

УДК 621.762:921.34

Г.С.Олейник, д-р физ.-мат.наук

Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАНУ Украины

РОЛЬ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В ПРАКТИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ КЕРАМИК

Представлено краткое изложение данных, иллюстрирующих основные направления применения высоких давлений в практическом материаловедении керамики: синтез новых фаз неметаллических веществ; получение нанодисперсных порошков, в том числе сверхтвердых фаз улерода и нитрида бора; формирование мелкозернистого и нанодисперсного состояний в объемных материалах непосредственно в процессе спекания массивных порошков (деформационный механизм диспергирования зеренной структуры при больших пластических деформациях); в качестве способа силового воздействия для изучения структурных механизмов развития в веществах ковалентного типа таких фундаментальных превращений как пластическая деформация, первичная рекристаллизация. Приведены данные о нанодисперсных сверхтвердых материалах, полученных при высоких давлениях и температурах, выделены имеющиеся эффективные подходы для получения сверхтвердых материалов монофазных и композитов.

Ключевые слова: *высокое давление, структура, нитрид бора, алмаз, деформация, материал, композит, превращение*

Основной особенностью развития современного керамического материаловедения является применение знаний в области физики твердого тела, физики деформации и разрушения. Это обусловлено, главным образом, двумя обстоятельствами: а) настоятельной необходимостью регулирования структурного состояния различных уровней в материалах, что является важнейшим фактором при разработке новых и усовершенствовании известных технологий получения материалов; б) значительным расширением в последние годы методических возможностей, позволяющих изучать механизмы структурных превращений при формировании материалов в процессе их спекания, деформации и разрушения. В целом, в настоящее время имеются методические возможности не только визуализировать атомы веществ, но и исследовать свойства индивидуальных атомов и их кластеров, а также конструировать материалы на основе атомов. Фактически – это научный прорыв в создании базы фундаментального материаловедения. Именно фундаментальное материаловедение определяет развитие прикладного, в том числе и такого его направления, как разработка объемных материалов заданного структурного состояния за счет целенаправленной организации процессов структурных превращений при спекании, обеспечивающих его формирование.

Влияние высоких давлений на кристаллические материалы – это прежде всего, фундаментальная проблема, поскольку это влияние обусловлено действием на изменение химической связи в кристаллах, размеров атомов и расстояния между ними, координационного числа атомов, их сжимаемости, энергии дефекта упаковки, изменения скорости диффузии, растворимости при формировании твердых растворов, активизации новых систем скольжения и двойникования при деформации кристаллов, возрастании их пластичности, увеличении критического размера трещины при разрушении и др. Изменение указанных характеристик конденсированного вещества и определяет прикладной аспект высоких давлений, то есть их использование в практическом материаловедении.

Отмеченные изменения фундаментальных свойств кристаллических тел обычно имеют место при действии давлений в несколько единиц или десятков ГПа. В связи с этим следует отметить, что в литературе не существует четкого критерия оценки величины давления, используемого для определения как высокого. По данным [1] эта величина начинается уже со значений более 0,1 ГПа. Ранее [2] к таким давлениям были отнесены силовые нагрузки, равные 1 ГПа и больше. Известно, что указанные величины давлений и до 2 ГПа реализуются уже при обработке порошков неметаллических веществ в обычных аппаратах размола и смешения. Таким образом, можно заключить, что получение

большинства керамических материалов методами порошковой металлургии производится с использованием высоких давлений. В то же время в большинстве случаев при рассмотрении вопросов применения высоких давлений в материаловедении к высоким давлениям относят их величины от нескольких единиц до десяти ГПа (в случае ударного нагружения это могут быть десятки ГПа).

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют, что применение высоких давлений в материаловедении неметаллических веществ – это многоаспектная проблема. Высокие давления (статического и ударного сжатия) используются для: а) синтеза новых фаз, б) диспергирования исходных порошков, в) повышения дефектности порошков с целью активации процессов уплотнения и спекания, г) формирования на основе порошков пористых прессовок для дальнейшего спекания, д) спекания материалов, в том числе и с сохранением нанодисперсных состояний и, наоборот, с формированием нанодисперсных состояний за счет деформационной фрагментации исходных частиц порошков, е) постобработки материалов после спекания с целью доуплотнения и (или) упрочнения, ж) как силовое воздействие для исследования процессов и механизмов пластической деформации и первичной рекристаллизации в керамиках ковалентного типа. Рассмотрение каждого из способов использования высоких давлений – это предмет отдельных публикаций. В данном сообщении будет представлено только краткое рассмотрение некоторых примеров применения высоких давлений при получении керамик и прежде всего сверхтвердых на основе плотных фаз углерода и нитрида бора.

Синтез новых фаз. К настоящему времени получены кристаллические фазы высокого давления для большого множества неметаллических веществ одноатомных (например, C, B, Ge, Si) и соединений, наиболее известные из которых нитриды (BN, AlN, S₃N₄, субнитрид бора B₁₃N₂, CN), оксиды (Al₂O₃, B₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, MnO₂, HfO₂ и др.), карбиды, оксикарбиды и оксинитриды, бориды (SiC, B(CO)_x, B₆N_xO_y, AlMgB₁₄) и др. Безусловно, что основное достижение в этом плане – прежде всего синтез плотных фаз углерода и нитрида бора, в частности получение монокристаллов алмаза и сфалеритного нитрида бора при высоких статических давлениях и получение плотных фаз (в виде порошковых частиц) из неплотных слоистых фаз (графита и графитоподобного нитрида бора) при высоких давлениях динамического и статического сжатия. Важнейшим фактом является то, что порошки плотных фаз, образующихся при динамическом сжатии, в большинстве случаев получают в нанодисперсном и наноструктурированном состояниях. Это, прежде всего, известный ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза (УДА), получаемый из продуктов разложения взрывчатых вещества. Наноструктурированные частицы-пластинки вюртцитного нитрида бора и алмаза в виде пластинок и хлопьев (на основе только кубической модификации и смеси кубической и гексагональной) получают из графитоподобного нитрида бора и графита, соответственно. Основной метод синтеза в этом случае – это ударно-волновая обработка, реже используются высокие давления квазигидростатического сжатия. При одном и том же методе синтеза эти порошки отличаются морфологией и субструктурой составляющих их частиц и зерен.

В последнее время исследователи увлечены поисками новых сверхтвердых веществ и материалов. Сформулированы основные требования к дизайну кристаллических решеток таких веществ: это изотропность, максимально возможная плотность валентных электронов, ковалентный тип межатомных связей, низкая подвижность дислокаций. По выражению авторов одной из статей в настоящее время буквально объявлена охота на сверхтвердые вещества. Поиск новых фаз с использованием высоких давлений в настоящее время проводится параллельно с применением теоретических подходов. Последние основаны преимущественно на моделировании веществ с сильными ковалентными связями или же веществ с определенными кристаллическими решетками, в том числе, и в сочетании с расчетами их модулей упругости и сдвига, сжимаемости, а также термодинамическими расчетами, поскольку эти характеристики коррелируют с твердостью. Объектами исследования во многих случаях являются вещества, которые имеются или могут быть получены как в системе легких элементов неметаллов C- B- N- O, так и их сочетании с Si, Al, Mg и др. К настоящему времени получены при высоких давлениях и температурах новые сверхтвердые вещества: различные модификации бора (γ , β , α), твердый раствор с алмазоподобной (a-p) решеткой в системе элементов B-N-C, псевдокубический карбид бора состава BC₅, субнитрид бора состава B₁₃N₂

и др. Получение твердого раствора (а-п) BNC явилось первым и наиболее резонансным достижением в практике получения новых сверхтвердых веществ. Однако до настоящего времени нет физически обоснованных представлений о природе такого раствора, то есть о его образовании (на основе решетки алмаза или сфалеритного нитрида бора?) и влиянии различных технологических факторов (природа исходных составляющих, величины давления, температуры и др.) на параметры его решетки, определение которых является базовым при идентификации (а-п) BNC. Имеются данные о различных параметрах решетки такого раствора даже одного и того же состава [3]. В целом, такие исследования проведены с практически полным игнорированием факторов, оказывающих влияние на параметры решетки. В то же время показано, что параметры решетки нанодисперсного cBN зависят от размера зерен [4], а также структурного состояния исходного графитоподобного нитрида бора. Во многих случаях для синтеза (а-п) BNC применяют неплотные слоистые фазы (табл.1).

Таблица 1. Известные подходы, которые используются в исследовательской практике для получения твердых растворов состава BNC с алмазоподобной решеткой

Исходные составляющие	Hv, ГПа	Состав	Лит. ист.
BNCгр.	60-76	BNC(конц.С в BN 6,5 ат. %)	5
BC ₄ Nгр.	76	BC ₂ N	6
BNг+ графит		C _x (BN) _{1-x} (x=0,3-0,33;0,6,0,6)	7
BNг+ графит	78±10	BNC(конц.С в BN <5 ат. %)	8
BNг+ графит		(BN) _x C _{1-x} (0<x<1)	9
BNг+ графит	80(BC ₂ N)	BC ₂ N, BC ₄ N	10
BNг+ B ₄ C	60-65		11
BNг+ кат.доб. +алмаз	51-52		12
C ₃ N ₄ +B аморфный		BC _{0,47} N _{0,85}	3
cBN+графит+ BNC*гр.		C _{0,9} (BN) _{0,1} , C _{0,5} (BN) _{0,5}	13
Теорет. исслед.	75-66**	BC ₂ N	14
Теорет. исслед.	83,2-88,4***	BC ₂ N – сверхструктура	15
cBN+алмаз	85	BC ₄ N	16

*Кристаллизация из расплава Fe–Ni

**Величина Hv зависит от колич. соотношения связей B–C, N–C, B–N, C–C.

***Величина Hv зависит от типа сверхструктуры

Однако, ни в одной из работ не обсуждаются и, соответственно, не учитываются возможные механизмы деформационных фазовых превращений неплотных фаз углерода и нитрида бора в кубические фазы. Эти превращения проходят с участием переходных гетерофазных состояний (исходная слоистая фаза +многослойные политипы + плотные кубическая и гексагональные фазы), при этом все составляющие находятся в виде кристаллографически связанных между собой тончайших пластинок. Последнее определяет наличие напряжений на межфазных границах и тот

факт, что такие напряжения концентрируются в конечной фазе, то есть кубической (это алмаз или cBN). Кроме того, в гексагональных плотных фазах углерода и BN образуются базисные дефекты упаковки, а в кубических - полисинтетические двойники. Эти дефекты также могут оказывать влияние на параметры решетки соответствующих фаз.

Влияния пластической деформации на параметры решетки алмаза и cBN, а также формирование (a-n) BNC не рассматривается ни в одной из работ. В то же время в работе [16] без учета действия пластической деформации сообщается об образовании на основе исходной системы алмаз- cBN двух твердых растворов BNC, то есть на основе решеток обоих веществ. Нет также сведений о влиянии кислорода, который всегда имеется в различной концентрации в исходных фазах, на образование твердого раствора BNC. Только в работе [3] указано на присутствие кислорода в таком твердом растворе.

При анализе данных о твердости идентифицированных методами рентгенографии (a-n) BNC не обсуждается роль дисперсности зеренной структуры, а также возможного упрочнения кубических фаз углерода и BN за счет пластической деформации. По данным [4] при изменении размера зерна cBN от 50 до 400 нм микротвердость уменьшается с 85 ГПа до 45 ГПа.

Приведенные в [17] данные по изменению концентрации углерода в приграничной к кристаллу алмаза области связки состава (2HBN+cBN) могут быть одним из подтверждений формирования твердого раствора (a-n) BNC на базе решетки плотных фаз BN. Однако, для окончательного заключения необходимы дальнейшие исследования.

Получение объемных монофазных сверхтвердых материалов. К одному из важнейших достижений в использовании высоких давлений в прикладном материаловедении керамик можно отнести создание объемных материалов на основе плотных фаз углерода и нитрида бора [18–21]. Такие материалы – это единственная группа керамик, получаемых при термомеханической обработке и с участием пластической деформации, как это характерно для металлургической практики. Получение монофазных материалов этой группы (то есть на основе веществ с ковалентным типом связи) указывает на реальность деформационного подхода в дальнейшем развитии керамических технологий, то есть их металлургизацию. На материалах ковалентного типа (на основе сверхтвердых фаз углерода и нитрида бора, а также SiC, AlN, B₄C, Si₃N₄) установлено, что их спекание полностью контролируется пластической деформацией [22–26]. При этом, как и в случае металлических материалов, структурные механизмы развития пластической деформации и релаксации определяются величиной энергии дефекта упаковки вещества [22].

К настоящему времени идентифицированы механизмы формирования зеренной структуры при спекании материалов в условиях действия высоких давлений. При спекании нанодисперсных порошков в зависимости от режимов спекания возможно развитие двух сценариев этого процесса. 1. Сохранение нанодисперсного состояния и формирование границ между наночастицами. 2. Развитие такой последовательности структурных перестроек – формирование центров собирательного роста на основе исходных частиц, рекристаллизация и последующая пластическая деформация зерен. В случае исходных массивных частиц (размерами от нескольких мкм до десятков и сотен) проходит в процессе спекания такая последовательность структурных превращений, определяющих формирование зеренной структуры: хрупкое разрушение исходных частиц → решеточная деформация измельченных частиц → дальнейшая пластическая деформация частиц с дефектами → фрагментация деформированных частиц без нарушения их сплошности → первичная рекристаллизация в единичных частицах и системе частиц → последующая собирательная рекристаллизация [25, 27]. Как видно, формирование микроструктуры в материалах на основе исходных массивных порошков происходит в направлении измельчения исходных частиц с участием пластической фрагментации и первичной рекристаллизации. Фактически речь идет о диспергировании материалов при больших пластических деформациях, как это типично для получения нанодисперсных металлических материалов. Такое состояние может быть без особых трудностей сохранено в керамическом материале в результате предотвращения собирательной рекристаллизации за счет выбора режимов спекания. Таким образом, применение высоких давлений при получении керамических материалов - это также способ получения мелкокристаллических и нанодисперсных состояний. К настоящему времени созданы нанодисперсные сверхтвердые

материалы. Это, прежде всего, материалы на основе плотных фаз нитрида бора, которые ранее получали в промышленных условиях. Исторически эти материалы были созданы раньше [19, 28], чем было показано, что при больших пластических деформациях в металлах может проходить формирование нанодисперсной зеренной структуры [29, 30]. В целом на основе плотных фаз углерода и нитрида бора, синтезированных при высоких давлениях ударного и статического сжатия, разработано целый ряд материалов нано- и микрокристаллического строения как монофазных, так и композитов, которые характеризуются высокой твердостью (табл. 2, 3).

Следует указать, что для материалов на основе вюртцитного BN данные об их микромеханических характеристиках часто очень сильно отличаются. Это обусловлено различием структуры исходных частиц 2HBN, в частности их толщины в призматическом сечении и степени сплошности в развитой базисной поверхности. Названные характеристики оказывают радикальное влияние на микроструктуру объемного материала: масштаб зеренной структуры, субструктуру зерен, полиморфный состав зерен и материала целом, структурное состояние полиморфных модификаций BN.

Таблица 2. Характеристики некоторых нанодисперсных и микрокристаллических монофазных керамик на основе плотных фаз нитрида бора

N п/п	Исходные порошки		Условия спекания		Характеристики материала				
	Фазовый состав	Размер частиц, мкм	P, ГПа	T, °C	Фазовый состав,	Размер зерен, мкм	HV, ГПа	K _{1С} , МПа. М ^{1/2}	Марка и лит.ист.
1	2H BN уд.синтез (с доб.Н ₂ O)	1–5	7–8	1600–1800	2HBN +cBN	0, 1 –0,5(7)	50 –70	15 –17	Комп.10 [19,31]
2	2H BN уд.синтез (без добавок)	1–3	7–8	1600–1800	2HBN +cBN	0,05 –0,1	80	15 –17	Комп.10 19,31.32]
3	cBN + 2HBN	3–5 1–5	7–8	1700–1800	c BN	0,1 –2,0 2HBN 1–5 cBN	62	15 –17	Комп.09 [19,31] [33]*
4	BN _{гp}	1–5	7–9	1800–2000	cBN	0,01 –0,5(7) (7)	55 –60		Комп.01, 02[19,31]
5	cBN +cBN (деформ.)	3–7 20	8	1900	cBN	1 –5 0,1 –0,05	28 –35 HKV	6,4 –10 11 –13	Гетеронит[34]
6	BN _{гp} (пиролит.)		18		cBN	0,015	85		[35]
7	-----«-----				cBN	не > 0,2			Светланит [36]

*Создан нанодисперсный (во всем объеме) материал этого типа с повышенными на 15-20% микромеханическими свойствами

Таблица 3. Характеристики некоторых нанодисперсных и микрокристаллических керамик на основе плотных фаз углерода

N п/ п	Исходные порошки		Условия получения		Объемные материалы				Лит. ист.
	Фазовый состав	Разм. част., мкм	P, ГПа	T, °C	Фазовый состав,	Размер зерен, мкм	HV, ГПа	K _{1C} , МПа. M ^{1/2}	
1	Алмаз куб(а) и гекс.(л) (дин.синтез)	1 –5	7–8	1800 – 2000	а+л	0,03 –0,05(а) 0,01 –0,05(л)	100	14	[37]
2	А+л (дин.синтез) +а (кат.синтез)	1 –3 5 –7	7,7	1900	а+ л		31,7	7	[38]
3	А (дет. синтез)		5 –7	1600	а +графит	0, 001 –0,005	28 НКV		[39]
4	А (кат. синтез)	0,1 – 0,05	5	1800	а	0,01 –0,05	34	7,5	[40]
5	Графит		15	2300	а	0,01 –0,03	120 – 145 НКV		[41]
6	Фуллерит	100	12 –14	1700	а +разуп. графит	0,002 0,005	119 – 140	10	[42]
7	А(стат. синтез) + пропитка Si	40 –60	8	1900 – 2000	а +SiC	10 –50 0,1 –0,05	50 –55 (К)	10-12	[43]
8	А(уд.синтез) + пропитка Si	1 –5	8	1700 – 2300	а +SiC	0,05 0,02 –0,03	75 – 100		[44]
9	А(уд.синтез) + пропитка Со	1 –5	8	1600	а +Со	0,05 0,02 –0,03	55 –80		[45]
10	А(кат. синтез) +СоО	0,1	8	1600	а+СоСО ₃	0,03 –0,07	64	14,5	[46]

В настоящее время выявлены новые подходы к получению сверхтвердых материалов. Это прежде всего применение новых гибридных технологий. Например, по такой технологии получен ультратвердый материал ($HV=140$ ГПа) на основе алмаза и карбида кремния [47]. Для получения монофазных сверхтвердых материалов с бимодальной зеренной структурой, одна из составляющих которой находится в субмикро- или нанокристаллическом состоянии, используются такие подходы.

1. Сочетание микропорошков исходных сверхтвердых фаз и фаз нанодисперсных, формирующихся непосредственно в процессе спекания.

2. Применение порошков различного структурного состояния за счет деформационной предобработки некоторой части исходного порошка [34].

3. Организация при спекании (за счет увеличения степени негидростатичности нагрузки высоким давлением) процесса измельчения зерен в результате зернограницной первичной рекристаллизации (материалы на основе сфалеритного BN[48]). Важным фактором является то, что для сверхтвердых материалов выявлена положительная роль негидростатичности при нагружении высоким статическим давлением в развитии различных структурных превращений. В случае нитрида бора это: а) снижение температуры деформационного фазового превращения BN γ в плотные фазы [49], б) активация фазового превращения 2HBN \rightarrow sBN [50], в) снижение температуры первичной

рекристаллизации [48]. Указанные факторы обусловлены увеличением степени пластической деформации кристаллических веществ в условиях повышения негидростатичности нагружения.

Высокие давления как способ силовой нагрузки для исследования процессов и структурных механизмов пластической деформации керамических материалов. Это убедительно показано на примере изучения структурных превращений при высоких давлениях группы материалов на основе алмаза и алмазоподобных фаз BN, SiC, AlN [22–26]. Можно утверждать, что применение высоких давлений в материаловедении способствовало изменению представлений о керамических материалах. До недавнего времени керамики (прежде всего на основе ковалентных веществ) рассматривались как истинно хрупкие материалы, несмотря на то, что были отдельные работы по изучению деформационных обработок керамик (эти данные обобщены в [51]), а также экспериментальные данные о проявлении пластической деформации алмаза при комнатной температуре [52] и значительной пластической деформации (изгиб монокристаллов на углы более 9 градусов) при нагреве [53]. Именно применение высоких давлений при обработке керамик позволило установить, что структурные механизмы пластической деформации определяются, как и в случае металлов, такой фундаментальной характеристикой твердых тел как величина энергии дефекта упаковки [22]. Обнаружено, что пластическая деформация алмаза и cBN при формировании материалов на их основе реализуется структурными механизмами, типичными для ГЦК-металлов. При этом может осуществляться также ротационная деформация (характерная для больших пластических деформаций металлических материалов), способствующая фрагментации зерен без нарушения их сплошности. Установлено также, что предобработка порошков алмаза и cBN в ударных волнах способствует повышению пластичности этих сверхтвердых фаз [54]. При спекании указанных порошков это проявляется прежде всего в большей степени развития деформации незакономерным поворотом (ротационная пластичность) и пластического диспергирования, а в случае cBN и первичной рекристаллизации.

Основной подход при разработке сверхтвердых композитов на основе плотных фаз углерода и нитрида бора базируется на создании материалов с микроструктурой, аналогичной твердому сплаву WC–Co, то есть содержащей две составляющие – матрицу, состоящую из высокотвердой, а значит и хрупкой фазы, и связку с повышенными демпфирующими свойствами, то есть с повышенной вязкостью разрушения. При получении таких композитов связующей фазой могут быть металлы или же неметаллические высокотвердые соединения в мелкозернистом состоянии. Именно мелкозернистое состояние в материалах на основе таких соединений позволяет реализовать повышенную вязкость разрушения. Важнейшим фактором является и формирование межфазных границ, обеспечивающих высокую степень удержания зерен сверхтвердых фаз связующей фазой. Большинство известных сверхтвердых композитов характеризуются микроструктурой, содержащей указанные составляющие.

Композиты на основе алмаза и плотных фаз нитрида бора. В литературе имеются многочисленные сведения о получении сверхтвердых композитов при высоких давлениях и температурах в исследовательской практике и промышленных условиях. В общем случае при формировании композитов осуществляется два типа структурных превращений: на границах сопряжения сверхтвердая фаза (СТФ) – вещество добавки и пластическая деформация зерен составляющих фаз. По природе структурных превращений в межфазных границах сопряжения наиболее известные сверхтвердые композиты могут быть разделены (классифицированы) на несколько групп (табл.4). Фактически каждая выделенная группа отражает идеологию отдельного микроструктурного подхода к получению композитов. Отметим, что из-за ограниченного объема статьи в таблице 4 указаны лишь наиболее часто используемые добавки. По той же причине не приведены также литературные источники, поскольку их имеется огромное множество. Данные таблицы 4 приведены лишь для иллюстрации выделенных подходов. В таблице 5 названы композиты (по литературным данным они получены главным образом в лабораторных условиях), формирование сверхтвердых фаз в которых происходит непосредственно в процессе спекания. Эти данные

представлены как свидетельство возможности реализации новых подходов к получению сверхтвердых композитов.

Таблица 4. Композиты на основе исходных порошков сверхтвердых фаз (СТФ), а также механизмы их формирования

Структурный механизм взаимодействия СТФ с добавкой	Составы добавок к исходным порошкам СТФ		
	алмаз	cBN	2H BN
Взаимодействие добавки (расплава) с СТФ с образованием новой фазы	Ti, Si, Si-Fe, Ti-Al, Al, Si-B-Ti, Si-FeSi	Al, Ti Ni-Si	
Перекристаллизация СТФ через жидкую фазу (добавка)	Co, Ni, CoO, NiCr, Ni-Si, WC-Co		
Смачивание жидкой фазой (добавка) СТФ	Ti+Cu, MgCO ₃	Cu	
Твердофазное взаимодействие добавки и СТФ с образованием новой фазы	B, TiSi ₂ , TiN, B ₆ O, WO ₃ , W, AlB ₁₂ , Nb, Mo, Al ₂ O ₃ , WC, cBN	AlN, TiCN, TiBN, B ₆ O, TiN, TiB ₂ , TiC	*силинит, Al ₂ O ₃ , AlN, TiB ₂ , TiC
Образование твердых растворов, новых фаз или эвтектик в системе добавка-СТФ	B, BN, TiB ₂ , Me, образующие фазы MeMeC (М-перех., Me –неперех.)	TiN, TiB ₂ , TiC, ZN в сочетании с Al, алмаз, Si ₃ N ₄	Алмаз, B ₁₃ C ₂ , Si ₃ N ₄
Взаимодействие добавки нестехиометрического состава и СТФ	TiC _x , WC _x , VC _x	TiN _x	B ₁₃ C ₂
Синтез СТФ непосредственно в процессе спекания и перекристаллизация образующихся кристаллов СТФ через жидкую фазу	Ni-Cr, Ni-TiB ₂ , Ni- CrB ₂ , Ni-BK15, Co-Cr	Fe-Al, Si	

*поликристаллические частицы режущего материала на основе Si₃N₄

Таблица 5. Композиты, формирующиеся в условиях синтеза сверхтвердых фаз непосредственно в процессе спекания

Исходные составляющие	Состав композита	Исходные составляющие	Состав композита
Графит+ BN _r	Алмаз +с BN	Графит+В	Алмаз+ В ₄ С
Алмаз+BN _r	Алмаз +с BN	Графит+ В ₄ С	Алмаз+ В ₄ С
Алмаз+BN _r + с BN	Алмаз +с BN	BN _r + В ₄ С	cBN + В ₄ С
BNC _{гр.}	Алмаз+ В ₄ С	Ам.фазы состава SiBN+Me	cBN+Si ₃ N ₄ +Me
BNC _{гр.}	Алмаз+ с BN	Графит+BN+BNC _{гр.}	Алмаз +с BN
WC-Co +графит	Алмаз+ WC-Co		

Несмотря на значительные успехи в создании сверхтвердых материалов, представляется, что дальнейшие исследования в этом направлении крайне актуальны. Потенциал плотных фаз углерода и нитрида бора, как основы таких материалов, еще не исчерпан. Можно выделить следующие наиболее актуальные направления исследований.

1. Изучение физической природы процессов формирования структурных состояний материалов с целью более детального анализа механизмов формирования их свойств и выявления возможностей управления свойствами, то есть осуществления связи свойство-микроструктура, обратной известной, положенной в основу разработки материалов по традиционной схеме: состав → микроструктура → свойства.

2. Проектирование и создание материалов с заранее запланированными микроструктурами. В этом случае может быть полезной методология, которая положена в основу концепции микроструктурного проектирования керамических материалов, предложенная в работе [55]. Согласно [55], выбор микроструктуры среди уже известных для керамик или конструирование новой осуществляется на основе результатов критического рассмотрения накопленных к настоящему времени знаний о структурообразовании и свойствах материалов. С целью получения новых знаний (как для отдельных групп материалов, так и в целом) наиболее целесообразно осуществлять такое рассмотрение по схеме: систематизация накопленных знаний → их анализ → обобщение → выявление закономерностей. Формирование заранее запланированной микроструктуры может быть достигнуто за счет организации при спекании взаимно согласованных структурных превращений, развитие которых определяет формирование необходимых элементов микроструктуры (зерен, межфазных, межзеренных и внутризеренных границ, субструктуры зерен, их состава и др.), их кристалломорфологии, масштаба, количественного содержания и пространственного распределения по объему. Подобная организация базируется на сочетании знаний о фундаментальных свойствах исходных веществ и результатов экспериментальных исследований эволюции структурно-фазовых превращений при спекании модельных образцов материалов, в том числе и с использованием различных видов пред- и постобработок на отдельных этапах формирования образцов материалов. Алгоритм создания материала с целевой микроструктурой подчиняется такой последовательности действий: базирующийся на знаниях выбор микроструктуры и условий спекания → опытный образец материала (прототип) → свойства → оптимизация микроструктуры и свойств → технология.

3. Использование новых технологических приемов, в том числе и применение деформационных, химических и химико-термических предобработок как порошков сверхтвердых фаз, так и связующих фаз. О положительной роли предобработок при высоких давлениях в создании сверхтвердых керамик показано на примере алмаза и подтверждено на примере cBN. Для алмаза такая обработка, как и предварительный отжиг в среде водорода, способствуют повышению пластичности, что проявляется в формировании деформационных субструктур, которые не характерны для алмаза, деформированного в исходном состоянии [54, 56]. В случае cBN такая обработка способствует формированию мелкозернистого состояния при спекании [34].

4. Поиск новых связующих фаз, отличающихся такими свойствами как: а) близость коэффициентов термического расширения как исходных фаз, используемых для связок, так и образующихся в результате химического взаимодействия в процессе спекания; б) формирование мелкозернистого состояния связки в процессе спекания и сохранения его термостабильности в условиях спекания, в том числе и при использовании в исходном нанодисперсном состоянии; г) разработка способов регулирования структурного и кристаллогеометрического состояния границы сопряжения сверхтвердая фаза-связка для обеспечения высокой прочности удержания частиц сверхтвердой фазы в условиях эксплуатации.

Подано короткий виклад відомостей, які ілюструють основні напрямки використання високих тисків в практичному матеріалознавстві керамік: синтез нових фаз неметалічних речовин; одержання нанодисперсних порошків, в тому числі надтвердих фаз вуглецю та нітриду бору; формування дрібнозернистого і нанодисперсного станів в об'ємних матеріалах безпосередньо в процесі спікання масивних порошків (деформаційний механізм диспергування зеренної структури при великих пластичних деформаціях); в якості способу силової нагривки для вивчення механізмів розвитку в речовинах ковалентного типу таких фундаментальних перетворень як пластична деформація, первинна рекристалізація. Приведено дані про нанодисперсні надтверді матеріали на основі цільних фаз вуглецю та нітриду бору, виділені існуючі ефективні підходи для одержання надтвердих монофазних матеріалів та композитів.

Ключові слова: високий тиск, структура, нітрид бору, алмаз, деформація, матеріал, композит, перетворення

Short information is presented about using high pressure in some areas of practical material science of ceramics such as synthesis of novel phases of non-metallic substances, production of nanosized powders of superhard carbon and boron nitride phases; formation of a nanosized state in bulk materials directly in the course of sintering coarse powders (deformation mechanism of grain structure refining under significant plastic deformation) and application of high pressures as a means for studying structure mechanisms of such fundamental transformations as plastic deformation and primary recrystallization in substances of the covalent type. Some important data on nanodisperse superhard materials on the basis of dense carbon and boron nitride phases obtained under high pressures and temperatures are presented alongside with some available efficient approaches to production of superhard materials (both single-phased and composite).

Key words: *high pressure, structure, boron nitride, diamond, deformation, composite, transformation.*

Литература

1. Дремин А. Н. Давление высокое // Энциклопедия физики и техники. [Электронный ресурс] – <http://www.femto.com.ua>.
2. Огибалов П. М., Кийко И. А. Поведение веществ под давлением. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – С. 21.
3. Перспективы синтеза алмазоподобных фаз в системе В-С-N/ В. П. Филоненко, В. Н. Хабашеску, В. А. Давыдов и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – 18. – № 4. – С. 129–136.
4. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Godes Yann Le. Creation of nanostructures by extreme conditons: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic-boron nitride // Advanced Materials. – 2012. – 24. – P. 1540–1544.
5. Бутиленко А. К., Самсонов Г. В., Тимофеева И. И., Макаренко Г. Н. Легирование кубического нитрида бора углеродом // Письма в ЖТФ. – 1977. – 3. – № 4. – С. 186–188.
6. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase // Diamond and Related Materials. – 2011. – 10. – P. 2228–2231.
7. Knittle E., Kaner R. B., Jeanloz R., Cohen M. L. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic C–BN solid solution // Physical Review B. – 1995. – 51. – N 18. – P. 12149–12156.
8. Сирота Н. Н., Жук М. М. Твердые растворы в системе BN–C при высоких давлениях и температурах // Известия АН БССР. Серия физико-математических наук. – 1979. – № 3. – С. 122–125.
9. Badzian A. R. Superhard material comparable in hardness to diamond // Appl. Phys. Lett. – 1988. – 53. – N 25. – P. 2495–2497.
10. Superhard B–C–N materials synthesized in nanostructured bulks / Y. Zhao, D. W. He, L. L. Daemen, et al. // J. Mater. Res. – 2002. – 17. – N. 12. – P. 3139–3145.
11. Сирота Н. Н., Жук М. М., Мазуренко. О растворимости карбида бора в кубическом нитриде бора // Вести академии наук БССР. – 1977. – № 2. – С. 11–112.
12. Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative BC₂N under high pressure/ high temperature conditios / T. Sasaki, M. Akaichi, S. Jamaoka et al. // Chem.Mater. – 1993. – 5. – P.695–699.
13. Synthesis and characterization of new BNC diamond under high pressure and high temperature conditios / X. Liu, X. Jia, Z. Zhang et al. // Crystal Growth Des. – 2011. – 11. – P. 1006–1014.
14. Zhao J., Zhuang Ch., Jiang X. Structure and mechanical properties of cubic BC₂N crystals within a random solid solution model // Diamond and Related Materials. – 2010. – 19. N 11. – P. 1419–1422.
15. Atomic structure and mechanical properties of BC₂N superlattice / B.-R. Wu, Z.-Q. Huang, W.-S. Su et al. // Diamond and Related Materials. – 2010. – 19. – N 11. – P. 1341–1347.
16. Superhard solid solutions of diamond and cubic boron nitride / M. Tang, D. He, W. Wang et al. // Scripta Materialia. – 2012. – 66. – P.781–784.
17. О формировании твердого раствора с алмазоподобной решеткой в системе вюртцитный нитрид бора-кубический алмаз / Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, А. В. Котко и др. // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 6. – С. 23–25.
18. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. В 6 томах// Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-тут сверхтвердых материалов им.В.Н.Бакуля. – К., 2003.

19. Сверхтвердые материалы / Под редакцией И. Н. Францевича. – Киев: Наук. думка, 1980. – 291 с.
20. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
21. Шульженко А.А., Божко С.А. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора. – Киев: Наук. думка, 1993. – 254 с.
22. Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Эволюция деформационной субструктуры в кристаллах алмаза и алмазоподобных фазах (BN, SiC, AlN) при термобарической обработке // Электронная микроскопия и прочность материалов. Вып. 10. – К.: ИПМ НАН Украины, 1999. – С. 106–128.
23. Олейник Г. С., Даниленко Н. В., Семененко Н. П. Структурные превращения в поликристаллическом нитриде кремния при высоких давлениях и температурах // Порошковая металлургия. – 1992. – № 8. – С. 5–10.
24. Бритун В. Ф., Олейник Г. С., Семененко Н. П., Котко В. А. Механизмы пластического течения BN_{сф} в условиях высоких давлений // Латвийский химический журнал. – 1992. – № 6. – С. 743–749.
25. Олейник Г. С., Лежненко Ю. И. Эволюция дефектной структуры нитрида алюминия при термобарической обработке // Электронная микроскопия и прочность материалов. – К.: ИПМ НАН Украины. – 1993. – С. 54–67.
26. Олейник Г. С., Даниленко Н. В., Котко А.В., Бочечка А. А. Механизмы рекристаллизации карбида кремния при высоких давлениях и температурах // Физика и техника высоких давлений. – 1996. – 6. – № 4. – С. 20–32.
27. Алюмонітридні функціональні матеріали / І. П. Фесенко, М. М. Прокопів, В. І. Часник та ін. – К.: ІВЦ АЛКОН, 2015. – 172 с.
28. А.с. 483345 СССР, МКИ С 01 В 21/ 064. Способ получения компактного материала из нитрида бора / В. П. Алексеевский, А. В. Бочко, С. С. Джамаров и др. // Открытия. Изобретения. – 1975. – № 33.- С.127.
29. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении // ДАН СССР. – 1984. – 278. – № 1. – С. 144–147.
30. Смирнова Н. А., Левит В. И., Пилюгин В. И. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях // Физика металлов и металловедение. – 1986. – 61. – С. 1170–1175.
31. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Моисеенко О. И., Сидоренко В. К. Высокопроизводительные инструменты из гексанита-Р. – К.: Наук. думка, 1986. – 133 с.
32. Коновалов Л. Л. Режущие свойства и области применения нового сверхтвердого материала на основе нитрида бора для тонкой лезвийной обработки // Автореф. дис. канд. наук. – Киев, 1986. – 19 с.
33. Сверхтвердые нанокompозиты на основе кубонита бора для лезвийного инструментов [Электронный ресурс] – <http://microtechnika.tiu.ru/a21257-sverhtverdye-nanokompozity-osnove.html>.
34. Деформационно-упрочненный композит на основе cBN для лезвийной обработки никелевых сплавов / И. А. Петруша, А. А. Шульженко, С. А. Клименко и др. // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 2. – С. 15–26.
35. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness / N. Dubrovinskaia, V. L. Solozhenko, N. Miyajima et al. // Appl. Phys.Lett. – 2007. – 90, art. 101912.
36. Грубый С. В., Лапшин В. В. Исследование режущих свойств резцов из нитрида бора // Электронное издание «Наука и образование», Издатель ФГБОУ ВПОР «МГТУ им.Н.Э.Баумана». – 2012. – № 6.
37. Твердость и трещиностойкость высокодисперсного поликристаллического алмаза / О. В. Бакун, О. Н. Григорьев, В. М. Мельник и др.// Физика разрушения. – Киев: ИПМ АН УССР, 1985. – С. 254–255.

38. Бочечка А. А., Назарчук С.Н., Олейник Г.С. К проблеме получения самосвязанного алмаза // Сверхтвердые материалы. -2010.-№6.-С.90-93.
39. Бочечка А. А. Наукові основи спікання композитів на основі алмазу при високому тиску // Автореферат дис... д-ра техн. наук. – К.: ІНМ НАН України, 2002. – 38 с.
40. Спекание алмазного нанопорошка статического синтеза и свойства поликристаллов на его основе / А. А. Шульженко, А. А. Бочечка, Г. С. Олейник и др. // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 5. – С. 29–37.
41. Samiya H. and Irifune T. Indentation hardness of super-hard nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – 13. – N 10. – P. 1771–1776.
42. Взаимосвязь структуры и свойств для новых метастабильных углеродных фаз, полученных при высоких давлениях из фуллерита C₆₀ и карбина / В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – 76. – № 11. – С. 805–817.
43. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Бочечка А. А. Алмазный композиционный термостойкий материал (АКТМ*) и области его применения // *Инструментальный світ*. – 2002. – № 1. – С. 8–9.
44. Спекание и механические свойства и микроструктура композиционного материала на основе наноалмаза динамического синтеза / Е. А. Екимов, С. Гиерлотка, Е. Л. Громницкая и др. // *Известия РАН. Неорганические материалы*. – 2002. – 38. – № 11. – С. 1324–1329.
45. Спекание наноалмаза в условиях инфильтрации кобальтом при высоких давлениях и температурах / Е. А. Екимов, А. В. Зотеев, Н. Ф. Боровиков и др. // *Электронный научный журнал «Исследовано в России» [Электронный ресурс]* – <http://zhurnal.apoe.relarn.ru/articles/2008/041.pdf>.
46. Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // *Российский химический журнал*. – 2006. – 50. – № 1. – С. 50–52.
47. Новый гибридный ультратвердый материал / А. А. Шульженко, Е. Е. Ашкинази, А. Н. Соколов и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
48. Олейник Г. С., Петруша И. А., Леженко Ю. И., Даниленко Н. В. Высокотемпературная рекристаллизация сфалеритного нитрида бора // *Сверхтвердые материалы*. – 1995. – № 2. – С. 24–34.
49. Abrupt irreversible transformation of rhombohedral BN to a dense form in uniaxial compression of CVD materials / N. V. Novikov, I. A. Petrusha, L. K. Shwedov et al. // *Diamond and Related materials*. – 1999. – 8. – N 2. – P. 361–363.
50. Песин В. А., Ткаченко Н. Н., Фельдгун Л. И. Влияние вида напряженного состояния на превращение BN_v → cBN // *Письма в журнал технической физики*. – 1979. – 5. – № 13. – С. 775–777.
51. Брайт Р. С. Достижения в области деформирования керамики // *Достижения в области обработки металлов давлением*. – М.: Металлургия, 1981. – С. 57–77.
52. Huble P., Hannik R.H.J. Plastic deformation of diamond of room temperature // *Nature*. – 273. – N 5657. – P. 37–39.
53. Evans T., Wild R. K. Plastic bending of diamond plates // *Phil.Mag.* –1965. – 12. – N 117. – P.479–489.
54. Олейник Г. С., Ярош В. В., Даниленко Н. В., Балан Т.Р. Влияние ударной предобработки исходного порошка алмаза на формирование микроструктуры поликристаллического материала на его основе // *Сверхтвердые материалы*. – 2000. – № 1. – С. 12–21.
55. Олейник Г.С. К проблеме проектирования микроструктуры керамических материалов // *Порошковая металлургия*. – 2012. – № 11/12. – С.117–139.
56. Влияние предобработки исходного порошка алмаза в среде водорода на твердость поликристаллов на его основе / Г. С. Олейник, В. Ф. Горбань, А. В. Котко и др. // *Электронная микроскопия и прочность*. – 2013. – Вып.19. – С. 123–133.

Поступила 20.07.15