

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-TiV_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-

вок 38–44 % соответствует диапазону размерных фракций порошка КМ 60/40 – КМ 3/2 (КНБ торговой марки «кубонит» [4]).

Открытая пористость (P_o) довольно резко снижается с повышением температуры спекания ($T_{сп}$) порошков ($p \approx 7,7$ ГПа). Изменение P_o для исходных КМ 5/3 и КМ 60/40 в диапазоне температур от комнатной до $T_{сп} = 2500$ °С исследовано в [2, 5]. При $T_{сп} > 1450$ °С плотность получаемых поликристаллов практически не зависит от зернистости исходных микропорошков КНБ, а P_o образцов становится менее 2 % [2]. После спекания микропорошков при температуре $T_{сп} = 1700$ °С открытая пористость в образцах не обнаруживается, а закрытая пористость (P_z) фиксируется даже в поликристаллах, полученных при температуре $T_{сп} \approx 2500$ °С ($P_z \sim 2$ %) [5]. Средний эффективный диаметр открытых пор уменьшается линейно с температурой термобарического воздействия в диапазоне 25–1450 °С от 420 до 30 нм для КМ 60/40 и от 210 до 30 нм для КМ 5/3 [5]. Приведенные литературные данные дают конкретное представление об изменениях пористости компактов, спекаемых из микропорошков КНБ при высоком давлении.

Как показывает практика, примеси в структуре спеченного материала могут негативно влиять на его физико-механические характеристики. В настоящей работе сообщается о процессах неконтролируемой инфильтрации химических агентов из окружающей среды в процессе высокотемпературного спекания микропорошка КНБ.

Эксперименты и исследования

Исходные порошки КНБ получены в результате спонтанной массовой кристаллизации из ростовой системы, содержащей специальные активаторы превращения на основе Mg, применение которых обеспечивает высокий выход высокочистого почти бесцветного продукта со светло-кремовым оттенком (КНБ-С) в отличие от темно-серых порошков кубонита (КНБ-Т), синтезируемых по традиционной технологии [4]. Для спекания использовали только фракцию микропорошка 10/7.

Термобарическое воздействие осуществляли с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа «тороид» и сборок ЯВД (рис. 1, а), тип которых соответствовал применяемым в технологии получения заготовок режущих пластин RNMN 070 300 (ТУ 2037636-89).

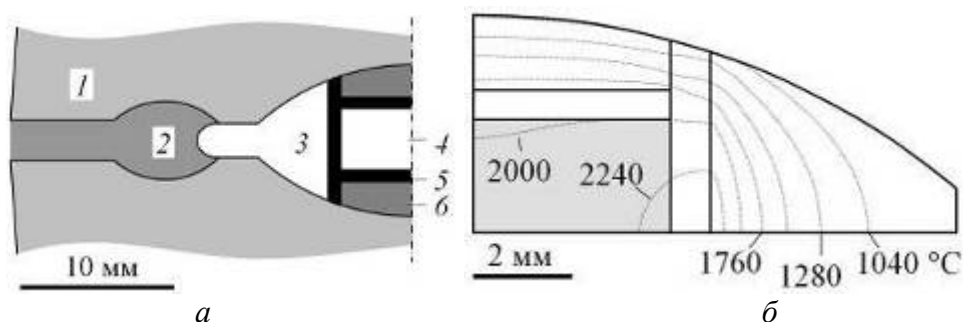


Рис. 1. Расположение образца и элементов конструкции ЯВД – половина осевого сечения ячейки в сжатом состоянии (а): 1 – твердосплавные вставки АВД; 2 – внешнее деформируемое уплотнение из спрессованного литографского камня; 3 – контейнер из блочного литографского камня; 4 – образец; 5 – графитовый нагреватель; 6 – пиррофиллитовые теплоизолирующие вставки. Изотермы теплового поля в ЯВД (б): шаг 240 °С (четверть осевого сечения)

Спекание осуществляли при оптимальных p, T -параметрах относительно получения материала с максимальной стойкостью к абразивному износу [6]: $p = 7,7$ ГПа, $T_{сп} \cong 2000$ °С (у кромки образца), продолжительность процесса $t = 60$ с. Характер распределения температур в образце и его окружении при указанных параметрах p, T -воздействия установлен мето-

дом компьютерного моделирования (см. рис. 1, б), основанным на численном решении связанных задач электро- и теплопроводности [7].

Порошки КНБ-С спекали как в исходном состоянии, т. е. без применения каких-либо активирующих процесс химических агентов или связующих добавок, так и с добавлением 3 % по массе высокодисперсного $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ (1–1,5 мкм) аналогично тому, как описано в [6] при применении порошков кубонита.

Фазовый состав образцов после термобарического воздействия исследовали методами рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3м. Микропримеси идентифицировали рентгеновским микроанализом на базе растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 50 XVP с использованием фазочувствительного детектора CZ BSD и энергодисперсионного анализатора рентгеновских спектров INCA 450 (Oxford) с рабочей площадью Si(Li) детектора 30 мм².

Исследование износостойкости инструмента, оснащенного круглой режущей вставкой из полученных поликристаллов, выполняли в условиях безударного точения цилиндрического образца (диаметром 110 мм) из стали ШХ15 (62 HRC). Геометрические параметры режущей части: передний угол $\gamma = -10^\circ$, задний угол $\alpha = 10^\circ$, угол наклона режущей кромки $\lambda = 0^\circ$. Режим обработки: скорость резания $v = 217$ м/мин; подача $s = 0,05$ мм/об.; глубина резания $t = 0,1$ мм.

Результаты

На всех 30 образцах, спеченных из КНБ-С без добавки $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$, наблюдается множество светлых областей, отделенных плавно изогнутыми контурами от более темной зоны, расположенной преимущественно в центральной части образцов (рис. 2).

На плоской поверхности контуры направлены выпуклостью к центру пластины, на цилиндрической – обращены друг к другу, распространяясь от кромки образца (см. рис. 2, а). Результаты рентгеновского фазового анализа (см. рис. 2, б) указывают на то, что образцы, кроме сBN, не содержат дополнительных фаз, по крайней мере в количестве, которое можно определить этим методом. Микрорентгеноспектральным анализом материала во всех исследованных участках образца (см. рис. 2, б) выявили присутствие Al, Si, O и Mg.

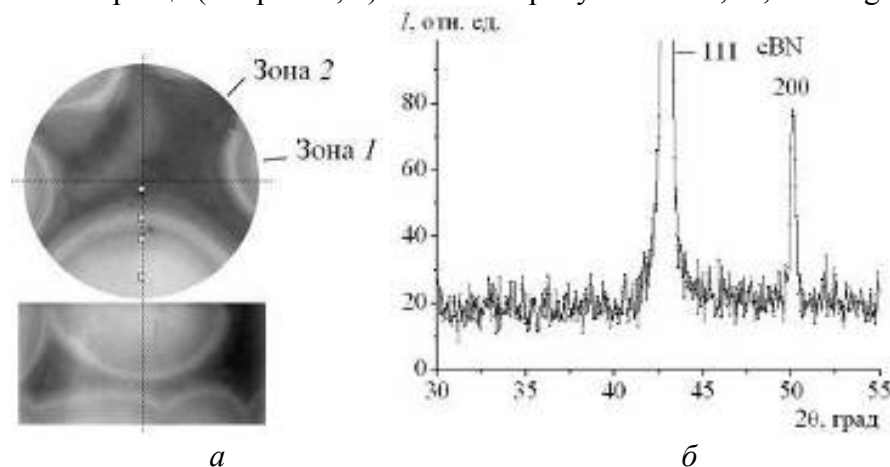


Рис. 2. Типичный внешний вид образцов, полученных спеканием КНБ-С (а): квадратиками показаны места для проведения микроанализа (200×200 мкм²); зоны 1, 2 – участки для испытаний износостойкости режущих кромок, а также рентгеновский спектр (б) светлой зоны образца

Точность определения содержания элементов составляет $\pm 0,115$ для O и $\pm 0,01$ % по массе для Al, Si и Mg. Количество Al, Si и O увеличивается при приближении к краю (кромке) образца, в то время как Mg локализован преимущественно в его темной центральной части (рис. 3).

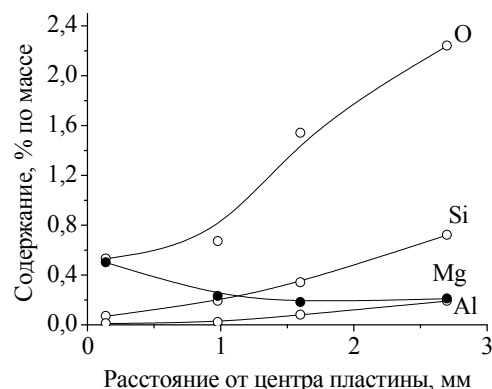
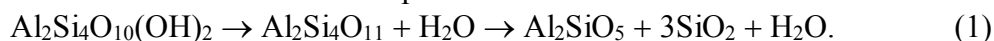


Рис. 3. Изменения содержания элементов вдоль радиуса, пересекающего участок светлой зоны образца (см. рис. 2, а)

Наблюдается нестехиометричность сBN с увеличенным содержанием азота до $54,6 \pm 1,4$ ат. %. Также отметим, что Mg привносится в материал вместе с исходным порошком. Присутствие Mg в КБН-С связано с сокристаллизацией и захватом примесей на основе магниевых активаторов превращения, используемых при синтезе.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о проникновении в структуру спекаемого поликристалла малых количеств расплавленного пирофиллита, используемого в ЯВД в качестве теплоизолирующего материала (см. рис. 1, а). Известно [8], что при нагревании пирофиллита в диапазоне $T = 700\text{--}900$ °С происходит полная дегидратация соединения с образованием дегидроксилата пирофиллита, который при более высокой температуре распадается на силикат алюминия и кремнезем:



При высоком давлении и высокой температуре H_2O находится в состоянии сверхкритического флюида, а силикат алюминия кристаллизуется в форме кианита. Отметим, что в природном (необожженном) состоянии пирофиллит используют в качестве заменителя полукислого шамота (огнеупорность – $1650\text{--}1700$ °С; расчетная температура плавления пирофиллита – 1740 °С) [9]. Температура плавления кремнезема в нормальных условиях составляет $1713\text{--}1728$ °С.

В проводимых авторами экспериментах плавление пирофиллита при спекании КНБ наблюдалось в тонкой «горячей» зоне теплоизолирующей вставки б, контактирующей с графитовым диском 5 (см. рис. 1). О факте плавления, в частности, свидетельствует характерная столбчатая структура закристаллизовавшегося расплава, иногда с выделениями пластинчатого графита, что свидетельствует о некоторой растворимости углерода в расплаве пирофиллита.

Как видно из геометрии зон инфильтрации (см. рис. 2, а), расплав под действием высокого давления проникает к образцу в локальных участках вдоль его кромки, где сопряжены детали 5 и б, т. е. там, где практически невозможно достичь полной герметичности их соединения.

К моменту плавления пирофиллита P_0 образца не превышает 1 % [2, 5], что обуславливает возможность инфильтрации расплава в открытое поровое пространство материала под действием высокого давления. Кроме того, особенности структурных изменений при спекании КНБ в условиях p, T -воздействия (поро- и трещинообразование) также способствуют более активному просачиванию расплава. Известно, что диффузионные процессы при спекании порошков КНБ без добавок при температуре $1700\text{--}2000$ °С протекают недостаточно интенсивно, чтобы существенно влиять на формирование внутренних границ раздела, и они, частично наследуя морфологию поверхности исходных частиц, образуют так называемые низкотемпературные сильно дефектные границы [10, 11]. Несплошности всегда образуются в керамиках, структура которых формируется при высоком давлении и высокой темпе-

ратуре с участием процессов первичной рекристаллизации [12]. Поро- и трещинообразование в участках дисперсных зерен связано с развитием деформации путем ползучести без участия диффузионных процессов, что подтверждается резко выраженной полиэдрической формой несплошностей. Общей чертой процесса рекристаллизации является то, что она протекает в системе сильно деформированных частиц при отсутствии сформированных подвижных границ между ними [11]. Диапазоны размеров пор и новых зерен, образующихся при температуре $T_{сп} = 1900\text{--}2100$ °С, составляют соответственно 0,005–0,03 и 0,03–1 мкм.

Как следует из результатов измерений и расчетов, соотношение количества элементов Al, Si и O в инфильтрате не соответствует составу $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ и, кроме этого, изменяется по мере продвижения расплава вглубь образца, что свидетельствует о проявлении фильтрационного эффекта. Фильтрационный эффект имеет преимущественно электрокинетическую природу, усложненную согласно современным представлениям, баро- и хемодиффузией так называемых структонов в расплаве, а также особыми условиями вязкого течения через тонкопористую среду [11]. Установлено также, что содержащая Mg примесь оттесняется движущимся фронтом расплава к центральной части образца (см. рис. 3).

Инфильтрация расплава пирофиллита при спекании КНБ-С негативно влияет на свойства спеченного материала. Как показали испытания, скорость изнашивания режущей кромки образца с зоной инфильтрации (зона 1 на рис. 2, а) примерно на 30 % выше по сравнению с кромкой на участке образца, где инфильтрации не наблюдалась (зона 2 на рис. 2, а).

В заключение отметим, что введение в микропорошок КНБ-С небольшого количества добавки Si_3N_4 позволяет полностью блокировать инфильтрацию расплава пирофиллита в спекаемый материал, обеспечивая стабильность его режущих свойств. Механизм действия Si_3N_4 в настоящее время детально исследуется.

Литература

1. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка. – Киев: Наукова думка, 1989. – 192 с.
2. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наукова думка, 1993. – 256 с.
3. Никишина М. В., Петруша И. А. Холодное уплотнение микропорошков кубического нитрида бора без применения пластификаторов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 212–217.
4. ТУ 88.090.018-98. Порошки кубического нитрида бора (кубонита). Технические условия. Введ. 09.03.99. – К.: Госстандарт Украины, 1999. – 48 с.
5. Беженарь Н. П., Андреев О. Н., Товстоган 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.
6. Петруша І. А., Осіпов О. С., Смірнова Т. І. и др. Різальний композит кубічного нітриду бору з низькомодульною добавкою жароміцного нітриду кремнію // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 206–211.
7. Лещук А. А., Новиков Н. В., Левитас В. И. Моделирование термомеханического состояния реакционной ячейки АД при спонтанной кристаллизации алмазов // Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр.: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: «Алкон», 2003. – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. – Гл. 3. – С. 96–118.

8. Ter Heege J. H., Renner J. In situ impedance spectroscopy on pyrophyllite and CaCO₃ at high pressure and temperature: phase transformations and kinetics of atomistic transport // Phys. Chem. Mater. – 2007. – 34. – P. 445–465.
9. Перепелицын В. А., Пивинский Ю. Е., Буравов А. Д. и др. Пирофиллит Урала – новое огнеупорное и керамическое сырье России // Новые огнеупоры. – 2005. – № 9. – www.dinur.ru/slyde/pirofilat_ural.rtf.
10. Бритун В.Ф. Формирование межзеренных границ в поликристаллах сфалеритного нитрида бора // Воздействие высоких давлений на материалы. – К.: ИПМ НАН Украины. – 1993. – С. 10–18.
11. Петруша И.А., Олейник Г.С., Даниленко Н.В. Механизмы первичной рекристаллизации при спекании материалов на основе порошков cBN каталитического синтеза // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 6. – С. 39–49.
12. Олейник Г. С. Структурные механизмы формирования керамики на основе вюрцитной модификации нитрида бора // Сверхтвердые матер. – 1993. – № 6. – С. 3–12.
13. Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Батанова А. М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. – М.: Науч. мир, 2000. – 416 с.

Поступила 18.06.09

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

И. А. Петруша, д-р техн. наук; **А. С. Осипов**, **Т. И. Смирнова**, кандидаты технических наук; **М. В. Никишина**, **В. Н. Ткач**, канд. физ.-мат. наук

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

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОПИТКИ КРЕМНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

The some peculiarities of the Si melt infiltration into two-layered structures on a base of the diamond and CBN powders at HP-HT action have been studied. The local concentration inhomogeneity of the Si near diamond-CBN boundary arises because of differences of the diamond and CBN powder lays penetrability.

The two-layered (diamond-SiC)/(CBN-TiN) composites was produced using Si melt infiltration method.

Пропитывание алмазных порошков расплавом кремния в целях получения термостойких композиционных материалов алмаз–SiC лежит в основе ряда технологий, в том числе применяющих высокие давления и температуры [1–3]. В последнем случае некоторые физические аспекты формирования структуры композита недостаточно изучены, что обусловлено невозможностью определения *in situ* параметров процесса в применяемых аппаратах высокого давления (АВД).

Проницаемость K_p образцов обусловлена межчастичной пористостью, образующей связанную сеть транспортных каналов в арочной структуре порошков, сжатых высоким давлением. Характер движения расплава через тонкопористую среду в условиях вязкого течения при значительных градиентах давления сложный. Скорость потока зависит от K_p образца и вязкости η расплава (закон Дарси в случае ламинарной фильтрации с небольшой скоростью просачивания [4, 5]). В случае пропитки кремнием ситуация осложняется вследствие сильной зависимости его температуры плавления от давления: средний $dT/dp = -60$ К/ГПа [6];