

12. Rutter E. H. Pressure solution in nature, theory and experiment // J. Geol. Soc. – 1983. – V.140. – P. 725–740.
13. Fletcher R. C. Effects of pressure solution and fluid migration on initiation of shear zones and faults // Tectonophysics. – 1998. – V. 295, N 1–2. – P. 139–165.
14. High-resolution measurements of pressure solution creep / D. K. Dysthe, F. Renard, J. Feder, et al. // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 68. – P. 011603–1–13.
15. Крыль Я. А. Высокотемпературное газостатическое уплотнение нитрида кремния. – К.: Наук. думка, 1993. – 143 с.
16. Kisliy P. S., Kryl Ya. A. Massentransport in nichtmettalischen Nitrogen unter hohem Druck // Proc. 7th Int. Pulvermet. Tagung DDR, Dresden, 1981. – V. 1. – P. 149–160.
17. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др. // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 11. – С. 1137–1156.

Поступила 08.07.13

УДК 621.762.5

**М. П. Беженар**, д-р техн. наук, **С. М. Коновал**, **Т. О. Гарбуз**, кандидати технічних наук<sup>1</sup>,  
**Н. М. Білявина**<sup>2</sup>, канд. фіз.-мат. наук

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

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

## ВПЛИВ УМОВ ОДЕРЖАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИТИВ СИСТЕМИ cBN–TiN–Al, ОТРИМАНИХ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Наведено результати дослідження властивостей надтвердих композитів (густини, твердості, питомого електроопору), одержаних спіканням шихти, що містить 0–40% нитриду титану, 10% алюмінію, решта – кубічний нитрид бору (7,7 ГПа, 1300–2300 К). З'ясовано, що залежності властивостей від температури спікання і вмісту TiN у шихті зумовлено особливостями формування фазового складу композиту при реакційному спіканні.

**Ключові слова:** кубічний нитрид бору, нитрид титану, високий тиск, реакційне спікання, надтвердий композит, фазовий склад, твердість, густина, питомий електроопір.

### Вступ

Полікристалічні надтверді матеріали на основі кубічного нитриду бору (PCBN) широко відомі у світі як інструментальні матеріали для оснащення лезового інструменту, ефективного при обробленні загартованих сталей, чавунів, спеціальних сплавів, інших важкооброблюваних матеріалів. Для чистових і напівчистових операцій металооброблення, як правило, у складі шихти cBN використовують одну із тугоплавких сполук – карбід, нитрид або карбонітрид титану [1]. Недоліком композитів, отриманих із двокомпонентної шихти cBN–TiN, є утворення твердого розчину кисню на базі кристалічної ґратки кубічного нитриду бору [2; 3], що призводить до зниження термостійкості інструменту внаслідок формування під дією високих температур різання сполук низької міцності – оксиду бору та графітоподібного нитриду бору. Для уникнення утворення цих сполук у шихту додавали алюміній, який ефективно зв'язує кисень.

### Матеріали і методи досліджень

У пропонованій роботі наведено результати дослідження властивостей композитів, одержаних реакційним спіканням порошків системи cBN–Al–TiN при тиску 7,7 ГПа і температурах 1300–2300 К. Шихта для спікання – мікропорошок cBN виробництва ІНМ НАН України марки КМ 7/5, алюміній марки АСД, фракція –40 та TiN Донецького заводу

хімічних реактивів із розміром зерен від 0,5 до 2 мкм. Склад шихти: Al – 10% за масою, TiN – 0, 8, 16, 24, 32 і 40% за масою, решта cVN. Спінання здійснювали в апараті високого тиску «тороїд». Густину зразків правильної геометричної форми розраховували за геометричними розмірами і масою з похибкою вимірювань до 0,01 г/см<sup>3</sup>. Твердість композитів визначали методом інденування пірамідою Кнупа за допомогою твердоміра ПМТ-3, навантаження на індентор становило 9,8 Н. Електричний опір вимірювали цифровим омметром ЩЗ4, призначеним для діапазону 10<sup>-3</sup>–10<sup>9</sup> Ом. Рентгеноструктурним аналізом (ДРОН-3, CuKα випромінювання) досліджували фазовий склад композитів.

### Результати досліджень

Криві залежності густини композитів від температури спікання показано на рис. 1.

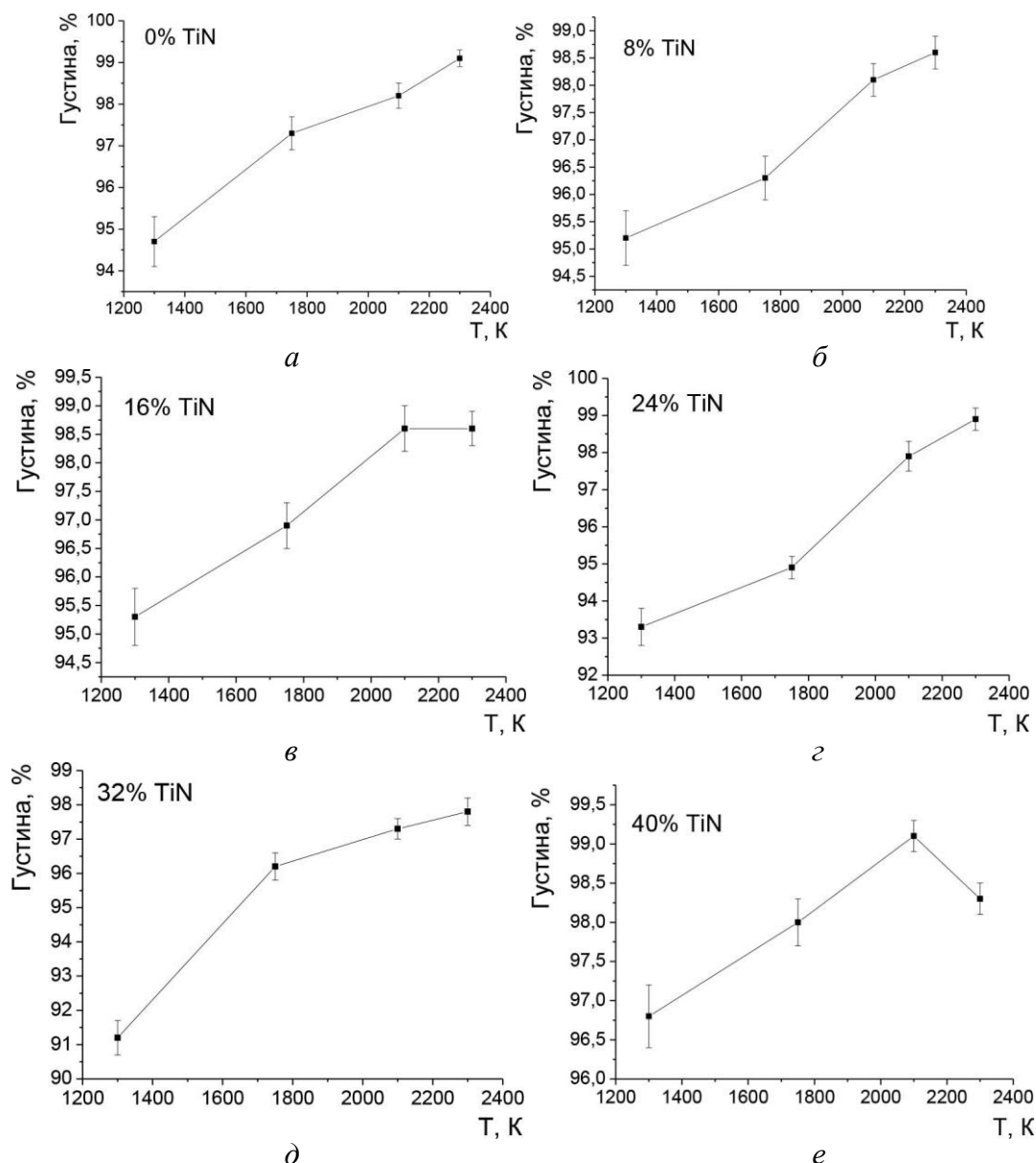


Рис. 1. Густина композитів в залежності від температури спікання. Кількість TiN в шихті – 0 (а), 8 (б), 16 (в), 24 (г), 32 (д) і 40 (е) % за масою

У зв'язку з тим, що композити одержали з шихти різного фазового складу, густина наведена у відносних одиницях, а саме як співвідношення густини композита та шихти (у відсотках). Вибір густини шихти як опорного значення зумовлений тим, що хімічна взаємодія при спіканні може відбуватися кількома шляхами, при цьому продукти реакції,

зазвичай, є не чистими фазами, а твердими розчинами, нестехіометричними сполуками та ін. Щоправда, вихідні порошки так само можуть бути нестехіометричними (TiN), або містити в своїй структурі інші елементи, наприклад, кисень, що характерно як для cBN [4–6], так і для TiN [3; 7]. Наприклад, якщо у кристалічній ґратці BN 15% атомів азоту замінити атомами кисню, що спостерігалось для даної сполуки [4–6], то рентгенівська густина фази зміниться від 3,491 до 3,456 г/см<sup>3</sup>, тобто знизиться на 1%. Подібна ситуація і з фазою TiN. Але в даній роботі поправки на можливі вакансії, тверді розчини та нестехіометрію не робились.

Варто відмітити, що для всіх складів шихти залежності густини від температури спікання подібні, з підвищенням температури густина композитів збільшується. Тільки для випадку шихти з 40% TiN при максимальній температурі густина зменшується, що може бути зумовлено як утворенням фаз низької густини, так і процесами збиральної рекристалізації в першу чергу в фазі TiN, що може призводити до появи пористості.

Залежність твердості композитів від температури спікання (рис. 2) дуже подібна до такої ж залежності густини. З підвищенням температури спікання збільшується твердість для всіх складів шихти, крім випадків з 32% і 40% TiN. Причиною зниження твердості, як і в випадку з густиною, може бути утворення фаз з низькою твердістю, а також процеси відпалу дефектів кристалічних ґраток фаз композиту [8].

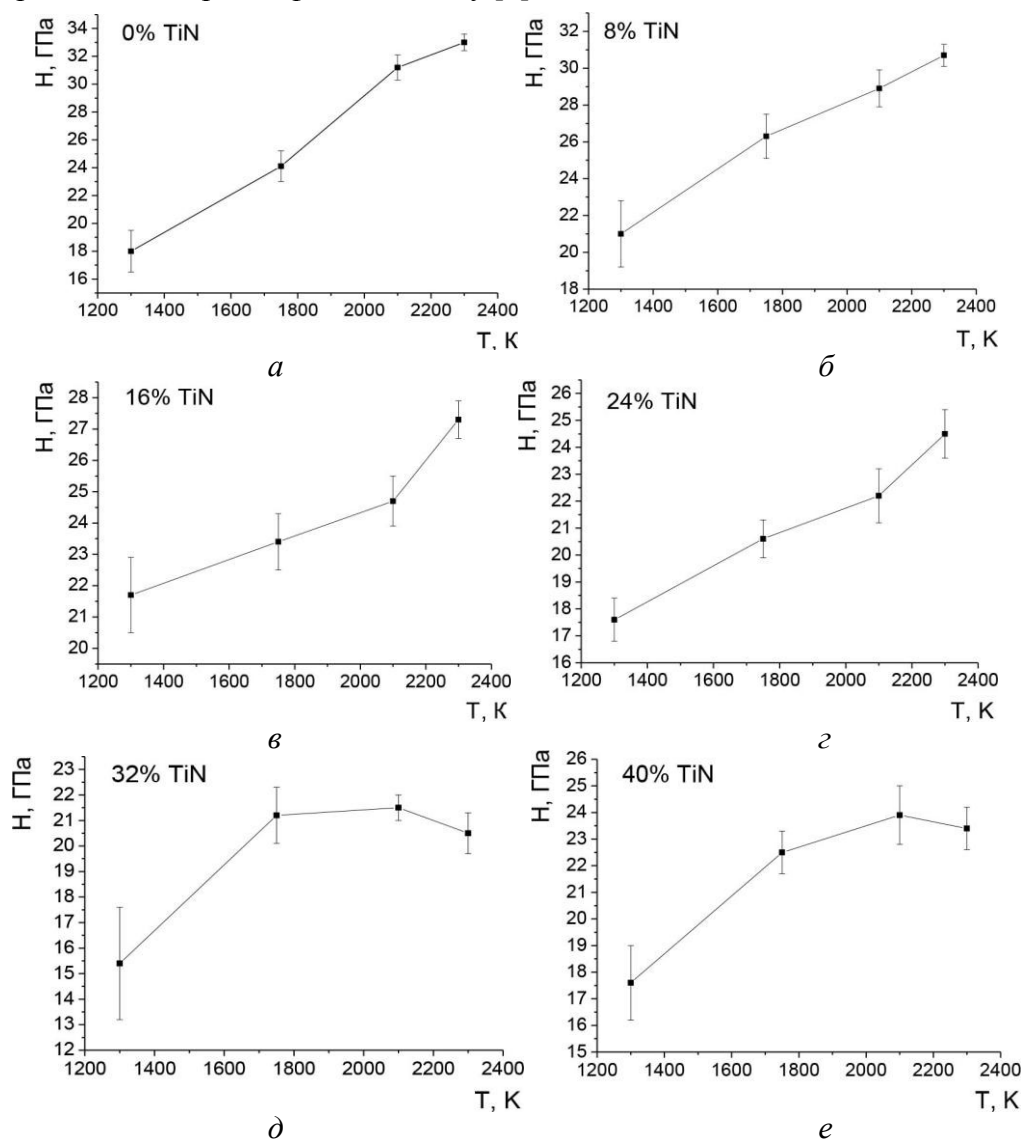


Рис. 2. Твердість композитів в залежності від температури спікання. Кількість TiN в шихті – 0 (а), 8 (б), 16 (в), 24 (г), 32 (д) і 40 (е) % за масою

Зі збільшенням кількості TiN в шихті характер зміни твердості залежить від температури спікання (рис. 3).

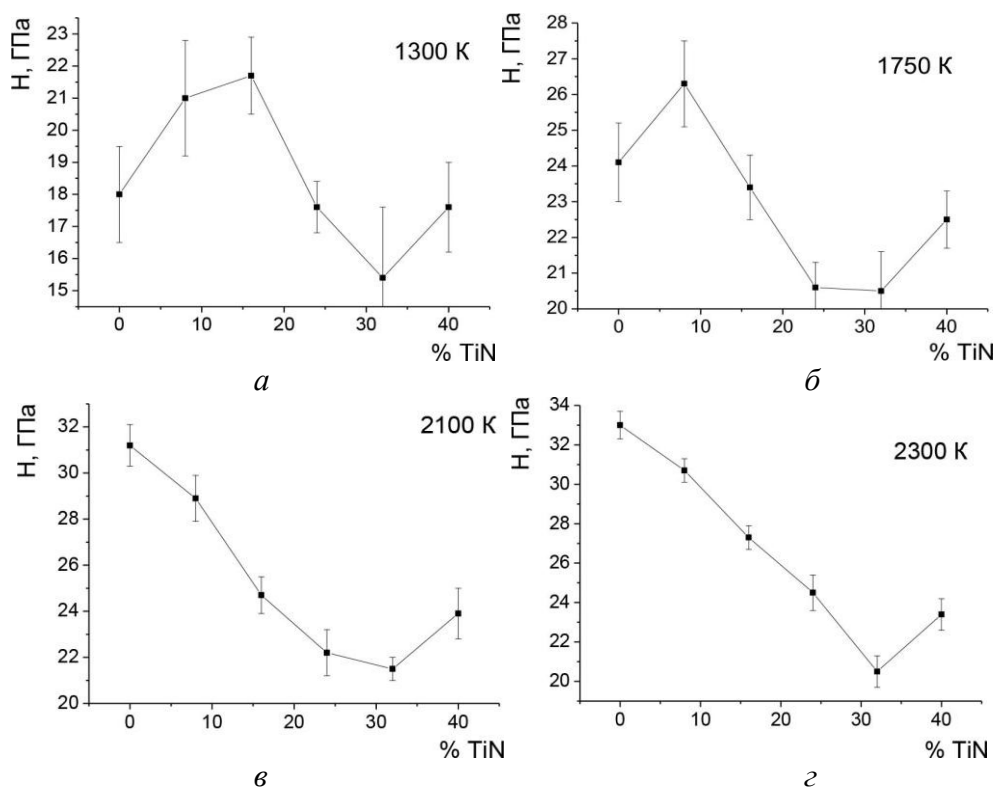


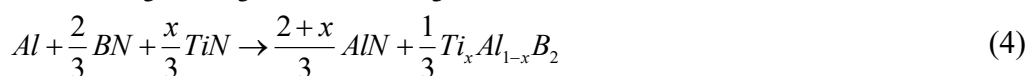
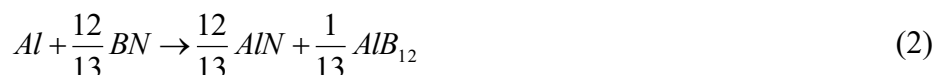
Рис. 3. Залежність твердості композитів від вмісту TiN в шихті. Температури спікання, К: 1300 (а), 1750 (б), 2100 (в) і 2300 (г)

Для композитів, одержаних при температурах 1300 і 1750 К, спостерігали максимум твердості (при 8–16% TiN у шихті) і мінімум (при 32%), для композитів, одержаних при температурах 2100 і 2300 К – тільки мінімум (при 32%).

Залежність питомого електроопору композиту від вмісту TiN у шихті прогнозована, чим більше електропровідного TiN, тим нижчий питомий електроопір композиту (рис. 4).

Але температура спікання композиту також має суттєвий вплив на величину його питомого електроопору, особливо при невеликих кількостях TiN в шихті. На рис. 5 приведені такі залежності для композитів, одержаних з шихти, в складі якої 8 і 16% TiN.

Для пояснення наведених залежностей розглянемо формування фазового складу композиту при спіканні. Хімічна взаємодія в системі cBN-Al-TiN може відбуватись за такими реакціями:



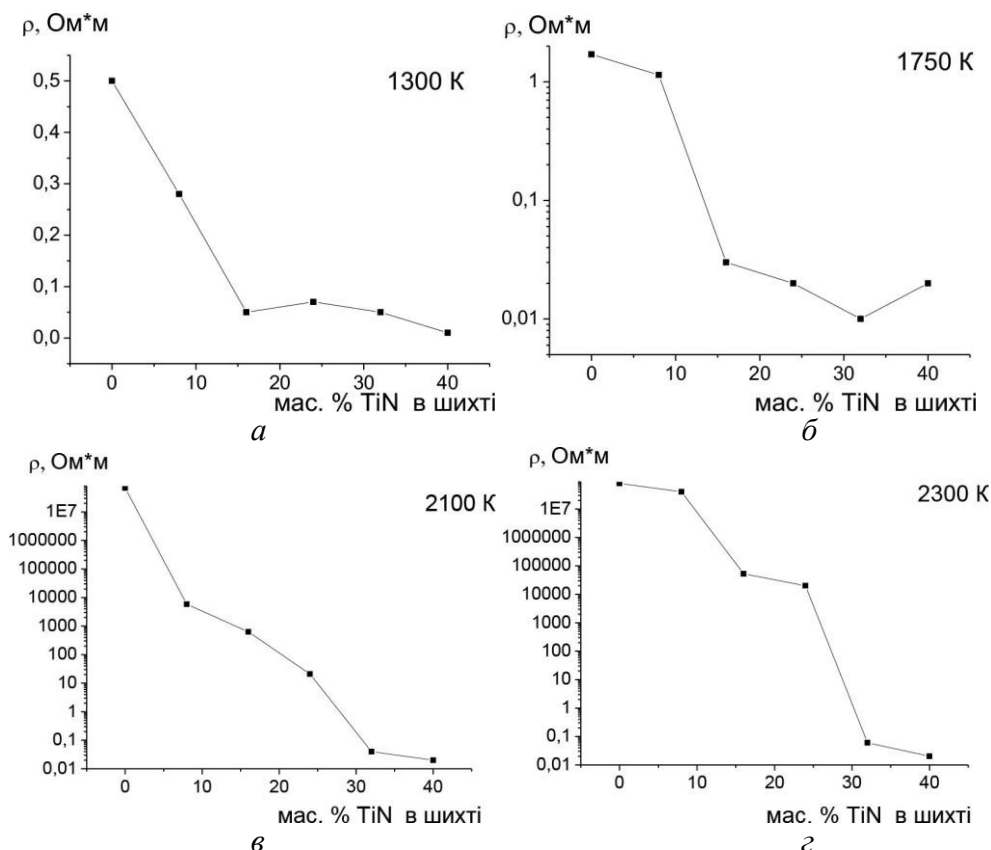


Рис. 4. Залежність питомого електроопору композитів від кількості TiN в шихті. Температура спікання 1300 (а), 1750 (б), 2100 (в) і 2300 К (г)

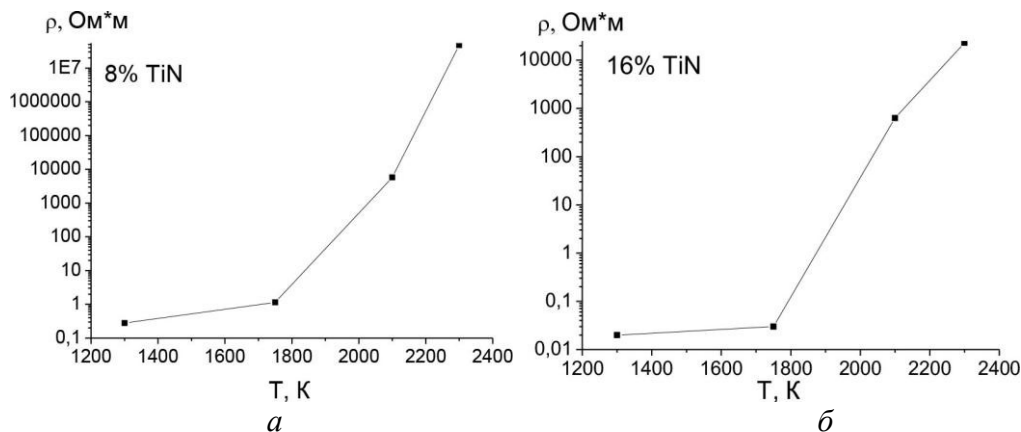


Рис. 5. Залежності питомого електроопору композитів від температури спікання. Вміст TiN у шихті – 8 (а), 16 (б) % за масою

У складі композиту методами XRD виявили поряд з вихідними cBN і TiN також сполуки AlN, AlB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, в окремих випадках – залишковий Al. Фазовий склад досліджуваних зразків наведено в таблиці.

Слід зазначити, що згідно з нашими попередніми дослідженнями фази AlN, AlB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, як правило, є твердими розчинами: в AlN розчиняється бор [9], AlB<sub>2</sub> і TiB<sub>2</sub> так само утворюють між собою твердий розчин виду Al<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> [10].

**Фазовий склад композитів системи cBN–Al–TiN залежно від умов спікання. Тиск спікання – 7,7 ГПа**

Вміст TiN в шихті, %	Температура спікання, К	Вміст фаз у композиті, % мас.					
		cBN	TiN	AlN	TiB <sub>2</sub>	Al	AlB <sub>2</sub>
0	1300	87	–	11	–	2	–
	1750	83	–	9	–	1	7
	2100	84	–	9,7	–	0,3	6
	2300	87	–	13	–	–	–
8	1300	77	12	1	6	4	–
	1750	72	12	6	–	2	8
	2100	73	11,5	7	–	0,5	8
	2300	76	10	10	–	–	4
16	1300	65	16	11	–	1	7
	1750	65	19	7	–	1	8
	2100	65	19	8	–	–	8
	2300	65	17	11	–	–	8
24	1300	57	28	6	–	3	6
	1750	57	28	5	–	1	9
	2100	56	28	7	–	0,5	9
	2300	55	28	9	–	–	8
32	1300	47	34	9	10	–	–
	1750	44	34	10	12	–	–
	2100	46	35	9	11	–	–
	2300	46	30	9	15	–	–
40	1300	37	38	9	16	–	–
	1750	42	46	3	8	1	–
	2100	38	43	7	11	–	–
	2300	37	38	9	16	–	–

**Обговорення результатів**

Як зазначалось, зниження густини композитів, одержаних при температурі 2300 К зумовлено утворенням в результаті взаємодії між компонентами шихти фаз низької густини, при цьому мались на увазі AlB<sub>12</sub>, AlB<sub>10</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>6</sub>O. Але за результатами XRD аналізу такі фази не були виявлені в складі композиту, можливо, через їх відсутність, або малу кількість. Варто зазначити ще складність XRD ідентифікації вказаних сполук через малу інтенсивність відбиттів, причиною яких є низькі атомний фактор (легкі елементи) і фактор повторювання (складні кристалічні ґратки).

Аналіз даних таблиці вказує ще на один фактор. У складі композитів, одержаних з шихти з вмістом 40% TiN при 2100 К в результаті хімічної взаємодії в більшій мірі утворюється твердий розчин TiN–AlN зі структурою типу NaCl. У складі композиту TiN більше, ніж було в вихідній шихті, і це при тому, що частина титану увійшла в новоутворений TiB<sub>2</sub>. А в композитах, одержаних при 2300 К в більшій мірі утворюється TiB<sub>2</sub> (твердий розчин Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub>). Рентгенівська густина TiN – 5,44 г/см<sup>3</sup>, кубічного AlN – 3,60–4,12 (за різними даними), гексагонального AlN – 3,26 г/см<sup>3</sup>, TiB<sub>2</sub> – 4,53 г/см<sup>3</sup>, AlB<sub>2</sub> – 3,18 г/см<sup>3</sup>. Тобто, якщо реакційна взаємодія зміщена в сторону утворення твердих розчинів TiN– AlN, густина композиту буде вищою, що і спостерігається для зразків, одержаних при 2300 К. Важливим фактором для хімічної взаємодії між компонентами шихти є поверхня контакту рідкого алюмінію з cBN і TiN. Питома поверхня порошку кубічного нітриду бору KM7/5 – 0,37 м<sup>2</sup>/г, а TiN 2/0,5 – 2,9 м<sup>2</sup>/г. В шихті з 8% TiN питома поверхня cBN і TiN відповідно 0,30 і 0,23 м<sup>2</sup>/г,

тобто рідкий алюміній переважно контактує з cBN, серед продуктів реакції переважає  $AlB_2$  і  $AlN$ . В шихті з 40% TiN питома поверхня cBN і TiN відповідно 0,19 і 1,1 м<sup>2</sup>/г, рідкий алюміній переважно контактує з TiN, серед продуктів реакції переважає  $Ti_xAl_{1-x}B_2$  і  $Ti_xAl_{1-x}N$ .

Зниження твердості композитів, одержаних при 2300 К з шихти з вмістом 40% TiN (див. рис. 2), найімовірніше, є наслідком інтенсифікації процесів відпалу у фазах композиту. Можлива причина максимумів твердості композитів, одержаних з шихти з 8 % TiN при температурах 1750 і 1300 К – відносно висока густина при значній кількості надтвердої фази і можливість деформаційного зміцнення високомодульними складовими зв'язки. Можлива причина мінімуму твердості для композитів, одержаних з шихти з вмістом 32% TiN – перехідний характер структури композиту, а саме перехід від одно- до двокаркасного композиту, причому другий каркас з TiN. Така структура реалізується для композитів, одержаних з шихти з 40% TiN. Для прикладу, фазовий склад композиту, одержаного з шихти з 40% TiN при 2100 К за об'ємом – 45% cBN, 32% TiN, 8% AlN і 14%  $TiB_2$ , а сумарна кількість електропровідних фаз TiN і  $TiB_2$ , становить 46% за об'ємом, що і підтверджується даними по питомому електричному опору композитів (див. рис. 4). Низький питомий електроопір композитів, одержаних при температурах 1300 К і 1750 К навіть за відсутності TiN в шихті пояснюється залишковим алюмінієм, який був рівномірно розподілений в порах композиту при попередньому просоченню і не повністю прореагував з компонентами шихти на стадії реакційного спікання.

### Висновки

З підвищенням температури спікання густина композитів збільшується. Тільки для шихти з вмістом 40% TiN при максимальній температурі (2300 К) густина зменшується, що може бути спричинено як утворенням фаз низької густини, так і відпалом дефектів кристалічних ґраток фаз композиту.

Твердість збільшується для всіх складів шихти з підвищенням температури спікання, крім випадків з вмістом 32 і 40 % TiN. Найімовірніша причина зниження твердості композитів, одержаних з шихти з вмістом 32 і 40 % TiN за температури спікання 2300 К – інтенсифікація процесів відпалу у фазах композиту.

Можлива причина мінімуму твердості для композитів, одержаних з шихти з вмістом 32% TiN – перехідний характер структури композиту, а саме перехід від одно- до двокаркасного композиту, причому другий каркас з TiN.

Причина максимуму твердості композитів, одержаних з шихти з вмістом 8% TiN при температурах 1750 і 1300 К – відносно висока густина композиту за значного вмісту надтвердої фази, а також можливість деформаційного зміцнення структури високомодульними складовими зв'язки.

Залежність питомого електроопору композиту від вмісту TiN в шихті прогнозована, чим більше електропровідного TiN, тим нижчий питомий електроопір композиту. Температура спікання композиту також має суттєвий вплив на величину його питомого електроопору, особливо при невеликих кількостях TiN в шихті.

Низький питомий електроопір композитів, одержаних при температурах 1300 К і 1750 К навіть за відсутності TiN в шихті пояснюється залишковим алюмінієм, який був рівномірно розподілений в порах композиту при попередньому просоченні і не повністю прореагував з компонентами шихти на стадії реакційного спікання.

*Приведены результаты исследования свойств сверхтвердых композитов (плотности, твердости, удельного электросопротивления), полученных спеканием шихты, содержащей 0 – 40% нитрида титана, 10% алюминия, остальное – кубический нитрид бора (7,7 ГПа, 1300–2300 К). Выяснено, что зависимость свойств от температуры спекания и содержания TiN в шихте обусловлена особенностями формирования фазового состава композита при реакционном спекании.*

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора, нитрид титана, высокое давление, реакционное спекание, сверхтвердый композит, фазовый состав, твердость, плотность, удельное электросопротивление.

*The results of research on the properties of superhard composites (density, hardness, electric resistivity) are showing. Composites obtained of sintering mixture consisting titanium nitride (0–40%), aluminum (10%), rest of cubic boron nitride (7,7 GPa, 1300–2300 K). The curves according to the properties of sintering temperature and amount of TiN in mixture due to the peculiarities of formation of phase structure of composite with reaction sintering.*

**Key words:** cubic boron nitride, titanium nitride, high pressure, reaction sintering, superhard composite, phase composition, hardness, density, electric resistivity.

### Література

1. Беженар Н. П. Кубический нитрид бора, поликристаллические и композиционные материалы на его основе. // Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии. – Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. К: Наук. думка, 2008. – т. 2. – кн. 1. – С. 503–511.
2. Физико-химическое взаимодействие при спекании в условиях высокого давления сфалеритного нитрида бора с нитридом титана / Н. П. Беженарь, С. А. Божко, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив // Сверхтвердые матер. – 1997. – №1. – С. 9–13.
3. Исследование твердофазного взаимодействия при спекании сфалеритного нитрида бора с карбидом и нитридом титана в присутствии кислорода при высоком давлении / Н. П. Беженарь, С. А. Божко, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив // Сверхтв. материалы. – 1998. – №2. – С. 29–35.
4. Беженарь Н. П. О нестехиометрии кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 1998. – №5. – С. 13–19.
5. Структурні вакансії в кристалічній ґратці сфалеритного нітриду бору / О. О. Шульженко, М. П. Беженар, О. М. Соколов, С. А. Божко // Доп. НАНУ – 2000, – №7. – С. 108–114.
6. Гаршин А. П., Швайко-Швайковский В. Е. Механизм окисления и нестехиометрия кубического нитрида бора // ДАН РАН. Физ. химия. – 1992. – № 5. – С.1034–1037.
7. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IV-а и V-а подгрупп. – 1981. – М.: Наука, – 144 с.
8. Беженар М. П. Дослідження пластичної деформації та утворення твердих розчинів при спіканні кубічного нітриду бору з тугоплавкими сполуками // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №2. – С. 24–28.
9. Твердые растворы в системах cBN–Al и cBN–Al–TiB<sub>2</sub>, полученные при высоких давлениях и температурах / Н. П. Беженар, С. М. Коновал, Т. А. Гарбуз и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – т. 21. – № 1. С. 102–108.
10. Дибориды титану/алюмінію в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі cBN–TiC–Al / М. П. Беженар, С. А. Божко, Т. О. Гарбуз, та ін. // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 5. – С. 40–50.

Надійшла 14.06.13 р.