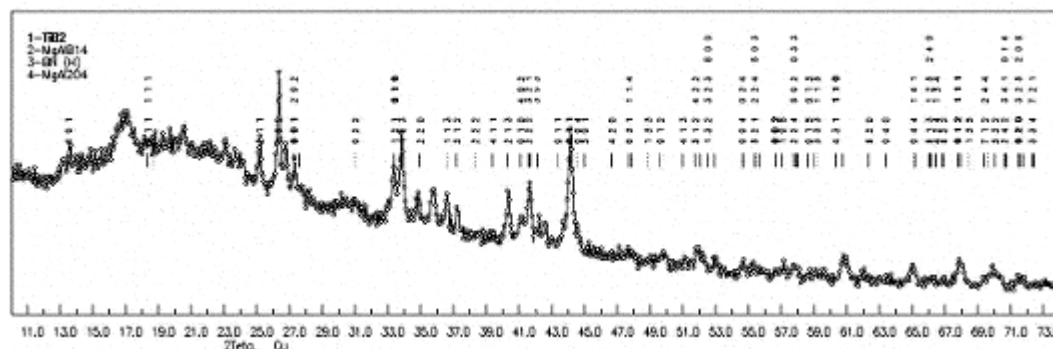
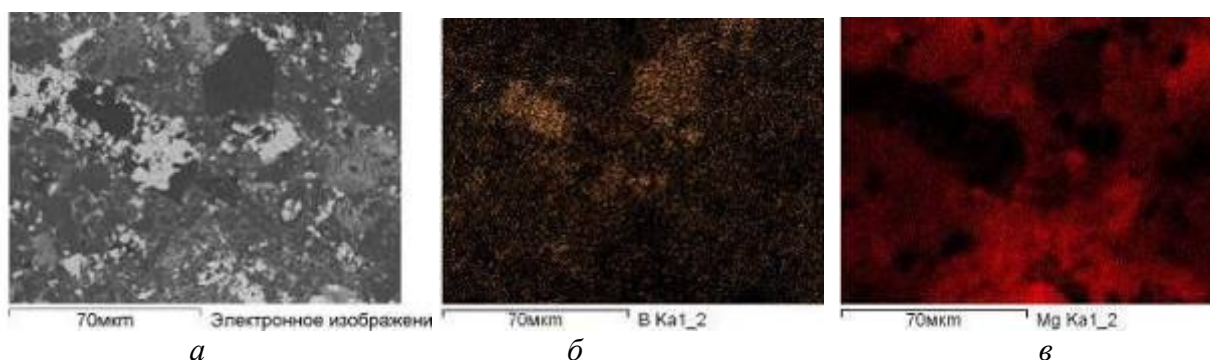


Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы образца, полученного в системе $AlB_{12}-MgB_2-TiB_2$ при высоких давлениях и температурах



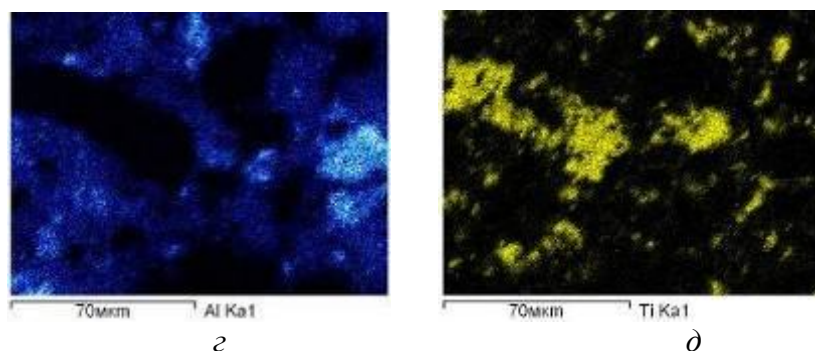


Рис. 6. Изображение образца, полученного в системе $AlB_{12}-MgB_2-TiB_2$, во вторичных электронах (а) и в характеристическом рентгеновском излучении: б – В К α ; в – Mg К α ; г – Al К α ; д – Ti К α

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлено показна возможность получения в условиях высоких давлений и температур эвтектических сплавов, т. е. мы получаем композиционный материал, один компонент которого равномерно распределен по объему и является матрицей, а второй компонент прерывистый, разделенный в объеме композиционного материала, играет роль армирующей составляющей. При этом следует отметить, что использование техники высоких давлений позволило получать материал с более высокими значениями трещиностойкости.

2. Спекание при высоких давлениях позволило существенно интенсифицировать процесс получения сверхтвердых материалов на основе высокобористых соединений.

Автор выражает благодарность член-кор. НАН Украины Шульженко А. А. за научное консультирование при постановке задачи исследований и обсуждение полученных результатов, кандидатам физико-математических наук Бежавиной Н. Н. и Ткачу В. Н. за помощь при проведении рентгенофазового и элементного анализов образцов, кандидату технических наук Александровой Л. И. за помощь при исследовании физико-механических свойств образцов.

Литература

1. Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, St.Petersburg, Russia, 12-22 August 1998 (NATO Science Partnership Sub-Series: 3) // Ed. By Yuri G. Gogotsi and R.A. Andrievski – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 376 p.
2. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Новые сверхтвердые материалы // Синтез алмаза и подобных материалов. Т. 1 / Отв. Ред. А.А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003 г. – С. 221-233.
3. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Синтез специальных сверхтвердых материалов // Формообразование оптических поверхностей: Тр. междунар. академии «Контенант», Рос. отд. Т. 2. – М.: Изд-во Контенант, 2005. – С. 41–84.
4. Naslain R. Boron and Refractory Borides // Ed. By V. I. Matkovich. – Berlin, Heidelberg, New York Springer Verlag, 1977. – P. 136–152.
5. Голикова О. А. Атомы металлов в икосаэдрических кристаллах на основе бора. // Перспективные материалы. – 1997. – № 2. – С. 5 – 12.
6. Lowther J. E. Possible ultra-hard materials based upon boron icosahedra // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – 322. – N 1–2. – P. 173–178.
7. Пат. 6099605 США, МКИ C04B 035/58; C09K 003/14. Superabrasive boride and a method of preparing the same by mechanical alloying and hot pressing / Bruce A. Cook, Joel L. Harrington, Alan M. Russell. – Опубл. 08.08.2000.

8. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Новый сверхтвердый материал на основе бора, полученный при высоких давлении и температуре. // Сверхтв. Материалы. – 2001. – № 4. – С. 74–75.
9. Соколов А. Н., Шульженко А. А. Стратегия создания новых сверхтвердых материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Сб. науч. тр. – Вып. 6. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2003 – С. 167–172.
10. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Соединение $AlB_{40}C_4$ – новый сверхтвердый материал // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Сб. науч. тр. – Вып. 5. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2003 – С. 124–127.
11. Богомол Ю. І., П. І. Лобода, Онисько Є. А. Сплави надтвердих порошкових матеріалів V_4C-TiB_2 для твердосплавного інструменту // Вісник ЖІТІ. – 2000. – № 14. – С. 14–20.
12. Исследование влияния условий спекания на формирование структуры и свойства наноструктурных алмазных композитов / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, В. Г. Гаргин, Г. С. Олейник // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Сб. науч. тр. – Вып. 8. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 155–159.

Поступила 22.05.09

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

И. А. Петруша, д-р техн. наук; **И. А. Боримский**, **П. П. Иценко**,
Ю. А. Мельничук, кандидаты технических наук, **Т. А. Цысарь**, **М. В. Никишина**,
В. Н. Ткач, канд. физ.-мат. наук

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

ИНФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

The peculiarities of the infiltration phenomena at HP-HT sintering of the CBN powders of 7–10 μm particles sizes have been studied. The penetration of the impurities (O, Si, Al) in a sintering body takes place from the $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ (pyrophyllite) melt. The contamination of the sintered material as a result of out-of-control infiltration adversely affects on its physico-mechanical properties.

Характерной особенностью капиллярно-пористых структур, формирующихся при спекании порошков сверхтвердых материалов в условиях высоких давлений, является относительно высокий уровень их проницаемости в широком диапазоне температур. Это обстоятельство позволяет целенаправленно использовать процессы инфильтрации при получении композиционных и керамических материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора (алмазно-твердосплавные пластины, композиты системы алмаз–SiC, киборит, амборит и др.) [1, 2].

В технологии спекания кубического нитрида бора (КНБ, cBN) *p, T*-воздействию подвергают порошок, предварительно уплотненный в ячейке высокого давления (ЯВД) до плотности, зависящей от его дисперсности [3]. При этом диапазон значений пористости прессо-