

8. Ter Heege J. H., Renner J. In situ impedance spectroscopy on pyrophyllite and CaCO<sub>3</sub> 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](http://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 вюртцитной 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  $K_{\text{п}}$  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  $K_{\text{п}}$  образца и вязкости  $\eta$  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];

равновесная температура  $\text{Si}(S) \leftrightarrow \text{Si}(L)$  при нормальном давлении и давлении  $p = 8$  ГПа составляет соответственно 1415 и  $\sim 940$  °С.

Высоконаполненная порошком кремния мягкая матрица (для обеспечения квазигидростатических условий сжатия) является открытым источником  $\text{Si}(L)$  при температуре выше 940 °С. Поток расплава входит в свободное поровое пространство порошка алмаза и движется в нем под действием перепада давления около 8 ГПа. При относительно низкой температуре барические условия в голове потока эквивалентны сильному переохлаждению расплава, что означает не только повышение его вязкости, но и указывает на принципиальную возможность обратного процесса  $\text{Si}(L) \rightarrow \text{Si}(S)$ , т. е. возможность кристаллизации расплава в каналах. По сути характер движения расплава контролируется кинетикой нескольких одновременно протекающих процессов: изменение градиентов давления с увеличением глубины пропитки; кристаллизация расплава (зародышеобразование и рост фазы) в  $p, T$ -условиях термодинамической стабильности  $\text{Si}(S)$ ; изменение  $K_n$  среды вследствие спекания порошка; химическое взаимодействие  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ . Ряд исследователей полагают, что пропитка осуществляется метастабильным расплавом непосредственно после плавления кремния в открытом источнике. Однородность структуры получаемых композитов указывает на то, что  $K_n$  не успевает существенно измениться за короткое время пропитки. Отметим, что при постоянном давлении вязкость экспоненциально понижается с увеличением температуры, поэтому обычно процесс осуществляют в нестационарном тепловом режиме, быстро поднимая температуру выше 1415 °С, чтобы обеспечить как высокую подвижность расплава, так и полноту химической реакции  $\text{Si}(L)$  с алмазом.

Рассмотрим пример пропитки структуры, состоящей из послойно размещенных в ячейке (АВД типа «тороид») порошков алмаза АСМ 28/20 и кубического нитрида бора (КНБ) КМ 20/14. При использовании этих порошков после сжатия давлением 8 ГПа алмазный слой имеет пористость 21,8 % [7] (рис. 1), слой КНБ – 19,9 % [8].

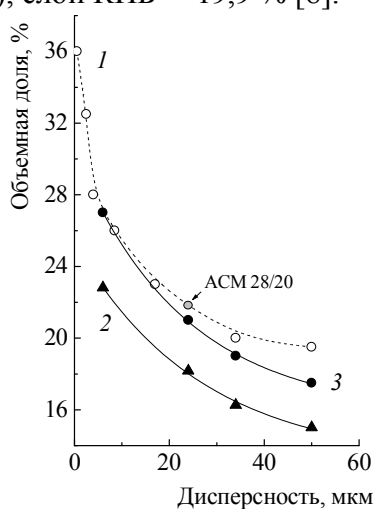


Рис. 1. Зависимости пористости и содержания  $\text{SiC}$  от дисперсности  $\delta$  алмазного порошка (для фракции АСМ  $d_0/d_n$   $\delta = (d_0 + d_n)/2$ ): 1 – пористость при 8 ГПа и комнатной температуре (аппроксимация B-сплайном данных [7]); 2 – открытая пористость для исходного  $p = 8$  ГПа при температуре пропитки кремнием (около 1000 °С), рассчитанная по изменению массы образца; 3 – содержание  $\text{SiC}$ , рассчитанное исходя из полного протекания реакции алмаза с инфильтрованным кремнием

С увеличением температуры  $p, T$ -воздействия открытая пористость  $P_0$  слоев существенно уменьшается. По данным микрорентгеноспектрального анализа после пропитки содержание кремния в алмазном слое составляет  $\sim 12$  % по массе, в слое КНБ –  $\sim 4$  % по массе (рис. 2, а).

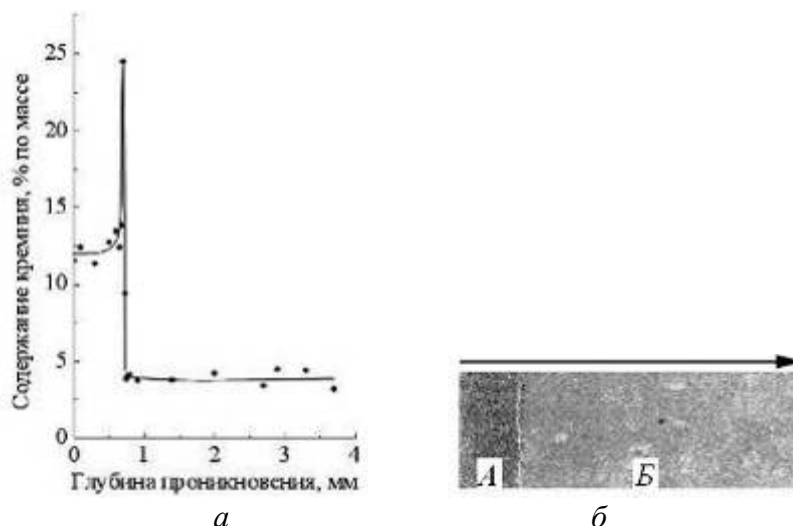


Рис. 2. Зависимость содержания кремния от глубины пропитки двухслойной структуры по данным микрорентгеноспектрального анализа (а) и электронно-микроскопическое изображение поверхности образца (б) в одном масштабе со шкалой абсцисс на графике: А – алмазный слой; Б – слой КНБ. Стрелкой показано направление пропитки.

Это означает, что в момент заполнения кремнием открытых каналов в алмазном слое  $P_0 \approx 17,1\%$ , в слое КНБ  $P_0 \approx 5,8\%$ . Для алмаза это согласуется с данными прямого определения массы образцов до и после пропитки (см. рис. 1). Для КМ 20/14, основываясь на линейной интерполяции данных для КМ 5/3 и КМ 60/40 [8], можно оценить температуру, при которой  $P_0 = 5,8\%$ . Эта температура составляет около  $940\text{ }^\circ\text{C}$ . Это подтверждает точку зрения о том, что быстрая пропитка слоев происходит непосредственно после появления жидкого кремния в открытом источнике.

Характерной особенностью пропитки двухслойной структуры является скачок концентрации кремния на границе раздела слоев (см. рис. 2, а), что, безусловно, связано с меньшей проницаемостью слоя КНБ. Наблюдаемый эффект свидетельствует о большой скорости потока, фронт которого сталкивается с препятствием (эффект волны, набегающей на препятствие; гидравлический удар).

Относительно возможного использования полученного двухслойного композита в качестве режущего инструмента присутствие тонкой прослойки хрупкого кремния между слоями алмаза и КНБ, очевидно, нежелательно. Инфильтрация кремния в слой КНБ также должна исключаться, поскольку Si не взаимодействует с cBN. Целенаправленное изменение условий пропитки и введение в слой КНБ активных добавок, блокирующих инфильтрацию кремния в подложку, позволили разработать способ получения алмазно-керамических пластин (АКП), пригодных для практического использования (рис. 3).

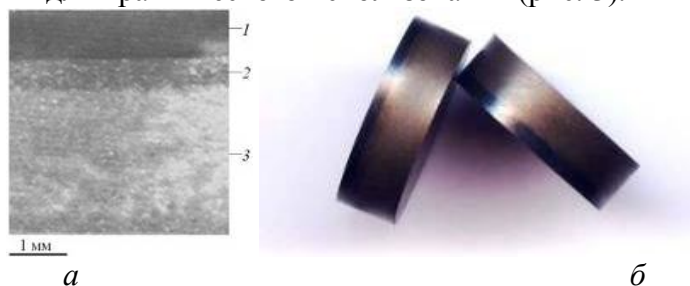


Рис. 3. Поперечное сечение алмазно-керамической пластины (а): 1 – термостойкий алмазосодержащий слой; 2 – переходной слой, содержащий продукты реакции кремния с химической добавкой в слое КНБ; 3 – подложка на основе КНБ (композит cBN–TiN [9]) и внешний вид АКП RNMN 12T300 после механической обработки (б)

Многофункциональность полученных АКП связана с возможностью их применения как для обработки цветных металлов, сплавов и неметаллических материалов (термостойкий алмазный слой), так и черных металлов (слой на основе КНБ).

### Литература

1. Воронін Г.О., Осіпов О.С., Шульженко О.О. Композит на основі алмазу і карбїду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // *Минералог. журн.* – 1995. – Т. 17, № 6. – С. 90–95.
2. Nozhkina A.V., Shulzhenko A.A., Gargin V.G., Bochechka A.A. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co // *High Press. Res.* – 2000. – V. 18. – P. 325–330.
3. Osipov A.S., Bondarenko N.A., Petrusha I.A., Mechnik V.A. Drill bits with thermostable PCD inserts// *Proc. of the 2-nd Intern. Indust. Diamond Conf. "Diamond At Work"*, 19-21 April 2007, Rome, Italy. – [www.diamondatwork.com](http://www.diamondatwork.com).
4. Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Батанова А. М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. – М.: Науч. мир, 2000. – 416 с.
5. Шейдеггер А. Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. – М.;–Ижевск: Изд-во НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. – 254 с.
6. Bundy F. P. Phase Diagrams of Silicon and Germanium to 200 kbar, 1000°C // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41, Issue 12. – P. 3809–3814.
7. Бочечка А.А. Изучение факторов, определяющих кинетику миграции жидкой фазы при спекании алмазных порошков методом пропитки // *Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора.* – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1990. – С. 15–24.
8. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
9. Петруша И. А., Туркевич В. З., Пальчиков В. Е. и др. Функциональный электропроводный композит с керамической матрицей на основе cBN, содержащий нитрид титана // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 353–359.

Поступила 24.06.09

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

А. А. Бочечка<sup>1</sup>, д-р. техн. наук, С. Н. Назарчук<sup>1</sup>; В. С. Гаврилова<sup>1</sup>, Л. А. Романко<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Н. Н. Белявина<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук, А. И. Черниенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

### ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ НА СПЕКАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ АЛМАЗНЫХ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ

*It has been shown that during sintering of diamond powders the summation of Laplace pressure and external pressure acting on a system is not observed. The modeling of the pore shape has shown that the cases are possible where the capillary forces are directed against the external forces acting on the system. The equation describing a limiting compaction of diamond particle system*