

И. А. Петруша*, **А. С. Осипов**, **М. В. Никишина**,
Т. И. Смирнова, **Ю. А. Мельничук** (г. Киев)
П. Климчик (г. Краков, Польша)
**dialab@ism.kiev.ua*

Превентивное действие нитрида кремния при высокотемпературном спекании кубического нитрида бора в условиях высоких давлений

Изучены особенности спекания cBN при давлении ~7,7 ГПа и температуре ~2300 °С в присутствии добавки Si₃N₄ (~3 % (по массе)), которая позволяет блокировать процесс проникающей перколяции расплавов из внешней среды, приводящей к межзеренной деструкции. Получен материал с предельно высокой (3,46±0,02 г/см³) плотностью, предназначенный для широкого использования в режущем инструменте, в том числе для обработки твердых сплавов группы ВК. Обсуждается механизм превентивного защитного действия Si₃N₄.

Ключевые слова: высокое давление, высокая температура, кубический нитрид бора, нитрид кремния, перколяция, высокая плотность, режущий инструмент.

ВВЕДЕНИЕ

Кубический нитрид бора (cBN) относится к тугоплавким соединениям с полярной ковалентной связью, поскольку разность электроотрицательностей (X) бора и азота лежит в диапазоне 0,4–2 ($\Delta X \cong 1$). Для соединений со смешанным характером межатомной связи процессы спекания эффективно протекают при температуре, приблизительно совпадающей с некоторой характеристической температурой, равной $(0,6-0,8)T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления соединения [1]. Известно, что при давлении $p = 5-50$ МПа чистый пиролитический BN (ПНБ) плавится при температуре ~3030 °С (среднее арифметическое значений $T_{пл}$, приведенных в [2]). Плавлению cBN ниже тройной точки по давлению предшествует фазовое превращение сфалеритоподобной структуры в графитоподобную гексагональную (hBN). Тройная точка hBN(S)–cBN(S)–расплав на p, T -диаграмме расположена выше 8,6 ГПа [3]. По спекулятивным оценкам Корригана и Банди ее координаты составляют 9,3 ГПа при температуре 3270 °С, а кривая плавления $T(p)$ имеет участок с отрицательным наклоном в диапазоне $p = 6-9,3$ ГПа [4]. По этим данным при $p = 8$ ГПа температура равновесия cBN с hBN составляет ~2800 °С, а температура плавления hBN равна ~3390 °С.

Распространенной практикой спекания cBN в области его термодинамической стабильности, осуществляемого при давлениях 4,5–6 ГПа и температурах 1400–2000 °С, является использование разнообразных добавок, облегчающих консолидацию дисперсной системы при относительно низких параметрах термобарического воздействия. Однако структура материала при этом

может быть ослаблена в области межфазных границ из-за концентрации напряжений, обусловленных гетеромодульностью компонентов. С концепцией высокотемпературного спекания (ВТС) связывают возможность получения материалов повышенной плотности и износостойкости с “прочными” собственными границами, что, очевидно, достигается при достаточно высоком уровне термической активации самодиффузии. При ВТС диффузионный массоперенос активно влияет на формирование субструктуры спеченного материала, определяя морфологию межзеренных границ, плотность дефектов, уровень микроискажений кристаллической решетки и дисперсность структурных составляющих.

Применительно к сBN диапазон температур 2200–2600 °С определен авторами как область высокотемпературного спекания, осуществляемого на практике в интервале давлений 7–10 ГПа при использовании аппаратов высокого давления тороидального типа (АВДТ) [5]. Ряд экспериментальных результатов вполне оправдывают определение границ диапазона ВТС. Например, образование сBN из ПНБ с неупорядоченной структурой возможно при $T \geq 2200$ °С, даже при кратковременном (30–90 с) p , T -воздействии. При этом диффузионный характер превращения очевиден, так как какие-либо каталитические эффекты или мартенситные механизмы преобразований маловероятны в высокочистом ПНБ с низкой степенью трехмерной упорядоченности структуры. В начале диапазона ВТС образуется сBN с ультрамелкозернистой поликристаллической структурой. С дальнейшим увеличением температуры в поликристалле сBN развивается процесс нормального роста зерен (собирательная рекристаллизация). Размеры зерен увеличиваются в десятки и даже сотни раз в зависимости от параметров p , T -воздействия, причем рекристаллизация особенно активно протекает при температурах выше 2400 °С [6].

Известно, что и в случае спекания порошков сBN рекристаллизационные процессы в системе сильно деформированных зерен с дефектными границами сопряжения активизируются в диапазоне температур спекания $T_{сп} = 2200–2400$ °С ($p = 7–9$ ГПа) [7]. Первичная рекристаллизация протекает сначала в локальных микрообъемах образца до $T_{сп} \approx 2300$ °С вследствие неоднородности деформаций в частицах порошка и только при $T_{сп} = 2400$ °С во всем объеме спекаемого материала формируется субзеренная структура с тонкими границами раздела. По данным рентгеновских исследований структура образцов, полученных при $T_{сп} = 2200–2400$ °С, характеризуется предельно высокой плотностью дефектов кристаллического строения сBN (плотность дислокаций $N \approx 10^{11}–10^{12}$ см⁻²). При этом твердость материала становится максимальной [8, 9]. Микроструктурные изменения, наблюдаемые при $T_{сп} > 2400$ °С, характерны для процессов рекристаллизационного отжига – объемная доля рекристаллизованных зерен материала увеличивается, плотность дефектов и внутренние напряжения в структуре уменьшаются. При $T_{сп} \approx 2600$ °С в течение 60 с плотность дислокаций снижается на 3–4 порядка. Структура сBN совершенствуется настолько, что физическое уширение рентгеновских дифракционных линий исчезает. Рекристаллизационный отжиг, как правило, приводит к изменению структурно-чувствительных свойств спеченного материала, в частности, его твердость снижается, а теплопроводность возрастает, как и в случае поликристаллического сBN, полученного из ПНБ в результате твердофазного превращения [6].

При использовании технологически приемлемых вариантов конструкций ячеек высокого давления (ЯВД), возможность получения чистого материала сBN при ВТС осложняется довольно резким изменением динамики прони-

кающей перколяции – инфильтрации расплавов в структуру образца из среды, передающей давление [10]. Химически активные по отношению к BN расплавы образуются при инконгруэнтном плавлении пирофиллита (теплоизолирующие элементы ЯВД) и конгруэнтном плавлении кальцита (контейнер ВД) [11, 12]. Температура плавления этих веществ, очевидно, зависит от давления, а подвижность и реакционная способность образующихся расплавов – от степени их перегрева. В реальных условиях с применением нагревателей из графита не исключена возможность и более легкого контактного плавления, например, в системе $\text{CaCO}_3\text{--C}$, как это отмечали в [13]. Агрессивный характер перколяционного транспорта расплавов заключается в негативных последствиях и неконтролируемости процесса, результатом которого является межзеренная (химическая) деструкция – растравливание, разъедание и разрыхление поликристаллической структуры cBN.

При $p = 7\text{--}8$ ГПа первые признаки перколяционного транспорта обнаруживаются при $T_{\text{сп}} \approx 2000$ °С, т. е. ниже температур диапазона ВТС. В условиях ВТС процесс интенсивно развивается, охватывая значительный объем образца. В [10] отмечали, что при введении в исходный порошок cBN небольшого количества Si_3N_4 (2–5 % (по массе)) степень инфильтрационного загрязнения структуры спекаемого материала значительно снижается. Механизм превентивного защитного действия добавки Si_3N_4 детально не изучали.

Известно, что при спекании порошков cBN без добавок плотность d спеченного материала увеличивается монотонно с возрастанием температуры спекания в изохронных процессах p, T -воздействия вплоть до $T_{\text{сп}} = 2500$ °С ($p = 7,7$ ГПа). При $T_{\text{сп}} > 1450$ °С значения d существенно не отличаются при значительном изменении размера частиц l исходных порошков, по крайней мере в интервале $l \approx 4\text{--}50$ мкм [14] (рис. 1). При $T_{\text{сп}} = 2500$ °С достигается значение $d \cong 3,38$ г/см³ в течение 90 с термобарического воздействия, что соответствует довольно значительной остаточной пористости материала $\text{P}_0 \cong 3,2$ % [15]. Получение более плотного материала практически невозможно из-за значительного уменьшения скорости усадки к моменту времени, соответствующему технологически допустимой длительности ВТС ($t = 60\text{--}90$ с).

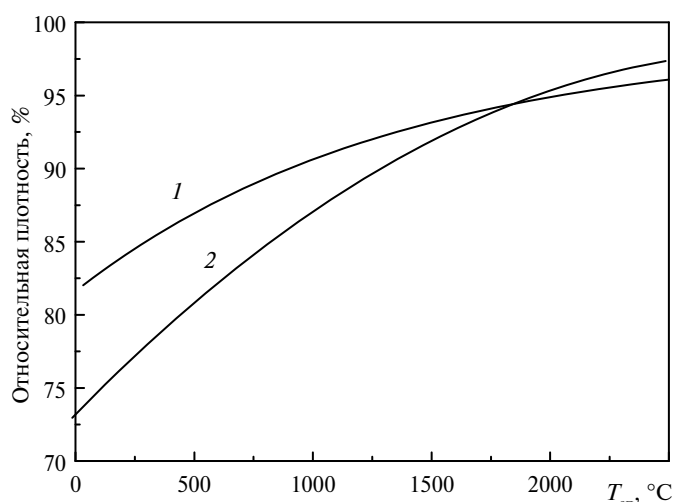


Рис. 1. Зависимость относительной плотности поликристаллов cBN от температуры спекания порошков различной зернистости [14, 15]: KM 60/40 (1), KM 5/3 (2).

В данной работе исследовали процесс высокотемпературного спекания порошков cBN как без добавок, так и в присутствии Si_3N_4 . Выясняли, какое влияние может оказывать небольшое количество добавки на уплотнение материала при спекании и в чем заключается механизм превентивного действия Si_3N_4 . Кроме этого, целью работы было исследование физико-механических характеристик материалов, полученных методом ВТС, а также изучение работоспособности режущего инструмента на их основе в условиях безударного точения твердого сплава группы ВК.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследований использовали порошки cBN (марка KM 10/7, ТУ 88.090.018-98, ИСМ НАН Украины) и Si_3N_4 (марка M11, H.C. Starck GmbH KG) с размерами частиц соответственно 7–10 и 0,3–1,5 мкм. Из-за склонности к комкованию нитрида кремния смесь порошков пять раз пропускали (протирали) через проволочное сито со стороной ячейки 63 мкм. Смесь компонентов состояла из 100 и 3 частей (по массе) соответственно cBN и Si_3N_4 . В результате протирания смеси через сито Si_3N_4 относительно равномерно распределялся в объеме порошка cBN в виде небольших скоплений, размер которых находился преимущественно в диапазоне 5–20 мкм.

Спекание осуществляли при давлении 7,7 ГПа в АВДТ с центральным углублением в форме сферического сегмента. Диаметр сферы и основания сегмента составляли соответственно 30 и 20 мм. Образец для спекания в виде уплотненного брикета массой $m \approx 0,8$ г с плотностью $d \approx 2$ г/см³ размещали в центральной части графитового нагревателя без использования каких-либо капсул (рис. 2). При нагреве образца использовали режим мгновенного включения силовой цепи стабилизатора электрической мощности W , причем момент включения принимали за начало отсчета длительности (t) p , T -воздействия. Температуру $T_{\text{ц}}$ в центре образца вплоть до 2000 °С устанавливали с помощью термопарных датчиков ТПП (Pt/Pt-Rh 10) и ТВР (W-Re 30/W-Re 6). Зависимость $T_{\text{ц}}(W, t)$ при фиксированном значении W имеет вид кривой с насыщением (динамический режим нагрева). Квазистационарный тепловой режим в ЯВД устанавливается примерно через 20 с после момента включения тока нагрева (рис. 3). В термобарическом эксперименте использовали градуировку, полученную компиляцией имеющегося набора данных по $T_{\text{ц}}(W)$ для $t = 30$ с (этап установившегося теплового режима). Градуировочная кривая аппроксимирована функцией $T_{\text{ц}} = 5,28 + 371,34W + 67,71W^2$ ($T_{\text{ц}}$, °С, W , кВт). Для температур выше 2000 °С использовали интерполяцию полученной зависимости. В диапазоне ВТС точность установления $T_{\text{ц}}$ для данного типа сборки ЯВД оценена как ± 50 °С.

О характере пространственного распределения температуры в образце и ЯВД в условиях квазистационарного теплового режима можно судить по результатам расчетов, выполненных ранее методом компьютерного моделирования (см. рис. 2) [16, 17]. Интегральное среднее значение температуры $T_{\text{и.с}}$ по объему образца превышает $T_{\text{ц}}$ примерно на 2,2 %. Перепады температур на расстоянии радиуса и полувысоты от центра образца составляют соответственно 10 и 5,7 % от значения $T_{\text{и.с}}$.

Динамику нарастания плотности образцов без добавки Si_3N_4 исследовали при $W = 3,34$ кВт ($T_{\text{и.с}} = 2050$ °С в момент $t = 30$ с), т. е. за пределами диапазона ВТС. Получены по три-четыре образца в режиме прерванного через 10, 15, 20, 30 и 45 с динамического нагрева. При динамическом нагреве в течение $t = 60$ с спечены 24 образца (группа А) для сравнения с образцами, спечен-

ными в области ВТС. В этой области температур, также при спекании в течение $t = 60$ с, получили две группы образцов – В и С без добавки и с использованием добавки Si_3N_4 соответственно (табл. 1). Спекание образцов группы В осуществляли, чередуя со спеканием образцов группы С, что позволило в максимальной степени обеспечить идентичность параметров термобарического воздействия.

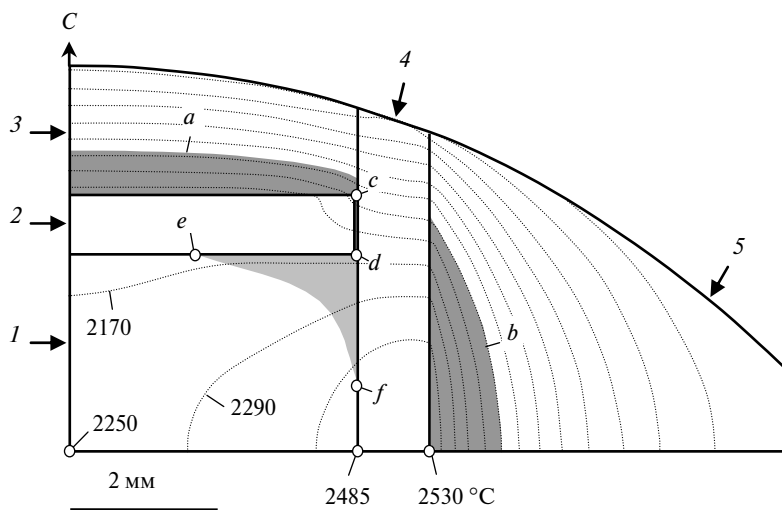


Рис. 2. Ячейка высокого давления в сжатом состоянии (четверть сечения вдоль оси сжатия C): 1 – образец; 2 – графитовый диск; 3 – теплоизолятор из пиррофиллита; 4 – трубчатый нагреватель из графита; 5 – контейнер из литографского камня; пунктирные линии – изотермы теплового поля с шагом 120 °C в условиях квазистационарного теплового режима [16, 17]; a и b – зоны инконгруэнтного и конгруэнтного плавления пиррофиллита и кальция соответственно; c – f – пояснения в тексте.

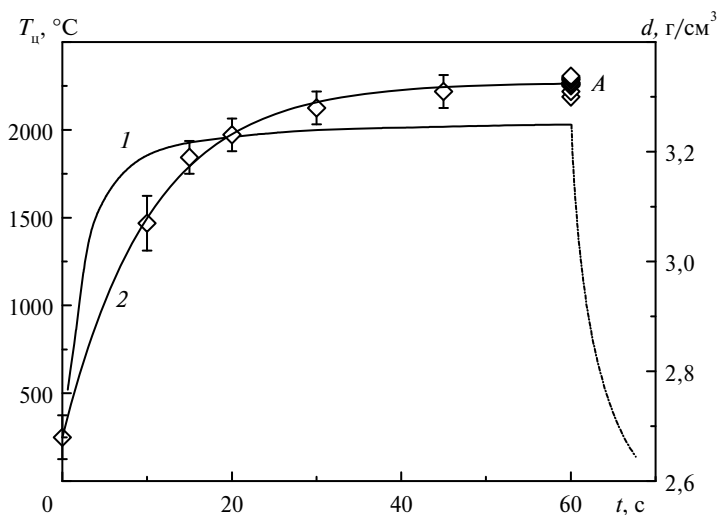


Рис. 3. Зависимость температуры в центре образца (1) при динамическом режиме нагрева током мощностью $W = 3,34$ кВт и плотности (2) образцов, полученных в условиях прерванного нагрева, от времени нагрева: A – разброс данных по плотности в группе А (24 образца) в результате экспериментальных ошибок.

Таблица 1. Основные три группы образцов, полученных спеканием cBN KM 10/7 при $p = 7,7$ ГПа ($t = 60$ с)

Группа образцов	Количество образцов в группе	Количество добавки Si ₃ N ₄ в 100 г cBN, г	Мощность тока в нагревателе, кВт	Характерные температуры в образце в момент $t = 30$ с, °C	
				$T_{ц}$	$T_{и.с} (\cong T_{сп})$
A	24	–	3,34	2000	2050
B	41	–	3,63	2250	2300 (BTC)
C	230	3	3,63	2250	2300 (BTC)

Плотность образцов

При определении плотности спеченного материала использовали прямой метод, основанный на измерениях масс и объемов образцов. Предварительно из полученных спеков с помощью алмазного шлифования изготавливали круглые пластины, диаметр и толщина которых соответствовали 7 и 3,18 мм ($m \approx 0,42$ г). Для точных измерений m использовали весы AD 200 (AXIS) с дискретным отсчетом в 1 мг. Линейные размеры пластин устанавливали с помощью рычажного микрометра МРП 25 с пределом допускаемой погрешности микрометрической головки ± 2 мкм. Расчетная абсолютная погрешность определения d не превышала 0,015 г/см³. В ряде случаев плотность определяли с более высокой точностью методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде, используя при этом лабораторные весы модели ВЛР-20 (допускаемая погрешность взвешивания – $\pm 0,025$ мг). Значение d вычисляли как среднее значение, полученное при статистической обработке результатов пяти-шести измерений. Характерный доверительный интервал для среднего значения составлял $\pm 0,006$ г/см³ при доверительной вероятности 95 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Группа образцов А. Плотность образцов, получаемых спеканием cBN без применения добавки Si₃N₄ при $W = 3,34$ кВт ($T_{сп} \cong T_{и.с} = 2050$ °C в момент $t = 30$ с), монотонно возрастает с увеличением продолжительности термобарического воздействия, достигая некоторого предельного значения при $t > 40$ с (см. рис. 3). Все приведенные результаты по 24 образцам группы А ($t = 60$ с) демонстрируют типичный разброс данных, связанный с ошибками эксперимента (воспроизводимостью условий термобарического воздействия). Среднее значение плотности равно $3,325 \pm 0,001$ г/см³, что согласуется с данными [15] (см. рис. 1). На некоторых образцах этой группы (~ 7 %) наблюдали характерные признаки перколяционного транспорта – появление светлой области, локализованной вблизи кромки образца, с хорошо видимыми концентрационными контурами округлой формы (зональная структура) на полированных аншлифах. В целом, можно считать, что в данной сборке ЯВД при $T_{сп} \cong T_{и.с} = 2050$ °C перколяционная активность расплавов Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ и CaCO₃ недостаточно высока, чтобы оказывать заметное негативное воздействие на процесс формирования плотной структуры материала при спекании.

Группа образцов В. Примерно у 90 % образцов группы В, полученных в области BTC при $W = 3,63$ кВт ($T_{сп} \cong T_{и.с} = 2300$ °C в момент $t = 30$ с), наблюдаются множественные взаимно пересекающиеся и сливающиеся воедино контуры перколяции, что свидетельствует о значительной активизации пер-

коляционного транспорта расплавов (рис. 4, *a*). Плавлению $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ в “горячей” зоне *a* образца (см. рис. 2) очевидно предшествует дегидратация соединения с образованием дегидроксилата пирофиллита, который при более высокой температуре распадается на силикат алюминия и кремнезем [11]:

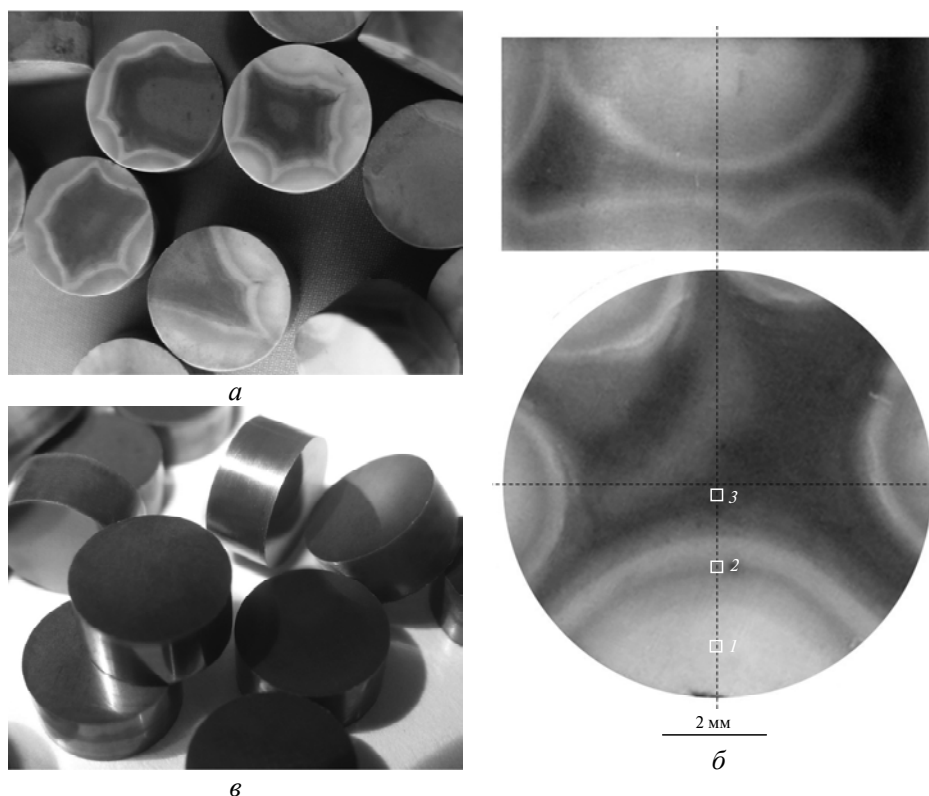
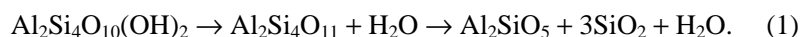


Рис. 4. Образцы, полученные в области ВТС при $T_{\text{сп}} \cong T_{\text{и.с}} = 2300$ °С: *a* – группа В (спекание sBN без добавок – видны перколяционные контуры, связанные с проникновением продуктов инконгруэнтного плавления $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ в ПК образца); *б* – образец группы В с участками 1, 2 и 3 площадью по $0,2 \times 0,2$ мм², в которых выполняли поэлементный рентгеноспектральный микроанализ; *в* – группа С (спекание sBN с добавкой Si_3N_4 – отсутствие каких-либо признаков инфильтрационного загрязнения структуры).

В области высоких давлений и температур вода переходит в состояние сверхкритического флюида, а силикат алюминия преобразуется в кианит. Продукты разложения и плавления пирофиллита проникают к образцу вдоль цилиндрической поверхности *c–d* в локальных участках, где из-за отсутствия герметичности соединения деталей ЯВД наиболее вероятно проникновение расплава под действием высокого давления (см. рис. 2). Далее перколят распространяется по границе раздела *d–e*, а также вдоль цилиндрической поверхности *d–f*, одновременно проникая в перколяционный кластер (ПК) образца, формируя характерную структуру округлых секторов с зональным строением (см. рис. 4, *б*).

Отметим, что объем ПК $V_{\text{ПК}}$ определяется суммарным объемом перколяционных каналов, образующих взаимосвязанную систему, включающую открытые полости, щелевидные поры, тройные стыки зерен, области совершен-

ных и несовершенных границ, формирующихся на основе межчастичных контактов при спекании порошка cBN, и другие несплошности. Перегретые расплавы и сверхкритические флюиды заполняют объем ПК под действием высокого давления при их непосредственном контакте с поверхностью образца. В случае, когда образец находится в капсуле из блочного графита, количество перколята, достигающего его поверхности, будет контролироваться проницаемостью капсульного материала. Известно, что проницаемость оболочек может существенно зависеть от уровня приложенного давления [18]. В частности, проницаемость графита марки МГ с плотностью 1,5–1,6 г/см³ значительно уменьшается при сильном ($p = 10\text{--}11$ ГПа) сжатии материала вследствие его уплотнения и замыкания каналов перколяции [6]. Очевидно, перколяционные потоки наиболее значительны в контактных участках и местах сопряжения деталей ЯВД, такого типа, как *c-d*, *d-e* и *d-f* (см. рис. 2).

Группа образцов С. У подавляющего большинства (~ 92 %) образцов группы С, также полученных в диапазоне ВТС при $W = 3,63$ кВт, какие-либо признаки перколяционного загрязнения структуры перколятами на основе $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и/или CaCO_3 отсутствуют (см. рис. 4, *в*). Результаты рентгеновского исследования свидетельствуют о необратимом превращении α -модификации Si_3N_4 в β -форму в условиях высокотемпературного спекания cBN.

Особенности структуры образцов, полученных в области ВТС

Ранее с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) по тонким фольгам в сочетании с микродифракцией (МЭГ) выявлен ряд особенностей структуры образцов, полученных в области ВТС [10].

Группа образцов В. Зоны заполнения ПК перколятом имеют гетерогенное строение и характеризуются наличием областей с элементами структуры округлой формы, окаймленными тонкими границами (рис. 5, *а*). В таких элементах часто выявляется регулярная высокодисперсная субструктура типа эвтектической и нанодисперсное ($l = 5\text{--}25$ нм) строение составляющей cBN. Эти области локализованы в межзеренном пространстве фрагментированного и сдвойникового по непараллельным плоскостям {111} cBN, а их объемная доля может достигать 20 %; на МЭГ фиксируется гало с отдельными точечными отражениями, соответствующее очень большому межплоскостному расстоянию $s \approx 0,374$ нм, очевидно, примесной фазы.

Поэлементный рентгеноспектральный микроанализ фиксирует в образцах O, Al, Si, Mg и Ca, содержание которых в различных участках зональной структуры ПК изменяется от сотых до единиц процентов (по массе), причем кислород присутствует в наибольших количествах. Измерения концентрационных профилей в пределах округлого сектора с зональным строением свидетельствуют о наличии градиентов концентраций элементов, которые максимальны в направлении движения фронта перколяционного потока. Так, по данным авторов [19], концентрация кислорода на участках 1, 2 и 3 (см. рис. 4, *б*) составляет 2,21, 1,6 и 0,53 % (по массе) соответственно. Количества Si и Al в зоне 1 также максимальны и равны соответственно 0,72 и 0,19 % (по массе). Наблюдаемое на МЭГ широкое гало ($s = 0,340\text{--}0,342$ нм), вероятней всего, относится к разупорядоченному hBN, образование которого возможно в результате каталитически активируемого обратного превращения $\text{cBN} \rightarrow \text{hBN}$ в зонах заполнения ПК перколятом. Все эти факторы свидетельствуют о меж-

зеренной деструкции материала, т. е. агрессивном характере перколяции, сопровождающейся растравливанием, разъеданием и разрыхлением поликристаллической структуры cBN.

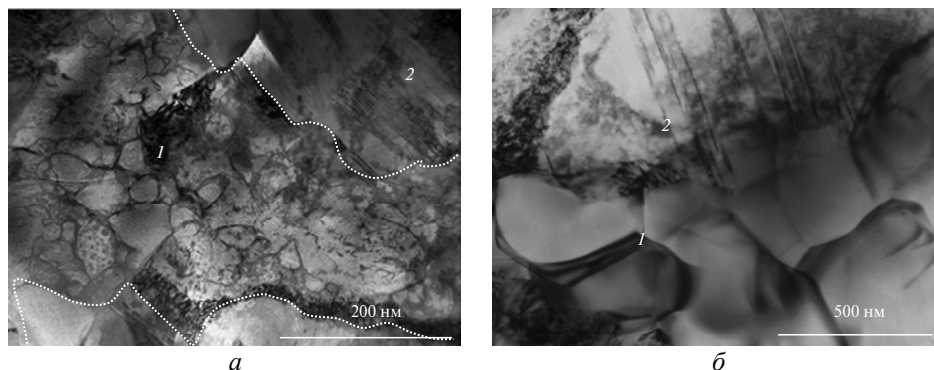


Рис. 5. Особенности структуры образцов, полученных в области ВТС при $T_{\text{сп}} \cong T_{\text{и.с}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$, по данным ПЭМ: *a* – межзеренная деструкция (1) между деформированными зернами cBN (2) в образцах группы В; *б* – межфазная граница $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-cBN}$ в образцах группы С (зерна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (1) с низкой плотностью дефектов и высокодефектные зерна cBN (2) со скоплениями дислокаций и микродвойников).

Группа образцов С. Для структуры композита cBN– $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ характерны хорошо сформированные границы между зернами матрицы cBN и $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$, о чем свидетельствует полосчатый контраст на их электронно-микроскопических изображениях. Зерна cBN сильно деформированы, судя по высокой плотности тонких множественных двойников в сочетании с высокоплотными скоплениями полных дислокаций. Также в зернах наблюдается множество разориентированных областей (фрагментов), границы раздела между которыми не сформированы. В зернах $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ только в единичных случаях выявляются отдельные дислокации, их группы, а также сетки (см. рис. 5, б). Новые фазы не обнаруживаются в образцах и, очевидно, формирование межфазной границы cBN– $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ связано с образованием твердых растворов. По данным электронной оже-спектроскопии в приповерхностном слое исходных частиц cBN растворен кислород и углерод до уровня концентраций, сопоставимых с содержанием В и N [20]. Поэтому не исключено, что межфазная граница сформирована сложной комбинацией химических связей на основе элементов В, С, N, O и Si.

Превентивный характер действия добавки Si_3N_4

Наиболее правдоподобной версией превентивного действия Si_3N_4 является предположение о его частичной конденсатной диссоциации в процессе термобарического спекания порошковой композиции cBN с Si_3N_4 . Известно, что в атмосфере азота разложение соединения начинается уже при $T \approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакции $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{L}) + 2\text{N}_2(\text{G})$ [21]. В арочной структуре сжатых порошков ПК образца формируется поверхностями частиц cBN и Si_3N_4 , и, следовательно, при диссоциации нитрида кремния его объем $V_{\text{ПК}}$ должен заполняться азотом. Появляющийся при этом жидкий кремний, как и компонент $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S})$, остается пространственно локализованным, поскольку известно, что расплав Si не смачивает cBN. В условиях динамического нагрева в диапазоне температур 1400–2000 $^\circ\text{C}$ $V_{\text{ПК}}$ уменьшается с 12 до $\sim 6,3 \%$, как это следует из данных по изменению плотности (см. рис. 3).

Степень разложения $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{S})$ определяется не только величиной равновесного давления азота при данной температуре, но и интенсивностью его истечения из образца, поскольку система не является абсолютно закрытой. Результаты рентгеновских исследований свидетельствуют о том, что второй фактор не является существенным – “динамика” проникающей перколяции N_2 за пределами образца не настолько значительна, чтобы приводить к существенному уменьшению содержания Si_3N_4 в образце. Отметим, что равновесное давление N_2 при температуре 2000 °С, обеспечивающее термическую стабильность Si_3N_4 , достигает 110 МПа, а при 2100 °С – уже 419 МПа [22]. Координаты критической точки азота составляют –147 °С и 3,4 МПа и, таким образом, газообразный N_2 , заполняющий объем ПК, должен перейти в состояние сверхкритического флюида (СКФ).

Как отмечалось, в применяемом типе сборки ЯВД при спекании сBN инфльтрация продуктов разложения и плавления пиррофиллита наблюдается при температурах выше 2000 °С. В смесях сBN с добавкой выделение азота в результате конденсатной диссоциации Si_3N_4 начинается при существенно более низкой температуре. Заполнение перколяционных каналов спекаемого образца флюидом N_2 приводит к эффекту превентивного защитного действия, поскольку проникновение в эти же каналы агрессивных расплавов, появляющихся в ЯВД при более высоких температурах, существенно блокируется. Диагностическим признаком отсутствия загрязнения структуры в процессе спекания является отсутствие на шлифованной поверхности образцов видимых секторов перколяционного транспорта с характерным зональным строением (см. рис. 4, в). Соответственно, на уровне микроструктуры не обнаруживаются и признаки межзеренной (химической) деструкции, приводящей к разрыхлению поликристаллической структуры сBN (см. рис. 5, б).

Подтверждением приведенного выше сценария превентивного действия Si_3N_4 в общем плане являются результаты исследования особенностей поведения сильно сжатого вещества в частично открытых термодинамических системах, обсуждаемые в работах В. В. Бражкина с сотрудниками, в частности [18]. Экспериментально на примере фазовой диаграммы GeO_2 было показано, что в химически инертной системе с возможностью интенсивного истечения газового компонента при нагревании под давлением происходит конденсатная диссоциация твердой фазы. В частично открытой системе линия разложения будет зависеть не только от давления, но и от эффективности перколяционного транспорта газового компонента через проницаемую внешнюю среду, что приводит к необходимости учета временного фактора для анализа поведения и состояния образца при высоком давлении.

Статистическое распределение плотности образцов

Как отмечалось, разброс значений плотности образцов в каждой из трех групп определяется в основном не погрешностью динсимметрических измерений, а ошибками эксперимента, т. е. влиянием многих внешних факторов на воспроизводимость параметров и условий термобарического воздействия, которые невозможно учесть. Статистическое распределение плотности образцов в группе А близко к распределению Гаусса, что также характерно и для образцов группы В (рис. 6). В обоих случаях использовали нормирование к значению абсолютной плотности сBN ($d = 3,492 \text{ г/см}^3$ [23]). В группе С относительное значение плотности образцов устанавливали по отношению к рассчитанной плотности, равной $3,482 \text{ г/см}^3$, для абсолютно беспористого композита сBN- β - Si_3N_4 , в котором на 100 частей сBN приходится 3 части (по

массе) β - Si_3N_4 . При расчете учитывали, что плотность последнего составляет $3,192 \text{ г/см}^3$ [24].

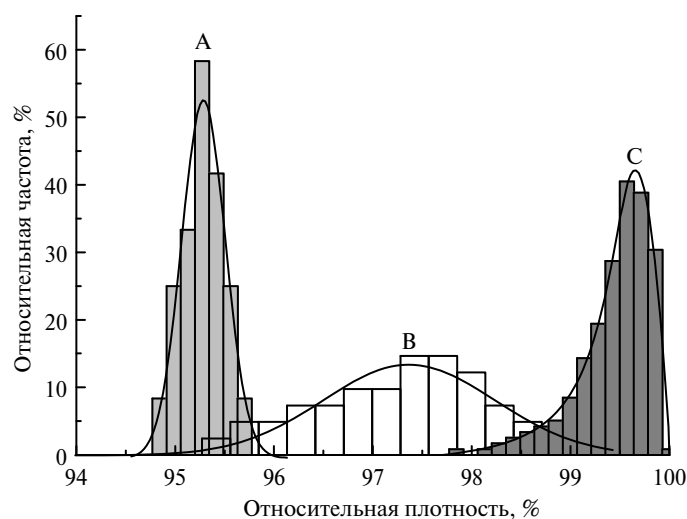


Рис. 6. Статистическое распределение относительной плотности в трех группах образцов: группе А (спекание сBN без добавок при $T_{\text{сп}} \cong 2050 \text{ }^\circ\text{C}$); группе В (спекание сBN без добавок в области ВТС при $T_{\text{сп}} \cong 2300 \text{ }^\circ\text{C}$); группе С (спекание сBN с добавкой Si_3N_4 в области ВТС при $T_{\text{сп}} \cong 2300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Как видно из полученных данных, среднее значение плотности образцов в группе В существенно выше аналогичного значения образцов группы А, но распределение вероятностей сильно размыто вследствие хотя и регулярного, но стохастического по степени деструктивного воздействия агрессивного перколята на структуру спекаемого материала. Для образцов группы С характерна наибольшая величина среднего значения плотности ($d_{\text{ср}} = 3,464 \text{ г/см}^3$) при асимметричном статистическом распределении ее значений в выборке из 230 измерений (см. рис. 6, табл. 2). Функция распределения вероятностей “прижата” к пределу 100 %-ной плотности композита, соответствующему абсолютному значению $d = 3,482 \text{ г/см}^3$. Абсцисса точки максимума функции распределения вероятностей имеет значение $3,468 \text{ г/см}^3$, что соответствует пористости материала $\Pi = 0,4 \text{ } \%$.

Таблица 2. Параметры функций распределения вероятностей в терминах абсолютных значений плотности в трех группах образцов

Группа образцов	Количество образцов (выборка)	Среднее значение плотности*, г/см^3	Положение максимума, г/см^3	Полная ширина функции на половине высоты, г/см^3
А	24	$3,325 \pm 0,001$	3,325	0,018
В	41	$3,398 \pm 0,002$	3,398	0,072
С	230	$3,464 \pm 0,001$	3,468	0,021

*Среднее значение находится в указанном интервале с доверительной вероятностью 95 %.

Превентивное защитное действие добавки Si_3N_4 , очевидно, является основным фактором, определяющим возможность достижения высокоплотного

структурного состояния спеченного материала в условиях ВТС при p, T -воздействии, специфика которого определяется выбором конструкции и материалов ЯВД. Разрыхленное состояние структуры, связанное с межзеренной (химической) деструкцией, не возникает, так как агрессивные перколяты не проникают в образец.

Предполагается также, что интенсификации уплотнения при ВТС может способствовать процесс рекристаллизационной ползучести (механизм растворение-переосаждение), обусловленный наличием сверхкритического флюида в ПК образца [25, 26]. Общепринятая трехступенчатая схема процесса состоит в локальном растворении твердого тела в напряженных участках с повышенным химическим потенциалом, транспорте вещества в сторону меньших концентраций и переосаждении его в зонах с более низким уровнем микроискажений и напряжений структуры. Очевидно, результат действия СКФ будет зависеть от химической природы, характера и степени его воздействия на матричный материал. Однако хорошо известно, что сверхкритические флюиды часто проявляют себя, как чрезвычайно сильные растворители [27].

ПК образца, объем которого непрерывно изменяется в процессе p, T -воздействия, изначально заполнен воздухом, содержащим некоторое количество влаги. На этапах, предшествующих ВТС, в объем ПК поступают также комплексы и радикалы, включая O_2 и CO_2 , термодесорбированные с поверхности частиц cBN , а также N_2 , выделяющийся при частичной диссоциации Si_3N_4 . Отметим, что по данным БЭТ удельная поверхность используемых порошков cBN (марка КМ 10/7) составляет $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ [19]. СКФ сложного состава, по всей видимости, способствует переносу массы при ВТС. Очевидно, растворению подвержены области контактных участков частиц cBN с высоким уровнем напряжений, превышение химического потенциала в которых определяет движущую силу процесса рекристаллизационной ползучести. Результаты электронномикроскопических исследований образцов группы С свидетельствуют в пользу высказанных предположений о наличии процессов растворения-переосаждения, поскольку особенностью границ в материале $cBN-\beta-Si_3N_4$ является округлость их форм, в то время как для исходных частиц cBN характерна полиэдричность при развитом ступенчатом микрорельефе.

Физико-механические характеристики образцов группы С и работоспособность режущего инструмента

Как видно из приведенных выше результатов, плотность образцов группы С максимальна и соответствует диапазону предельно высоких значений d от 97,5 до ~ 100 %, достигаемых при ВТС. С использованием стандартных методов ультразвуковой диагностики и индентирования по Виккерсу изучены основные физико-механические характеристики двух образцов, плотности которых близки к границам указанного диапазона. Обращает на себя внимание тот факт, что даже при относительно незначительном повышении плотности образцов в области предельных значений d (на 1,8 %) свойства спеченного материала существенно улучшаются (табл. 3).

При исследованиях износостойкости композитов состава С в режущем инструменте использовали круглые пластины (режущие вставки) типа RNMN 070300F. Пластины имели различную плотность из диапазона предельных значений d . Кроме этого, испытаны пластины с более низкой (3,3, 3,32 и $3,37 \text{ г/см}^3$) плотностью, полученные спеканием при пониженных температурах за пределами диапазона ВТС, значения относительной плотности состав-

ляли соответственно 94,77, 95,35 и 96,78 %. Таким образом, первые два образца соответствуют диапазону d для пластин группы А, а третий занимает промежуточное положение (см. рис. 6). Скорость i изнашивания инструмента устанавливали для условий продольного непрерывного безударного точения цилиндрической заготовки $\varnothing 35$ мм из твердого сплава ВК15. Использовали прямой проходной резец с механическим креплением пластин. Режимы обработки при фиксированном пути резания: скорость – 17 м/мин; подача – 0,1 мм/об; глубина резания – 0,2 мм.

Таблица 3. Физико-механические характеристики образцов группы С

Плотность композита, г/см ³	Продольная скорость ультразвука, м/с	Модуль Юнга, ГПа	Модуль всестороннего сжатия, ГПа	Твердость по Виккерсу ($P = 50$ Н), ГПа	Трещиностойкость, МН/м ^{3/2}
3,405 (97,8 %)	14180	670	290	29,5±1,7	10,7±0,9
3,468 (99,6 %)	16370	860	440	35,3±2,3	12,6±2,1

Результаты испытаний показали, что наиболее работоспособным является инструмент, оснащенный пластинами группы С с плотностью $3,46\pm 0,02$ г/см³, для которых $i \approx 40$ мкм/мин (рис. 7). Скорость изнашивания инструмента остается относительно невысокой (умеренной) при уменьшении плотности пластин до $3,37$ г/см³, увеличиваясь примерно в два раза. Работоспособность инструмента резко падает при использовании режущих вставок, изготовленных из образцов с более низкой плотностью. Так, для пластин с $d = 3,3$ г/см³ значения i возрастают практически на порядок. Как следует из данных рис. 7, критерием работоспособности пластин может быть не только уровень их плотности, но и значения продольной скорости распространения ультразвуковых колебаний в материале, что можно использовать для экспресс-оценки

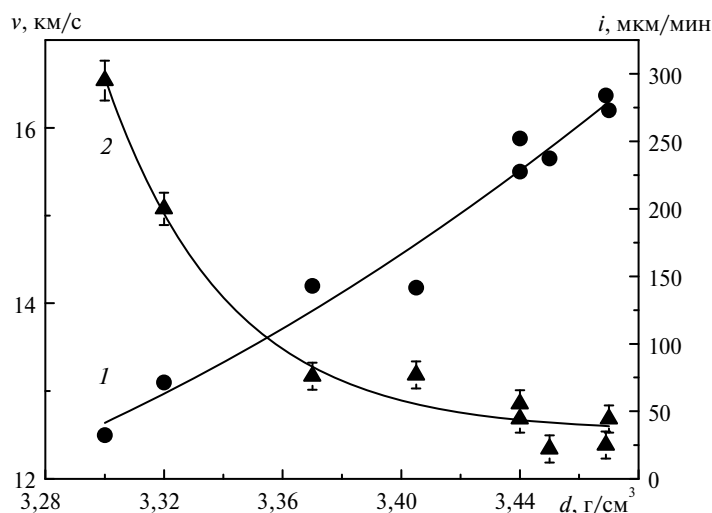


Рис. 7. Скорость распространения ультразвуковых колебаний (1) в материале cBN–Si₃N₄ (~ 3 % (по массе)) и скорость изнашивания инструмента (2) при точении твердого сплава ВК15 в зависимости от плотности материала.

качества пластин в больших партиях. В группе С, очевидно, наилучшие показатели работоспособности режущего инструмента будут обеспечивать пластины с $d = 3,46 \pm 0,02$ г/см³ и, соответственно, с $v = 15,5$ – $16,5$ км/с. Расширенному диапазону $d = 3,37$ – $3,48$ г/см³, включающему умеренные значения i , соответствует диапазон значений $v \cong 14$ – $16,5$ км/с.

Известной областью успешного применения композиционных материалов группы ВН на основе сBN в инструменте является обработка чугунов и закаленных сталей в тяжелых условиях резания. Безусловно, композиты сBN–Si₃N₄, полученные в условиях ВТС, обладая предельно высокой плотностью, достаточно высокой твердостью и трещиностойкостью, можно достаточно эффективно применять для обработки не только чугунов и закаленных сталей, но и, как показали проведенные испытания, карбид-вольфрамовых твердых сплавов группы ВК (содержание Со > 15 % (по массе)), таких как ВК15, ВК20, ВК30.

ВЫВОДЫ

Целесообразность использования наиболее простых конструкций ЯВД в АВД тороидального типа очевидна как с технологической, так и экономической точек зрения в случае массового производства пластин сBN для режущего инструмента методом спекания порошков при высоких (7–9 ГПа) давлениях и относительно низких (1400–2000 °С) температурах. В условиях ВТС ($T_{\text{сп}} = 2200$ – 2600 °С) эффективность применения простых конструкций ЯВД снижается, в связи с резким изменением динамики проникающей перколяции – инфильтрационного загрязнения структуры спекаемого материала, сопровождающегося межзеренной деструкцией, в результате проникновения агрессивных расплавов из среды, передающей давление. Проблема решается путем введения в исходный порошок сBN небольших количеств Si₃N₄ (~ 3 % (по массе)).

Защитное превентивное действие добавки Si₃N₄ связано с частичной диссоциацией соединения в процессе термобарического воздействия, образованием сверхкритического флюида N₂, заполняющего объем ПК образца еще на этапах подъема температуры ($V_{\text{ПК}} \sim 6$ % при 2000 °С). В результате, в условиях ВТС вероятность инфильтрации продуктов разложения и плавления пирофиллита и кальцита (теплоизоляционный материал и материал контейнера ЯВД) в образец становится минимальной, разрыхленное состояние структуры, связанное с межзеренной (химической) деструкцией, не возникает. При этом достигается высокоплотное структурное состояние спеченного материала с $d = 3,46 \pm 0,02$ г/см³. Предполагается, что интенсификации уплотнения при ВТС способствует также и процесс рекристаллизационной ползучести.

При использовании порошков сBN фракции 7–10 мкм для материала, спеченного в области ВТС при $T_{\text{сп}} \approx 2300$ °С ($p = 8$ ГПа, $t = 60$ с), характерны значения твердости по Виккерсу $HV_{0,5} = 35,3 \pm 2,3$ ГПа, трещиностойкости $K_{\text{Ic}} = 12,6 \pm 2,1$ МН/м^{3/2} и модуля Юнга $E \cong 860$ ГПа. Инструмент, оснащенный режущими пластинами из полученного материала на основе сBN с $\cong 3$ % (по массе) Si₃N₄, может эффективно применяться не только для обработки закаленных сталей и чугунов, но и карбид-вольфрамовых твердых сплавов группы ВК (содержание Со > 15 % (по массе)), таких как ВК15, ВК20, ВК30. Приемлемая стойкость инструмента, механизм износа которого связан абразивным воздействием высокотвердого WC, обусловлена предельно высокой

плотностью спеченного инструментального материала, реализуемой в условиях ВТС.

Настоящая работа выполнена в рамках НИР 1.6.7.0128 (№ госрегистрации 0107U010336) госбюджетного финансирования по НАН Украины. Авторы выражают благодарность своим коллегам, результаты сотрудничества с которыми мотивировали написание этой статьи: чл.-кор. НАН Украины В. З. Туркевичу (ИСМ НАН Украины); докт. физ.-мат. наук Г. С. Олейник, кандидатам физ.-мат. наук В. Ф. Бритуну, В. А. Котенко (ИПМ НАН Украины); О. И. Запорожцу (ИМФ НАН Украины); Н. Н. Белявиной (КНУ им. Тараса Шевченко).

Вивчено особливості спікання cBN при тиску ~7,7 ГПа і температурі ~2300 °C в присутності добавки Si₃N₄ (~3 % (за масою)), яка дозволяє блокувати процес проникаючої перколяції розплавів з зовнішнього середовища, яка призводить до міжзеренної деструкції. Одержано матеріал з гранично високою (3,46±0,02 г/см³) густиною, що призначений для широкого використання в різальному інструменті, у тому числі для обробки твердих сплавів групи ВК. Обговорюється механізм превентивної захисної дії Si₃N₄.

Ключові слова: високий тиск, висока температура, кубічний нітрид бору, нітрид кремнію, перколяція, висока щільність, ріжучий інструмент

The features of cBN sintering at a pressure ~7,7 GPa and temperature ~2300 °C in presence of Si₃N₄ add (~3 % (by weight)) have been studied. Silicon nitride blocks the process of penetrating percolation of melts from the external environment resulting in intergranular degradation. A material of extremely high (3,46±0,02 g/cm³) density was made for wide using for cutting tool, including machining of the hard alloys of WC group. The mechanism of preventive protective action of the Si₃N₄ has been discussed.

Keywords: high pressure, high temperature, cubic boron nitride, silicon nitride, percolation, high density, cutting tools

1. Trefilov V. I., Milman Yu. V., Grigoriev O. N. Deformation and rupture of crystals with covalent interatomic bonds // Prog. Crystal Growth and Charact. – 1988. – **16**. – P. 225–277.
2. Виноградов В. Л., Костановский А. В. Определение параметров плавления нитрида бора // Теплофизика высоких температур. – 1991. – **29**, № 6. – С. 1112–1120.
3. Eremets M., Takemura K., Yusa H. et al. Melting of cubic and hexagonal BN // Proc. 3d NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials (ISAM'96): Advanced Materials '96 – New Trends in High Pressure Research, Tsukuba, Japan, 4–8 March, 1996. – P. 169–174.
4. Corrigan F. R., Bundy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem Phys. – 1975. – **63**, № 9. – P. 3812–3820.
5. Хвостанцев Л. Г., Слесарев В. Н. Аппараты высокого давления большого объема для физических исследований // Успехи физических наук. – 2008. – **178**, № 10. – С. 1099–1104.
6. Нікішина М. В., Білявіна Н. М., Барсукова Т. П. та ін. Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів // 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.
7. Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Механизмы первичной рекристаллизации при спекании материалов на основе порошков cBN каталитического синтеза // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 6. – С. 39–49.
8. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C // J. Mater. Res. – 1999. – **14**, N 1. – P. 162–169.
9. Petruscha I. A., Osipov A. S., Smirnova T. I. et al. High-E/low-E CBN/Si₃N₄ composite for heavy interrupted cutting // Proc. 4th Int. Swedish Production Symp. “SPS11”, Lund, Sweden, 3–5 May, 2011. – Lund: Swedish Production Academy, 2011. – P. 161–168.
10. Петруша И. А., Нікішина М. В., Олейник Г. С. и др. Инфильтрационное разрыхление структуры при спекании кубического нитрида бора в условиях высоких давлений и температур // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника

- и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 300–308.
11. *Ter Heege J. H., Renner J.* In situ impedance spectroscopy on pyrophyllite and CaCO_3 at high pressure and temperature: phase transformations and kinetics of atomistic transport // *Phys. Chem. Minerals.* – 2007. – **34**. – P. 445–465.
 12. *Suito K., Namba J., Horikawa T. et al.* Phase relations of CaCO_3 at high pressure and high temperature // *Am. Mineral.* – 2001. – **86**. – P. 997–1002.
 13. *Давыдов В. А., Ревин О. Г., Слесарев В. Н.* Диффузия компонентов литографского камня в графит при высоких давлениях и температурах // *Сверхтв. материалы.* – 1982. – № 3. – С. 3–7.
 14. *Беженарь Н. П., Андреев О. Н., Товстооган 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.
 15. *Шульженко А. А., Божко С. А., Соколов А. Н. и др.* Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
 16. *Лещук А. А., Новиков Н. В., Левитас В. И.* Моделирование термомеханического состояния реакционной ячейки АВД при спонтанной кристаллизации алмазов // *Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля.* – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов / Под ред. А. А. Шульженко. – Киев, 2003. – С. 96–118.
 17. *Смирнова Т. И.* Образование алмаза на поверхности графита в контакте с литографским камнем в условиях высоких давлений и температур // *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. 214–218.
 18. *Бражкин В. В., Волошин Р. Н., Ляпин А. Г., Попова С. Н.* Фазовые равновесия в частично открытых системах под давлением: разложение стехиометрического оксида GeO_2 // *Успехи физических наук.* – 2003. – **173**, № 12. – С. 1359–1366.
 19. *Петруша И. А., Никишина М. В., Боримский И. А. и др.* Инфильтрационные явления в условиях высокого давления при спекании кубического нитрида бора // *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.
 20. *Богатырева Г. П., Зусманов Е. Р., Котова Н. В. и др.* Зависимость физических свойств кристаллов нитрида бора от их размеров // *Журн. техн. физики.* – 1997. – **67**, № 6. – С. 36–40.
 21. *Крыль Я. А.* Высокотемпературное газостатическое уплотнение нитрида кремния. – К.: Наук. думка, 1993. – 143 с.
 22. *Kisliy P. S., Kryl Ya. A.* Massentransport in nichtmetallischen Nitrogen unter hohem Druck // *Proc. 7th Int. Pulvermet. Tagung DDR, Dresden, 1981.* – **1**. – S. 149–160.
 23. *Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н.* Нитрид бора. Структура, свойства, получение. – К.: Наук. думка, 1987. – 200 с.
 24. *Семченко Г. Д.* Современные процессы в технологии конструкционной керамики. – Харьков: “Телиос”, 2011. – 276 с.
 25. *Fletcher R. C.* Effects of pressure solution and fluid migration on initiation of shear zones and faults // *Tectonophysics.* – 1998. – **295**, N 1–2. – P. 139–165.
 26. *Dythe D. K., Renard F., Feder J. et al.* High-resolution measurements of pressure solution creep // *Phys. Rev. E.* – 2003. – **68**, art. 011603.
 27. *Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Рыжов В. Н. и др.* Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? // *Успехи физических наук.* – 2012. – **182**, № 11. – С. 1137–1156.

Ин-т сверхтвердых материалов

Поступила 30.12.14

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Ин-т прогрессивных технологий обработки (Краков, Польша)