

УДК 536.421

А.В. Ножкина¹, д-р техн. наук; **Д.Н. Колчманов**¹, **М.Н. Сорокин**²,
Л.М. Крюкова², кандидаты физико-математических наук;
А.А. Ермолаев², **А.И. Лаптев**², кандидаты технических наук

¹ *ОАО "Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента", г. Москва, Россия*

² *Московский государственный институт стали и сплавов, г. Москва, Россия*

РАЗРАБОТКА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛОТНЫХ ФОРМ НИТРИДА БОРА

The purpose of the present work - a choice of criteria for carrying out of not destroying quality monitoring with application of modern x-ray devices and techniques.

В настоящее время для обработки закаленных сталей и чугунов широко используют режущий инструмент из поликристаллических сверхтвердых материалов (СТМ) на основе плотных форм нитрида бора (ПФНБ). С разработкой низкотемпературных адгезионноактивных припоев для их пайки может существенно расширяться номенклатура выпускаемого инструмента [1]. Известно, что нитрид бора имеет несколько кристаллографических модификаций [2]. Кристаллохимические характеристики различных модификаций нитрида бора приведены в таблице 1. Механические свойства различных форм нитрида бора существенно различаются. Если гексагональная модификация применяется как смазка, то сфалеритная обладает высокой твердостью, уступающей только алмазу.

Основным методом получения СТМ на основе ПФНБ является их синтез при высоких давлениях и температурах. Превращение слоистых форм нитрида бора в тетраэдрические сопряжено с преодолением значительных энергетических барьеров, поскольку требуют коренной перестройки кристаллической решетки и изменения типа химической связи. Исследование закономерностей прямых фазовых переходов в нитриде бора при давлении 4–13 ГПа в широком интервале температур провели ученые Корриган и Банди [3]. Превращение BN_r в плотные формы начинается при $p = 8,5$ ГПа и $T = 1300$ К и до $T = 1900$ К образуется только BN_b ; в области температур 1900–2400 К образуются обе тетраэдрические модификации BN ; при более высоких температурах – только $\text{BN}_{сф}$. Исследования кинетики прямых фазовых переходов BN_b и BN_r в $\text{BN}_{сф}$ при статистическом давлении 8 ГПа и различных температурах проведено в работе [4]. Было установлено существенное различие кинетических кривых превращения различных исходных структур в сфалеритную модификацию при относительно невысокой температуре (до 2270 К). Кроме того, существенную роль играет степень кристаллографического совершенства и химической чистоты исходных материалов. Скорость превращения $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_{сф}$, как показано в [5], повышается с давлением.

Для разработки процессов синтеза СТМ на основе ПФНБ с учетом особенностей полиморфных переходов, происходящих в различных термодинамических и кинетических условиях, используют два типа камер высокого давления (КВД) – «чечевица», до 6,5 ГПа, и «тороид» до 10 ГПа. В промышленности широко применяют СТМ на основе ПФНБ типа Эльбор-Р и Гексанит-Р. При их синтезе используют исходные материалы с различной степенью дефектности, кроме того, процесс синтеза протекает в экстремальных условиях, приводящих к разрушению камер высокого давления, и как следствие изменению параметров синтеза. В сочетании со сложным характером физико-химических процессов, протекающих при синтезе на основе ПФНБ, это приводит к нарушению стабильного воспроизводства условий синтеза и появлению брака.

Проводимый контроль качества поликристаллов должен позволять классифицировать СТМ ПФНБ на группы качества, пригодные для изготовления различных видов инструмента.

При синтезе Эльбора-Р в качестве исходных материалов используют порошки гексагонального и сфалеритного нитрида бора совместно с катализатором на основе магния, при синтезе Гексанита-Р – порошки нитрида бора вюрцитной модификации, иногда с добавками, вводимыми для снижения параметров синтеза и его ускорения. Из данных табл. 1 следует, что BN_{Γ} имеет значительно меньшую плотность, чем $BN_{сф}$ и $BN_{в}$. Таким образом, плотность синтезируемых поликристаллов может служить критерием качества поликристаллов Эльбор-Р. Выбрать плотность в качестве критерия качества поликристаллов Гексанита-Р невозможно, поскольку плотность исходных и конечных фаз при его синтезе примерно одинакова. В то же время появление современного рентгеновского оборудования [6] и программного обеспечения для расчета рентгенограмм [7] позволяет с достаточной скоростью для разработки неразрушающих методов контроля определять фазовый состав поликристаллов СТМ. В этой связи цель настоящей работы состоит в выборе критериев для использования в неразрушающем методе контроля современных рентгеновских приборов и методик.

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики различных модификаций нитрида бора [2]

Модификация	Пространственная группа	Координационное число	Количество атомов в элементарной ячейке	Параметры структуры			Кристаллическая форма и тип связи	ρ , г/см ³
				d , нм	c , нм	l , нм		
Гексагональная	$P6_3/mmc$	3	4	0,2504	0,66612	0,14457	слоистая	2,29
Ромбоэдрическая	$R3m$	3	6	0,2504	1,001	0,145	слоистая	2,29
Кубическая	$F43m$	4	8	0,3615	–	0,1567	тетраэдрическая	3,51
Гексагональная	$P6_3mc$	4	4	0,255	0,423	0,1575	тетраэдрическая	3,51

Результаты расчетов теоретических рентгенограмм поликристаллических образцов основных модификаций нитрида бора приведены в табл. 2 [8].

Таблица 2. Расчет рентгенограмм BN_{Γ} , $BN_{сф}$ и $BN_{в}$. [8]

$d \cdot 10^{10}$, м	θ_{Cu}^*	BN_{Γ}		$BN_{сф}$		$BN_{в}$	
		hkl	$I_{отн.}$	hkl	$I_{отн.}$	hkl	$I_{отн.}$
3,331	13,37	002	100	–	–	–	–
2,208	20,43	–	–	–	–	100	100
2,169	20,80	100	17				
2,115	21,37	–	–	–	–	002	56
2,087	21,66	–	–	111	100	–	–
2,062	21,93	101	6	–	–	–	–
1,956	23,22	–	–	–	–	101	75
1,818	25,07	102	15				
1,809	25,20	–	–	200	6	–	–
1,527	30,34	–	–	–	–	102	22
1,665	27,56	004	6				
1,275	37,1	–	–	220	37	110	40
1,252	37,97	110	7				
1,188	40,44	–	–	–	–	103	40
1,172	41,09	112	10	–	–	–	–
1,091	44,92	–	–	311	24	112	26

* – угол отражения Вульфа-Брегга в $Cu K_{\alpha 1}$ -излучении

Методически работа заключалась в следующем. Были изготовлены цилиндрические образцы Эльбора-Р диаметром 3,8 мм и высотой 2,2 мм и Гексанита-Р диаметром 4,5 мм и высотой 2,9 мм. Затем проведен предварительный визуальный и для Эльбора-Р денсиметри-

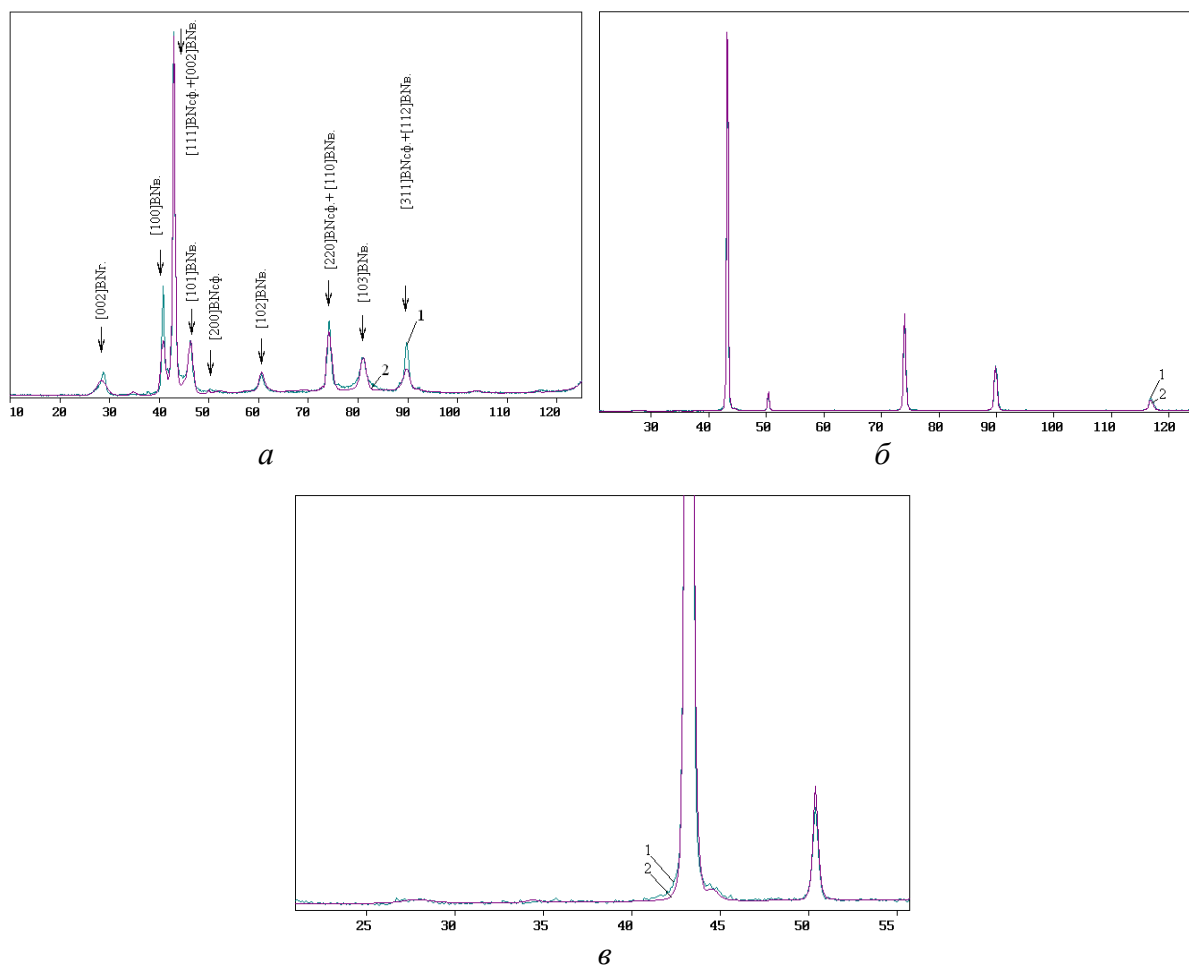
ческий контроль. Далее был осуществлен рентгенофазовый анализ всех образцов со стороны торцевой поверхности.

Таблица 3. Фазовый состав и износ задней поверхности резца при испытании на резание образцов Эльбора-Р и Гексанита-Р

№ п/п	Эльбор-Р			Износ, мм	Гексанит-Р					Средний износ по группе, мм
	Объемная доля, %				Объемная доля, %			Износ, мм		
	BN _{сф}	MgB ₂	BN _г	№ п/п	BN _{сф}	BN _н	BN _г			
1	99,2	0,8	–	0,16	I группа					0,12
2	98,9	1,1	–	0,13	1	91	9	–	0,12	
3	99,2	0,8	–	0,13	3	90	10	–	0,12	
4	99,7	0,3	–	0,13	4	95	5	–	0,13	
5	99,2	0,8	–	0,13	6	90	10	–	0,15	
6	98,7	0,5	0,8	0,14	9	89	11	–	0,11	
7	99,7	0,3	–	0,12	11	91	9	–	0,12	
8	99,4	0,6	–	0,13	14	72	28	–	0,12	
9	99,4	0,6	–	0,14	II группа					
10	99,6	0,4	–	0,16	2	49	48	3	0,19	0,16
11	99,7	0,3	–	0,14	10	60	39	1	0,13	
12	99,6	0,4	–	0,07	13	58	39	3	0,15	
13	99,6	0,4	–	0,14	III группа					0,26
14	99,4	0,3	0,3	0,14	5	31	45	24	0,23	
15	97,7	0,5	1,8	0,18	7	43	49	8	0,26	
					8	53	42	8	0,24	
					12	35	35	30	0,29	

Съемку образцов проводили в отфильтрованном $Cu K_{\alpha}$ -излучении в дискретном режиме на дифрактометре ДРОН-3. Интервал съемки 2θ составлял $10\text{--}130^\circ$, экспозиция – 3 с, шаг – $0,1^\circ$. При съемке интервалов экспозиция равна 5 с, шаг – $0,01^\circ$. Результаты рентгенофазового анализа образцов приведены в табл. 3, из данных которой следует, что фазовый состав образцов эльбора-Р примерно однороден, образцов Гексанита-Р отличается содержанием как сфалеритной, так и гексагональной модификации. Ранее было показано, что соотношение вюрцитной и сфалеритной фаз в СТМ типа Гексанит-Р должно составлять примерно 50 на 50 % для достижения оптимальной твердости, прочности и работоспособности [9, 10]. Однако на практике определить соотношение этих фаз по рентгенограммам очень сложно даже с применением современных программ расчета [7], так как частично линии фаз перекрываются, являются размытыми и их интенсивность не соответствует справочным значениям. Это происходит вследствие возникающей при синтезе текстуры исходных и синтезируемых фаз, размера ОКР, микроискажений и микродеформаций. Значения данных параметров для реальных образцов определяются наличием градиентов по давлению и температуре в КВД, дефектностью и химической чистотой исходных материалов. Некоторые характерные дифрактограммы приведены на рисунке. Образцы Гексанита-Р разделили на три группы в соответствии с содержанием в них графитоподобной фазы.

После рентгенофазового анализа цилиндрические образцы Эльбора-Р и Гексанита-Р подвергали испытаниям на резание с использованием механического закрепления цилиндрических образцов по экспресс-методике: материал – сталь ХВГ, HRC – 58–60 ед., скорость резания – 70–80 м/мин, подача – 0,05 мм/об.; глубина резания – 0,2 мм, время резания – 11 мин. Для определения критичности содержания BN_г в Эльборе-Р в количестве до 1,8 (% по объему) проводили испытания образцов 6, 12 и 15 с повышенным содержанием BN_г до полного износа резцов (в течение 55 мин). Износ всех резцов по задней грани составил 0,38–0,42 мм, что вполне удовлетворительно для такого вида инструмента, т. е. все образцы Эльбора-Р, прошедшие денсиметрический контроль, имеют удовлетворительные качественные характеристики.



Типичные дифрактограммы Гексанита-Р (а) и Эльбора-Р (б, в): 1 – полученные при съемке на дифрактометре ДРОН-3; 2 – синтезированные при расчете фазового состава

Образцы Гексанита-Р, принадлежащие разным группам по содержанию графитоподобной фазы, имеют различные стойкостные характеристики, снижение которых связано с увеличением BN_r .

По результатам работы приходим к следующим выводам: визуальной классификации образцов Гексанита-Р недостаточно для проведения неразрушающего контроля, необходимо определять их фазовый состав. При проведении фазового контроля образцов Гексанита-Р достаточно определить BN_r по соотношению линий 002 BN_r и 111 BN_{cf} , которые хорошо идентифицируются. Содержание BN_r полностью характеризует работоспособность образцов Гексанита-Р, синтезированных в конкретном технологическом процессе. Напротив, проведение контроля образцов Эльбора-Р по плотности в сочетании с визуальным контролем достаточно для классификации их по работоспособности.

Литература

1. Лаптев А.И., Головков А.Н., Калантыра А.А., Полушин Н.И. Изучение взаимодействия серебросодержащих припоев с композиционным материалом на основе плотных форм нитрида бора //Изв. ВУЗов. Цвет. мет. – 2007. – № 4. – С. 58–62.
2. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. – К.: Наук. думка, 1979. – 188 с.
3. Corrigan F.R., Bundy F.R. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures //J. Chem. Phys. – 1975. – 63, N11. – P. 3812–3820.

4. О прямых фазовых переходах в нитриде бора при высоких давлениях / И.Н. Францевич, Т.Р. Балан, А.В. Бочко и др. // Докл. АН СССР. – 1974. – 218, № 3. – С. 591–592.
5. Мазуренко А.М. Влияние давления и температуры на скорость $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида бора // Тез. докл. Всесоюзн. конф. «Новое в теории и практике создания и применения синтетических сверхтвердых материалов в народном хозяйстве» – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1977. – С. 141–143.
6. Портативные рентгеновские дифрактометры для определения технического состояния и срока службы ответственных деталей / А.В. Лютцау, А.В. Котелкин, А.Д. Звонков и др. // Научно-технологическое обеспечение инновационной деятельности предприятий, институтов и фирм в металлургии. Т. 2– М.: Изд-во «Учеба», – 2005. – С. 698–708.
7. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. – 2000. – № 8. – С. 16–19.
8. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора / А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков и др. – М.: Металлургия, 1994. – 318 с.
9. Ипатов Н.С. Сравнительные испытания резцов, оснащенных поликристаллами VN различных модификаций // Алмазы и сверхтвердые материалы. – 1980. – Вып. 2. – С. 3–5.
10. Влияние структурных факторов на механические свойства сверхтвердых материалов на основе нитрида бора / А.В. Бочко, С.С. Джамаров, О.Н. Григорьев и др. // Порошковая металлургия. – 1979. – № 10. – С. 61–69.

Поступила 23.06.08