

- Сoc. – 1996.– № 79,. – P. 547.
8. Dub S. N., Petrusha I. A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique // High Pres. Res. – 2006.– V. 26. – N 2. – P. 71–76.
  9. Фесенко І. П., Сербенюк Т.Б., Часник В.І. т.і. Фізико-технічні властивості кераміки та композитів з керамічною матрицею на основі вюртцитного AlN / І. П.Фесенко, Т. Б.Сербенюк, В. І.Часник та ін. // Сверхтв. матер. – 2010. – №1.– С. 44–56.
  10. Фізико-механічні властивості та структура полікристалічних матеріалів, отриманих з порошків cBN різної дисперсності / М. П. Беженар, М. Г. Лошак, О. О. Шульженко та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 168–174.
  11. Фазовый состав и структура композитов cBN—TiB<sub>2</sub>—Al, полученных спеканием при высоком давлении / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Т. А. Гарбуз и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19. – № 1. – С. 102–115.
  12. Гарбуз Т.О., Беженар М. П., Божко С. А. Композит кубічного нітриду бору, модифікований диборидом титану// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 202–205.
  13. Физико-механические свойства композитов cBN, упрочненных боридами тугоплавких металлов. Материаловедение тугоплавких соединений / Т. А.Гарбуз, Н. П.Беженар, С. А.Божко и др.// Тр. II Междунар. Самсоновской конф. 18–20 мая 2010 г. – К.: – С. 73.
  14. Майстренко А. Л., Дуб С. Н. Прогнозирование износостойкости хрупких материалов по твердости и трещиностойкости// Заводская лаб. – 1991. – Т. 57. – № 2. – С. 52–54.

Надійшла 01.07.10

УДК: 536.42:621.921.34

**О. І. Чернієнко<sup>1</sup>; Н. М. Білявина<sup>2</sup>**, канд. фіз.-мат. наук;  
**О. О. Бочечка<sup>1</sup>**, д-р. техн. наук

<sup>1</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ  
<sup>2</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Україна

## **ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МАГНІЙ–ЦИНК–БОР–ВУГЛЕЦЬ ПРИ РІЗНІЙ КОНЦЕНТРАЦІЇ БОРУ В УМОВАХ ВИСОКОГО ТИСКУ І ТЕМПЕРАТУРИ**

*Phase transformations in the Mg-Zn-B-C system at high pressure and temperature have been studied. Interaction in this system at temperatures above 1700 °C and pressures above 7 GPa leads to the diamond synthesis, decay of electronic compound Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>, formation compound MgZn<sub>2</sub>. Compounds B<sub>4</sub>C, MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> were formed at higher concentrations of boron.*

Система магній–цинк–бор–вуглець становить інтерес тим, що в ній у результаті фазових перетворень в умовах високого тиску і температури утворюється алмаз. Також не виключено утворення інших надтвердих фаз. З огляду на це актуальними є дослідження фазових перетворень системи в умовах високого тиску й температури, процесу синтезу алмазу, його фізико-механічних та електрофізичних властивостей.

### **Методика дослідження**

Виконали серію дослідів з вивчення фазового складу системи Mg–Zn–B–C з різною концентрацією бору при спіканні в умовах високого тиску та температури. Вміст бору в цій системі змінювали в межах 5 – 40 % (ат.).

Спікали шихту Mg–Zn–B–C в апараті високого тиску (АВТ) типу «тороїд» (рис. 1). Перед спіканням шихту споряджали в комірку високого тиску (рис. 2). Спікання відбувалось за температури 1800 °С, тиску 7,7 ГПа протягом 45 с. Для приготування шихти досліджува-

ної системи використовували порошок графіту та сплав Mg–Zn–B у порошковому вигляді. Сплав Mg–Zn–B отримали шляхом спікання за тиску 3 ГПа та температури 1250 °С. Для визначення змін фазового складу отриманого матеріалу після спікання в АВТ та фазового складу сплаву Mg–Zn–B виконували рентгенофазовий аналіз на дифрактометрі ДРОН 3.

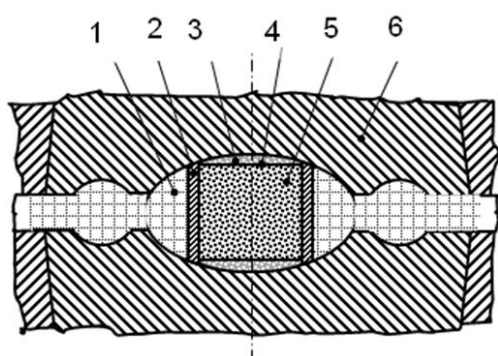


Рис. 1. Схема АВТ типу «тороїд»: 1 – матеріал контейнера; 2 – графітовий нагрівач; 3 – пірофілітовий диск; 4 – графітовий диск; 5 – робочий об'єм; 6 – матриці

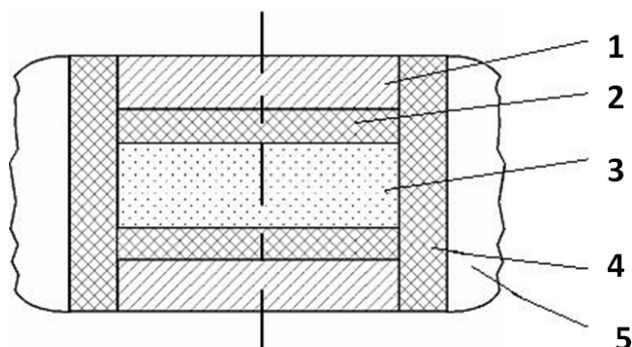


Рис. 2. Схема спорядження комірки високого тиску: 1 – графітовий диск; 2 – диск NaCl; 3 – робочий об'єм; 4 – графітовий нагрівач; 5 – контейнер з літографського каменю

З метою рівномірного розподілу компонентів по всьому об'ємі шихти для її приготування використовували сплав Mg–Zn–B замість суміші елементів. Цей сплав як розчинник вуглецю при синтезі алмазу забезпечує розчинення графіту за нижчої температури, та кращу взаємодію компонентів.

#### Результати та їх обговорення

**Фазовий склад сплаву Mg–Zn–B.** У результаті спікання отримали чотири сплави з різною концентрацією бору. Їхній фазовий склад за даними рентгенівського аналізу наведений в табл. 1. В усіх сплавах у результаті взаємодії магнію та цинку утворились електронні сполуки  $Mg_{51}Zn_{20}$  та  $MgZn_2$ . У сплавах 1 та 2 виявили також фазу вільного магнію, у сплаві 4 – фазу цинку. Також виявили незначну кількість фази  $BN_{cf}$ . Імовірно, вона утворюється за рахунок взаємодії бору з азотом, що міститься в повітрі. На рентгенограмах не виявили спектрів бору. Це пов'язано з використанням аморфного бору. Відсутність у сплаві фаз  $MgB_2$ ,  $MgB_4$  та інших передбачених діаграмою стану системи Mg–B [1] найімовірніше зумовлюється тим, що утворення електронних сполук з цинком енергетично вигідніше від утворення боридів магнію.

Таблиця 1. Вихідний склад суміші та фазовий склад сплаву Mg–Zn–B після спікання при  $p = 3$  ГПа і  $T = 1250$  °С

Номер дослідного зразка сплаву	Вихідний склад суміші, % (ат.)			Фазовий склад сплаву Mg–Zn–B після спікання				
	Zn	Mg	B					
1	24,3	58,3	17,4	Mg	B	$Mg_{51}Zn_{20}$	$MgZn_2$	$BN_{cf}$
2	20,4	48,9	30,8	Mg	B	$Mg_{51}Zn_{20}$	–	–
3	14,7	35	50,0	–	B	$Mg_{51}Zn_{20}$	–	–
4	8,0	19,3	72,0	Zn	B	$Mg_{51}Zn_{20}$	$MgZn_2$	–

**Структура сплаву Mg–Zn–B.** За концентрації 5 % (ат.) бору в сплаві утворюється структура, в якій Mg, Zn та їхні сполуки, що зазначені в табл. 1, утворюють зерна пластинчастої форми, аморфний бор рівномірно розподілений між зернами (рис. 3). За збільшення

концентрації бору (до 40 % (ат.)) структура сплаву принципово не змінюється, окрім збільшення кількості фази міжзеренного бору (рис. 4).

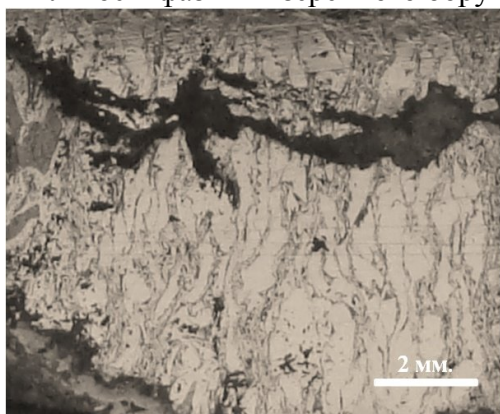


Рис. 3. Структура сплаву Mg–Zn–B за концентрації бору, що відповідає 5 % (ат.) від загальної шихти системи Mg–Zn–B–C.

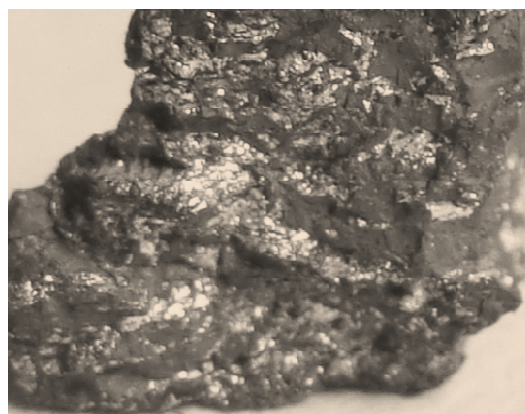


Рис. 4. Злом сплаву Mg–Zn–B за концентрації бору, що відповідає 40 % (ат.) від загальної шихти системи Mg–Zn–B–C.

Злитки отриманого сплаву подрібнювали в ступці на порошок з розміром частинок менше 0,5 мм.

До отриманих порошків сплаву додавали певну кількість графіту для отримання сумішей зі співвідношеннями, наведеними в табл. 2. Після спікання сумішей із вказаними концентраціями досліджували їхній фазовий склад. Результати зміни фазового складу системи Mg–Zn–B–C наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Зміна фазового складу системи Mg–Zn–B–C після спікання при  $p = 7,7$  ГПа і  $T = 1800$  °C

№ зразка сплаву	Вихідний склад суміші, % <sub>ат</sub>				Фазовий склад суміші перед спіканням	Фазовий склад системи Mg-Zn-B-C після спікання
	Zn	Mg	C	B		
1	7	17	71	5	Mg; Mg <sub>51</sub> Zn <sub>20</sub> ; MgZn <sub>2</sub> ; BN; B; C <sub>(графіт)</sub>	C <sub>(графіт)</sub> ; Zn; MgZn <sub>2</sub> ; MgO; C <sub>(алмаз)</sub>
2	6,6	16	67	10	Mg; Mg <sub>51</sub> Zn <sub>20</sub> ; B; C <sub>(графіт)</sub>	C <sub>(графіт)</sub> ; Zn; MgZn <sub>2</sub> ; MgO; C <sub>(алмаз)</sub>
3	6	14	60	20	Mg <sub>51</sub> Zn <sub>20</sub> ; B; C <sub>(графіт)</sub>	C <sub>(графіт)</sub> ; Zn; MgZn <sub>2</sub> ; C <sub>(алмаз)</sub>
4	4,4	10,6	45	40	Mg <sub>51</sub> Zn <sub>20</sub> ; MgZn <sub>2</sub> ; Zn; B; C <sub>(графіт)</sub>	C <sub>(графіт)</sub> ; Zn; MgZn <sub>2</sub> ; MgO; B <sub>4</sub> C; MgB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ; Mg. C <sub>(алмаз)</sub>

Отже, при спіканні в АВТ незалежно від концентрації бору відбувається розпад Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>. Водночас збільшується кількість стабільнішої фази MgZn<sub>2</sub>, утворюється алмаз та вільний цинк. Імовірно, утворюється також карбід магнію, який після розгерметизації комірки високого тиску внаслідок взаємодії з водяною парою на повітрі розпадається на оксид магнію MgO і ацетилен [2]. MgO також може утворюватись внаслідок прямої взаємодії магнію із киснем, що міститься в шихті як домішка. За вищої концентрації бору утворюються сполуки бору B<sub>4</sub>C, MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.

### Висновки

1. Після дії температури 1250 °C та тиску 3 ГПа на суміш Mg–Zn–B утворюється сплав із фазами Mg, Zn, електронних сполук Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub> та MgZn<sub>2</sub>, що утворюють зерна пластинчастої форми, та міжзеренними включеннями аморфного бору.

2. Взаємодія в дослідженій системі за температури вище 1700 °C та тиску понад 7 ГПа спричинює синтез алмазу, розпад електронної сполуки Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub> та утворення MgZn<sub>2</sub>.

3. За більших концентрацій бору в системі утворюються  $B_4C$  та  $MgB_2C_2$ . Внаслідок вмісту в шихті домішкового оксигену утворюється  $MgO$ .

### Література

1. Туркевич В. В., Пріхна Т. О., Козирев А. В. Діаграма стану системи  $Mg-B$  при тиску 2 ГПа // Фізика и техника высоких давлений. – 2008. – **18**, № 2. – С. 7–14.
2. Шульженко А.А., Игнатъева И.Ю., Осипов А.С и др.; Особенности синтеза алмазов в ростовых системах, содержащих цинк и магний // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 15–22.

Надійшла 08.07.10

УДК 623.923

А. М. Кузей, д-р техн. наук; И. И. Таран

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

### ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – БОР – АЗОТ

*The methods of X-ray analysis and electron microscopy have been used to study the structure of nitrogen-ion implanted electrochemical Ni-B coatings with the boron concentration of 8,14 and 20 at %. The implantation is shown to increase coating microhardness from 5,1–5,9 GPa to 10,8–11,7 GPa.*

*The hardness increase of coatings is attributed to decrease of nickel boride particle size and formation of  $\gamma-BN$ .*

### Введение

Одним из технологических вариантов изготовления алмазообразивного инструмента является введение частиц абразива в металлическую матрицу, кристаллизующуюся в условиях электрохимического и химического процессов [1, 2]. В качестве матриц используют отдельные металлы, сплавы и композиции из них [3]. Электрохимические покрытия (ЭХП) из сплавов системы никель – бор имеют ряд преимуществ перед металлами и сплавами: высокую твердость, коррозионно стойкие, высокий уровень паяния [4, 5], а также имеют дисперсную (0,5–3 мкм) зеренную структуру, обеспечивающую введение большого количества частиц абразива [5]. Концентрация бора в сплавах ЭХП составляет 20–28 ат.%, что позволяет использовать их в качестве прекурсоров для формирования композиционных покрытий системы никель – бор – нитрид бора. В этих сплавах можно ожидать образование нитрида бора в поверхностном слое ЭХП при насыщении атомами азота, например, методом высокоинтенсивной ионно-лучевой имплантации.

В настоящей работе преследуется цель с помощью рентгеновского фазового анализа и электронной микроскопии изучить эволюцию структуры ЭХП системы никель – бор при ионной имплантации азота.

### Материалы и методика эксперимента

Объектами исследования являлись ЭХП из сплавов системы никель – бор с содержанием бора 8, 14, 20 ат.%. Сплавы получали электрохимическим осаждением из электролита на основе сернокислого никеля (200–250 г/л) и хлористого (30–40 г/л), борной кислоты (20–25 г/л), содержащей декагидроборат натрия. Температура электролита составляла 295–315 К. Покрытия наносили на обе стороны пластин из нержавеющей стали толщиной 0,5 мм. Толщина