

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

**А. А. Шульженко**, член-корр. НАН Украины; **И. А. Боримский**, инж.; **А. И. Боримский**,  
**В. Г. Гаргин**, **А. Н. Соколов**, **Л. И. Александрова**, кандидаты технических наук,  
**М. Г. Лошак**, д-р техн. наук

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

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ PCBN, СПЕЧЕННОГО ИЗ ПОРОШКОВ cBN, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО hBN**

*Исследованы следующие физико-механические свойства поликристалла кубического нитрида бора, полученного из порошка cBN, синтезированного из механически активированного hBN,; твердость HV при нагрузке на индентор 2–100 Н и трещиностойкость. Установлено, что активированное спекание порошка cBN, синтезированного из механически активированного hBN, позволяет изготавливать поликристаллы, физико-механические свойства которых сравнимы с поликристаллами, спеченным из cBN или hBN, подвергнутыми специальной очистке.*

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора, активация, спекание, высокое давление, твердость, трещиностойкость

### **Введение**

Кубический нитрид бора cBN – сверхтвердый материал, не имеющий природного аналога. Этот материал в основном используют в инструментальном производстве для абразивной и лезвийной обработки широкого класса труднообрабатываемых материалов на основе железа – закаленных и легированных сталей, чугунов и пр.

Модификация нитрида бора hBN, из которого осуществляют синтез cBN, как и графит, имеет гексагональную кристаллическую решетку.

Свойства hBN, используемого для получения cBN, наряду с параметрами синтеза (давлением, температурой, продолжительностью) и составом применяемого инициатора превращения hBN→cBN существенно влияют на степень превращения в кубическую модификацию, фракционный состав, морфологию и свойства зерен cBN, такие как твердость, прочность, содержание включений маточной среды и др.

Известно, что изменить свойства, а следовательно, и реакционную способность hBN можно путем его механической или механохимической активации [1–3].

Для механической активации наиболее эффективны планетарные мельницы, в которых интенсивность воздействия на измельчаемый материал значительно превышает интенсивность воздействия в традиционном измельчительном оборудовании.

С применением механически активированных порошков hBN при синтезе cBN увеличивается количество центров кристаллизации, в результате чего размеры получаемых зерен cBN уменьшаются, а общий объем выхода увеличивается [4].

Спекание чистых порошков cBN различного фракционного состава без активирующих добавок при давлении 7,7 ГПа и температуре 2350 °С, а также зависимость твердости по Виккерсу (HV) полученных поликристаллов кубического нитрида бора PCBN от размера исходных зерен cBN изучены в работе [5] (рис. 1).

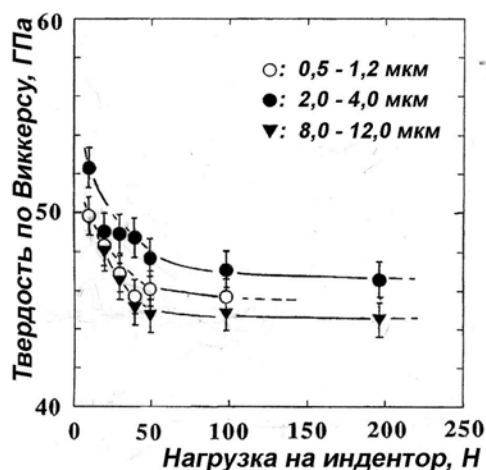


Рис. 1. Зависимость твердости HV поликристалла из cBN, спеченного при давлении 7,7 ГПа и температуре 2350 °С, от нагрузки на индентор [5]

### Исходные материалы и методы исследования

В настоящей работе для получения PCBN использовали исходный порошок cBN, состоящий из зерен размером 10–14 мкм (рис. 2). В качестве добавки, активирующей процесс спекания, использовали порошок алюминия (до 2 мас. %).

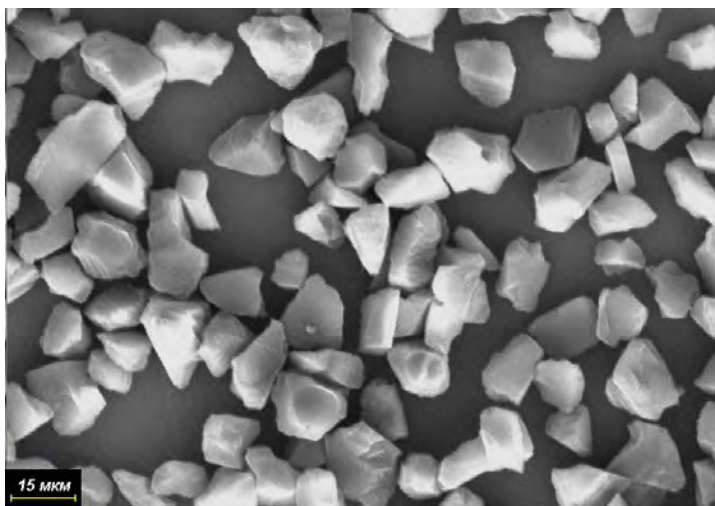


Рис. 2. Внешний вид порошка cBN

Экспериментально было установлено, что трещиностойкость PCBN, спеченного из чистого порошка cBN, не зависит от размера исходных зерен и составляет  $(5,0 \pm 0,5) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [5].

Влияние способа получения исходных порошков cBN на физико-механические свойства изготавливаемых из них PCBN в литературе не рассматривалось.

Цель настоящей работы – определить твердость HV при нагрузке на индентор 2–100 Н и трещиностойкость PCBN, спеченного из механически активированного порошка hBN.

Спекание PCBN проводили в аппарате высокого давления типа «тороид» при давлении ~7,0 ГПа и температуре ~2000 °С в течение 60 с.

Для определения твердости PCBN в качестве индентора использовали алмазную пирамиду Виккерса [6]. Твердость определяли по общепринятой формуле  $HV = 1,8544 \frac{P}{d^2}$ , где  $P$  – нагрузка на индентор;  $d$  – среднее арифметическое двух диагоналей отпечатка. Твердость при нагрузке

на индентор 1,0–10,0 Н измеряли с помощью модернизированного микротвердомера ПМТ-3, при нагрузке 50,0 Н – с помощью твердомера ХПО-250. Длину диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении  $\times 800$ .

При измерении твердости особое внимание уделяли состоянию вершины алмазной пирамиды, которое оценивали по результатам измерения отпечатков на полированной поверхности эталонных образцов из металлического вольфрама твердостью около 4 ГПа. После каждого третьего измерения твердости исследуемых образцов наносили отпечаток на эталонный образец, длину диагоналей которого сравнивали с длиной отпечатков, оставленных на эталонном образце алмазной пирамидой сразу после ее изготовления. В случае отклонения длины диагоналей отпечатка от начальной более чем на 3 % алмазную пирамиду переограняли. В процессе измерения твердости в применявшемся диапазоне нагрузок индентор не разрушался.

Трещиностойкость определяли по формуле:

$$K_{1C} = A \cdot (E/H)^{1/2} \cdot P/c^{3/2},$$

где  $A$  – постоянная;  $E$  – модуль Юнга;  $H$  – твердость;  $P$  – нагрузка на индентор;  $c$  – длина трещины.

### Результаты исследований и их обсуждение

Внешний вид отпечатка в материале PCBN при различных нагрузках на индентор Виккерса показан на рис. 3, зависимость твердости HV от нагрузки на индентор – на рис. 4.

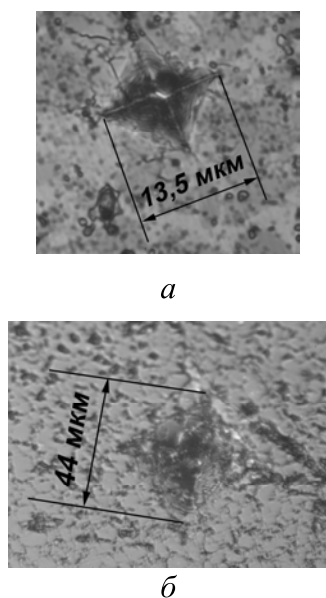


Рис. 3. Отпечаток пирамиды Виккерса на поверхности PCBN при нагрузке на индентор 5 (а) и 50 (б) Н

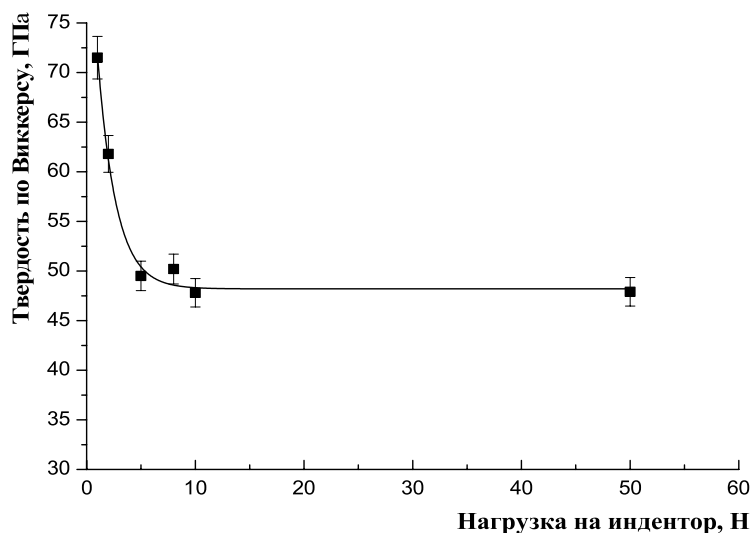


Рис. 4. Зависимость твердости PCBN, спеченного при давлении 7,0 ГПа и температуре 2000 °С, от нагрузки на индентор

Величина твердости, измеренная в центре и на периферии образца, составляла  $49,5 \pm 1,5$  ГПа, что свидетельствуют о высокой степени однородности поликристалла.

Анализ вида полученных отпечатков указывает на транскристаллитный характер образования трещины в поликристалле.

Трещиностойкость полученного PCBN составила  $5,1 \pm 0,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

В табл. 1 приведены сравнительные данные твердости и трещиностойкости PCBN, полученных по различным технологиям.

Как следует из данных табл. 1, одним из определяющих факторов, обеспечивающих высокую твердость PCBN, являются баротермические параметры спекания.

Активированным спеканием порошка cBN, синтезированного из механически активированного hBN, можно изготавливать поликристаллы PCBN, которые по физико-механическим свойствам сравнимы с PCBN, спеченным из cBN или hBN, подвергнутым специальной очистке.

Таким образом, физико-механические свойства PCBN определяются комплексом факторов, включающих технологию получения поликристалла (прямой переход hBN→cBN, спекание или активируемое спекание при высоком давлении порошков cBN), способ получения исходных порошков cBN (синтез из механически активированного hBN или дробление более крупных зерен cBN), предварительную подготовку исходных порошков (очистка или активация), фракционный состав спекаемого порошка cBN.

Создание в условиях высокого давления и высокой температуры поликристаллической оболочки на основе алмазов статического синтеза вокруг поликристаллической пластины из CVD-алмаза позволяет существенно повысить твердость последней [12].

Таблица 1. Физико-механические свойства PCBN, полученных при различных способах спекания

| Тип PCBN  | Размер зерен cBN, мкм | Параметры спекания |           | HV, ГПа, при нагрузке на индентор, Н |      | $K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup> | Источник информации |
|---|-----------------------|--------------------|-----------|--------------------------------------|------|---------------------------------|---------------------|
|   |                       | $p$ , ГПа          | $T$ , °C  | 5                                    | 10   |                                 |                     |
| Полученный спеканием порошка cBN, синтезированного из механически активированного hBN | 10–14                 | 7,0                | 2000      | 49,5                                 | 47,8 | 5,1                             | Настоящая работа    |
| Полученный спеканием порошка cBN, подвергнутого специальной очистке                   | 0,5–1,2               | 7,7                | 2000      |                                      | 49,8 | 5,0                             | [5]                 |
| То же   | 2–4                   | 7,7                | 2000      |                                      | 52,3 | 5,0                             | [5]                 |
| –“–   | 8–12                  | 7,7                | 2000      |                                      | 48,3 | 5,0                             | [5]                 |
| Полученный спеканием порошка hBN, очищенного от кислородных соединений                | –                     | 7,7                | 2370      |                                      | 54,0 | 5,0                             | [7]                 |
| Полученный из рBN (пиролитического BN) при высоком давлении и высокой температуре     | –                     | 9–10               | 2520      | 66–45                                |      | 7,5–9,1                         | [8]                 |
| Киборит™  | Смесь микропорошков   | 5,1–8              | 1970–2270 | 28–42                                |      | 8–13,5                          | [9]                 |
| Амборит™  | 1–8                   | ~5,4               | 1900      | 31–38                                |      | 2,5–6,4                         | Де Бирс [10]        |
| Меганит™  | 2–10                  | ~5,4               | 1900      | 27–30                                |      | 4,1–7,2                         | Мегадаймонд [11]    |

В этой связи представляет интерес исследование влияния создаваемой поликристаллической алмазной оболочки вокруг PCBN на его твердость.

Методика формирования поликристаллической оболочки соответствовала описанной в работе [12]. Результаты определения твердости по Виккерсу и трещиностойкости  $K_{1C}$  приведены в табл. 2.

Таблица 2. Твердость и трещиностойкость образцов PCBN

| Нагрузка на индентор, Н | Твердость PCBN по Виккерсу, ГПа |                                 | Трещиностойкость PCBN, МПа·м <sup>1/2</sup> |            |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|------------|
|                         | исходный                        | в оболочке                      | исходный                                    | в оболочке |
| 5                       | 49,5±1,5<br>(центр образца)     | 49,5±1,5 (центр образца)        | 5,1±0,2                                     | 4,9±0,2    |
| 5                       | 49,5±1,5<br>(периферия образца) | 46,5±1,4<br>(периферия образца) |   |            |
| 50                      | 47,9±1,4                        | 48,8±1,5                        |   |            |

Как следует из анализа данных табл. 2, формирование поликристаллической алмазной оболочки вокруг PCBN практически не повлияло на его физико-механические свойства.

В результате изучения изменения твердости пластин из CVD-алмаза различного структурного совершенства в результате формирования в условиях высокого давления и температуры поликристаллической оболочки на основе алмазов статического синтеза вокруг поликристаллической пластины CVD-алмаза установили, что твердость мелкокристаллического CVD-алмаза вокруг него до и после баротермической обработки практически не изменяется<sup>1</sup>. Это связано с тем, что исходная структура мелкокристаллического CVD-алмаза уже является напряженной и формирования оболочки практически не изменяет степень напряженности структуры.

Поскольку и в PCBN при спекании в условиях высокого давления и высокой температуры формируется сложное структурно-напряженное состояние [13], создание вокруг него поликристаллической алмазной оболочки не будет вести к повышению его твердости.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф 41.2/009).

*Досліджено такі фізико-механічні властивості полікристалу кубічного нітриду бору, отриманого з порошку cBN, синтезованого з механічно активованого hBN: твердість HV при навантаженні на індентор 2–100 Н і тріщиностійкість. Встановлено, що активоване спікання порошку cBN, синтезованого з механічно активованого hBN дозволяє виготовляти полікристали, фізико-механічні властивості яких можна порівняти з полікристалами, спеченими з cBN або hBN, підданих спеціальному очищенню.*

**Ключові слова:** кубічний нітрид бору, активація, спікання, високий тиск, твердість, тріщиностійкість

*Studied some physical and mechanical properties of polycrystalline cubic boron nitride powder obtained from cBN, synthesized from mechanically activated hBN, – hardness HV load on the indenter from 2 to 100 N and fracture toughness. Found that the activated sintering of powder cBN, synthesized from mechanically activated hBN possible to produce polycrystalline, which by their physical and mechanical properties comparable to polycrystals sintered from cBN or hBN, subjected to special treatment.*

**Keywords:** cubic boron nitride, activation, sintering, high pressure, hardness, fracture toughness

<sup>1</sup> Экспериментальные данные будут опубликованы в 2012 г. в журнале «Сверхтвердые материалы», № 4.

### Литература

1. Rapoport E. Cubic boron nitride – a review // Ann. Chim. Fr. – 1985. – 210. – N 2. – P. 607–638.
2. Перфилов С. А. Влияние физико-химических характеристик графитоподобного нитрида бора на процесс синтеза шлифпорошков и монокристаллов сфалеритоподобного нитрида бора: Автореф. дис... канд. техн. наук. – М., 1990. – 23 с.
3. Исследование влияния механической активации гексагонального нитрида бора на фазовое превращение в кубическую модификацию / А. Н. Соколов, А. А. Шульженко, В. Н. Ткач, А. А. Будяк // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2005. – Вып. 8. – С. 149–154.
4. Влияние интенсивности механической активации на структуру гексагонального нитрида бора / А. А. Шульженко, И. А. Боримский, А. И. Боримский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 370–376.
5. 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.
6. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
7. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Mechanical properties of polycrystalline translucent cubic boron nitride as characterized by the Vickers indentation method // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – 79, N 2. – P. 547–549.
8. Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів / М. В. Нікішина, Н. М. Белявіна, Т. П. Барсукова // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 399–304.
9. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженар // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 2. – С. 40–51.
10. Amborite – the first fifteen years // Ind. Diam. Rev. – 1995. – 55, N 567 (4/95)/ – P. 151–153.
11. Megadimond PCBN products for industrial tooling. – USA: The publication of Megadiamond.
12. Novel Hybrid Ultrahard Material / A. A. Shul'zhenko, E. E. Ashkinazi, A. N. Sokolov et. al. // J. of Superhard Mater. – 2010. – 32, N 5. – P. 293–300.
13. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наук. думка, 1993. – 255 с.

Поступила 08.06.12