

высокое значение модуля упругости и модуля сдвига, что способствует повышению прочности материала. Как было показано, добавление частиц УДПА влияет также на количество и объем пор, содержащихся в объеме материала, и повышает плотность.

Частицы алмаза, оседая на границах зерен материала, вызывают уменьшение среднего размера зерен, тем самым способствуя развитию геометрии границ между ними и повышая потенциальную способность материала сопротивлению пластической деформации за счет образования барьеров для торможения дислокаций. Предел текучести увеличивается примерно на 12–13 МПа. Частицы алмаза при добавлении в объем матрицы изменяют геометрию зерна, уменьшая их среднюю площадь и размер, тем самым увеличивая предел текучести.

#### **Выводы**

Установлена взаимосвязь физико-механических свойств спеченного композиционного материала на основе оловянистой бронзы М2-01 с содержанием и зернистостью наполнителя в виде ультрадисперсного порошка природного алмаза.

Выявлено, что при добавлении 1–3% мелкодисперсных алмазных частиц в металлическую матрицу повышается качество получаемых композиционных материалов. Упрочнение поликристаллического материала связано с торможением дислокаций. При этом активным барьером для скольжения дислокаций являются дисперсные микрочастицы и границы раздела зерен и фаз. С увеличением общей протяженности границ раздела повышается потенциальная способность блокировки дислокаций.

*Наведено результати дослідження впливу ультрадисперсних порошків природного алмазу на фізико-механічні властивості матриці алмазного інструменту.*

*Ключові слова: ультрадисперсний природний алмаз, композиційний алмазовміщуючий матеріал, композит, фізико-механічні властивості, границі зерен, зернограничне зміцнення.*

*The results of research of the effect of natural ultradispersed diamond powders on the physical and mechanical properties of the matrix for diamond tools are presented.*

*Key words: ultradispersed diamond, composite material with diamonds, composite material, physical and mechanical properties, grain boundary, grain boundary strengthening*

#### **Литература**

1. ГОСТ 25.503-97. Расчеты и испытание на прочность. Методы механических испытаний на сжатие.– ГОСТ 25.503-97. «Расчеты и испытание на прочность. Методы механических испытаний на сжатие».–Минск, 1997.
2. Козлов Э.В. Барьерное торможение дислокаций. Проблема Холла–Петча / Э.В. Козлов, А. Н. Жданов, Н.А. Конева // Физ. мезомеханика. – 2006. – С. 81–92.

*Поступила 19.06.15*

УДК 661.657.5;621.762.5

**М. П. Беженар**, д-р техн. наук; **С. М. Коновал**, канд. техн. наук; **Я. М. Романенко**;  
**В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук<sup>1</sup>; **Н. М. Білявина**, канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ*

<sup>2</sup>*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна*

#### **ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПРИ ОДЕРЖАННІ НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИТИВ У СИСТЕМІ cVN-Al**

*Досліджено фазовий і елементний склад надтвердих композитів системи cVN-Al, одержаних реакційним спіканням при високому тиску, виявлено незбіжність даних рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізу, а саме за даними рентгеноструктурного аналізу в композиті*

бору менше, ніж азоту, а за даними мікрорентгеноспектрального аналізу навпаки. Узгодження даних уможливилось після припущення про вміст твердих розчинів кисню у кристалічних ґратках нітридів бору і алюмінію.

**Ключові слова:** PCBN композит, фазовий склад, елементний склад, твердий розчин, рентгеноструктурний аналіз, мікрорентгеноспектральний аналіз.

### Вступ

Полікристалічні надтверді матеріали на основі кубічного нітриду бору відомі на світовому ринку як інструментальні матеріали PCBN. Такі матеріали за масштабом застосування в інструментальному виробництві не поступаються алмазним (PCD), але сфера їх застосування не перекриваються. До безумовних переваг PCBN належать вища термічна стійкість, та хімічна нейтральність до сплавів на основі заліза, тому як інструментальний матеріал PCBN не має конкурентів у лезовому інструменті для оброблення вуглецевих і легованих сталей, чавунів та багатьох високолегованих спеціальних сплавів. Спікання порошків кубічного нітриду бору (cBN) з алюмінієм при високому тиску – поширений у світовій практиці спосіб одержання PCBN. За високої температури кубічний нітрид бору взаємодіє з алюмінієм, утворюючи нітриди і бориди алюмінію [1]. В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України у системі cBN-Al одержують відомі матеріали киборит 1 і киборит 2 [2]. Як свідчать результати рентгеноструктурного аналізу (XRD), киборит 1 окрім cBN, як правило, містить нітрид і додекаборид алюмінію, а киборит 2 – нітрид і диборид алюмінію [2; 3]. Відмінності фазового складу матеріалів однієї системи зумовлені різними режимами спікання цих киборитів (для кибориту 1 – тиск 7,7 ГПа і температура 2300 К, для кибориту 2 – 4,2 ГПа і 1750 К). Фазові склади композитів за результатами XRD аналізу і розрахований за балансом маси при хімічній взаємодії компонентів шихти часто не збігаються. Для пошуку пояснення причин відмінностей між розрахунком і експериментом було здійснено серію дослідів матеріалів системи cBN-Al.

### Матеріали і методи дослідження

Проаналізуємо результати дослідження фазового і елементного складів надтвердих композитів системи cBN-Al, одержаних реакційним спіканням при високому тиску. Шихта для спікання – мікропорошок cBN виробництва ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України марки КМ 7/5, алюміній марки АСД, фракція -40, вміст Al у шихті – 10, 20 і 30 мас.%. Спікання здійснювали в апараті високого тиску (АВТ) типу «ковадло» з заглибленням з лункою діаметром 55 мм (АВТ «КЗ-35») при тиску 4,2 ГПа і температурі 1750 К протягом 4 хв. Рентгеноструктурним аналізом (ДРОН-3 з пакетом прикладних програм, CuK $\alpha$  випромінювання) досліджували фазовий склад композитів. Елементний їх склад визначали мікрорентгеноспектральним аналізом (растровий електронний мікроскоп ZEISS EVO 50XVP, з енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA 450, для кількісного визначення елементів у пробі від бору до урану з чутливістю до 0,1%).

### Результати дослідження та їх обговорення

Рентгенограми зразків із вмістом алюмінію у вихідній шихті відповідно 10 (a), 20 (b) і 30 (c) мас.%, отриманих в АВТ «КЗ-35», показано на рис. 1.

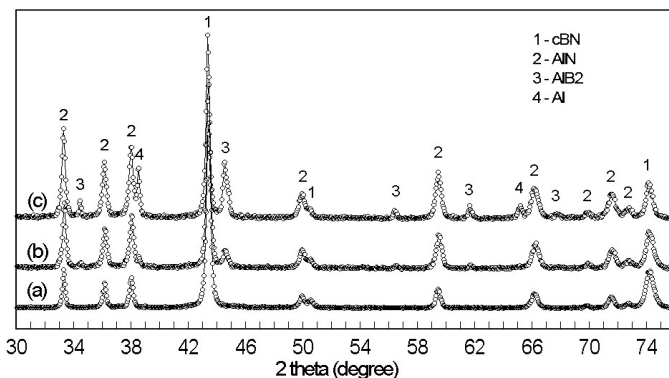


Рис. 1. Рентгенограми зразків із вмістом алюмінію у вихідній шихті відповідно 10 (a), 20 (b) і 30 (c) мас.%, отриманих в АВТ КЗ-35

В табл. 1 приведено склад шихти і розрахований склад композиту за умови, що хімічна взаємодія компонентів шихти відбувається за реакцією:



Таблица 1. Фазовий склад шихти і розрахований фазовий склад композиту

Шифр зразка	Фазовий склад шихти				Фазовий склад композиту					
	мас. %		моль %		мас. %			моль %		
	cBN	Al	cBN	Al	cBN	AlN	AlB <sub>2</sub>	cBN	AlN	AlB <sub>2</sub>
A10	90	10	90,73	9,27	83,87	10,13	6,00	90,12	6,59	3,29
A20	80	20	81,30	18,70	67,74	20,25	12,01	78,64	14,24	7,12

Елементний склад композиту визначали мікрорентгеноспектральним аналізом (PCMA). Аналіз брали з прямокутної ділянки, відношення довжини сторін прямокутника X/Y = 128/100 (або 100/78). Один аналіз тривав 50 с. Як відомо, розмір (діаметр) зони взаємодії зонду мікроскопа з поверхнею зразка залежить від густини матеріалу та енергії електронного пучка і в експериментах для матеріалу робочого шару композиту cBN становив 2,9 мкм [4]. Аналіз здійснювали на 14 ділянках різного розміру кожного зразка при збільшенні 100 - 25000 крат. Розмір і площу ділянок аналізу, а також збільшення, за якого брали аналіз на кожній ділянці, наведено в табл. 2. Мікроструктуру шліфів композиту, одержаного з шихти з Al 10 мас.% за мінімального (x100) і максимального (x25000) збільшення, показано на рис. 2. Приклад опрацювання результатів PCMA енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA, наведено в табл. 3, елементний склад шихти (і композиту) – у табл. 4.

Таблица 2. Розмір і площа ділянок зразків, на яких визначався елементний склад композиту методом PCMA

Збільшення, крат	X, мкм	Y, мкм	S, мкм <sup>2</sup>
25000	11,0	8,6	94,9
16000	17,2	13,5	232
12000	23,0	17,9	412
8000	34,5	26,9	927
4000	69,0	53,8	3710
2000	138	107	14800
1500	184	143	26400
1000	276	215	59300
800	345	269	92700
600	460	359	165000
400	690	538	371000
300	919	717	659000
200	1380	1070	1480000
100	2760	2150	5930000

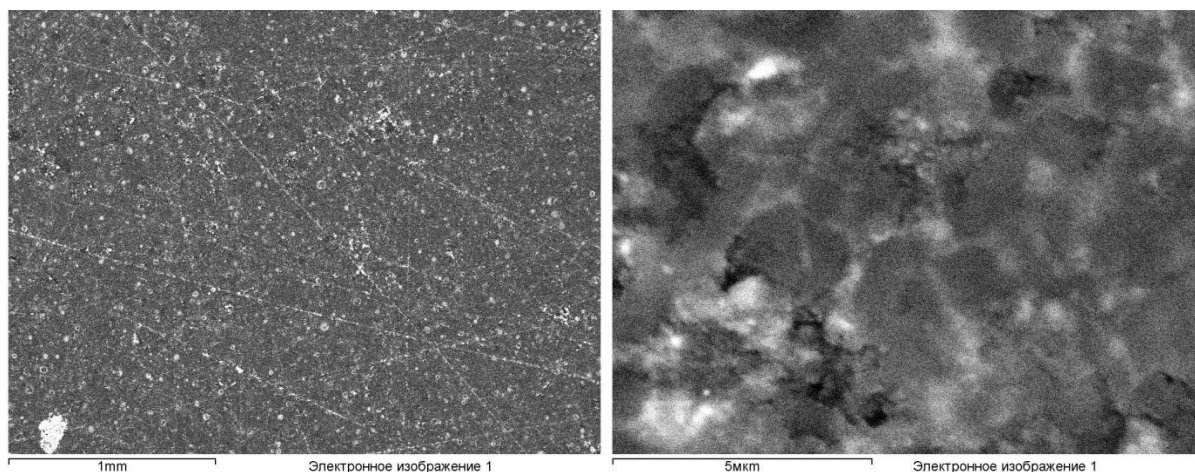


Рис. 2. Мікроструктура шліфів композиту, одержаного з шихти з Al 10 мас.% при збільшенні  $\times 100$  (а) і  $\times 25000$  (б)

Таблиця 3. Приклад опрацювання результатів РСМА енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA

Опрацювання спектра:		
Піків не пропущено		
Параметри: Усі елементи (Нормалізовано)		
Кількість ітерацій = 7		
Еталон:		
B	BN	18-вересня-2007 04:25 PM
N	BN	18-вересня-2007 04:25 PM
O	SiO <sub>2</sub>	18-вересня-2007 03:19 PM
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-червня-1999 12:00 AM
Fe	Fe	12-вересня-2007 01:49 PM
Елемент	Ваговий %	Атомний %
B	37.44	46.68
N	42.25	40.66
O	7.74	6.52
Al	12.01	6.00
Fe	0.55	0.13
Разом	100.00	100.00

Таблиця 4. Елементний (атомний) склад шихти (і композиту)

Шифр зразка	Елементний (атомний) склад шихти (і композиту)					
	мас.%			ат.%		
	B	N	Al	B	N	Al
A10	39,20	50,80	10,00	47,57	47,57	4,86
A20	34,84	45,16	20,00	44,84	44,84	10,31

Реальний фазовий склад композитів відрізняється від розрахованого за реакцією (1). Фазовий склад композитів за даними XRD і перерахований мольний та елементний склад композиту, подано в табл. 5. Як бачимо, реальний фазовий склад значно відрізняється від розрахованого (див. табл. 4 і 5). Різняться також атомні склади композиту та шихти. Елементний склад композитів за даними

мікрорентгеноспектрального аналізу, наведено в табл. 6. Зауважемо, що подано середні результати за 14 ділянками аналізу, розміри яких змінювались від  $9 \cdot 10^{-5}$  до  $5,9 \text{ мм}^2$  (див. табл. 2), а також за максимальною площею аналізу ( $5,9 \text{ мм}^2$ ).

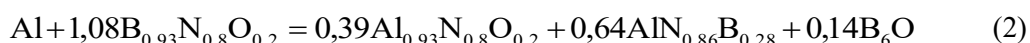
Таблиця 5. Фазовий та елементний склад композиту

Шифр зразка	Фазовий склад композиту								Елементний склад композиту, ат.%			
	мас.%				моль %							
	cBN	AlN	AlB <sub>2</sub>	Al	cBN	AlN	AlB <sub>2</sub>	Al	B	N	Al	B/N
A10	88	12	-	-	92,37	7,63	0,00	0,00	46,19	50,00	3,81	0,92
A20	72	21,7	6	0,3	81,37	14,85	3,46	0,31	43,47	47,37	9,17	0,92

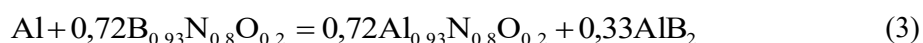
Таблиця 6. Елементний склад композиту за даними мікрорентгено-спектрального аналізу

Шифр зразка	Елементний склад композиту							
	Значення	мас.%			ат.%			
		B	N	Al	B	N	Al	B/N
A10	Середнє	43,5±1,0	50,8±1,0	5,7±0,6	51,9±1,1	46,1±1,0	2,7±0,3	1,13
	За максимальною площею	42,3	51,3	6,4	50,1	46,8	3,0	1,09
A20	Середнє	40,4±1,3	46,8±0,7	12,8±1,0	49,4±1,2	44,3±0,8	6,3±0,6	1,12
	За максимальною площею	38,3	46,4	15,4	47,7	44,6	7,7	1,07

Наведені в табл. 4-6 дані суперечливі, а саме: за даними XRD бору в композиті менше, ніж азоту ( $B/N = 0,92$ ), а за даними PCMA, навпаки, ( $B/N = 1,07-1,13$ ). Крім того, алюмінію в композиті менше, ніж у шихті (за даними XRD на 10-20 %, за даними PCMA – на 20-35 %). При цьому слід зауважити, що за даними PCMA в композиті ідентифікували ще залізо, яке потрапляло на шліф при поліруванні на чавунній планшайбі, тому його вилучили з розгляду. Ідентифікували також кисень і вуглець, але зважаючи на те, що на поверхні вони мали вигляд адсорбованих і хемосорбованих  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , ними також нехтувалися, а елементи, що залишились, пронормували на 100%. Якщо вважати, що атоми кисню входять у ґратки cBN і AlN у вигляді твердих розчинів, можна узгодити дані XRD та PCMA. Як показано в [5, 6], такі тверді розчини в cBN можливі, кисень міститься в підґратці азоту. При цьому в підґратці бору виникають вакансії (гетеровалентне заміщення). Таке саме відбувається у ґратці AlN. Крім того, в AlN може розчинятися бор [7]. З огляду на зазначене, формула (1) для композиту A10 набере вигляду:



а для композиту A20:



Якщо реакційна взаємодія відбувається за реакціями (2) (3), зникають суперечності між даними XRD і PCMA щодо бору і азоту у композиті. В усіх випадках бору більше, ніж азоту. Як складовий елемент у композиті появляється кисень (оксинітрид бору, оксинітрид алюмінію). Зменшення вмісту атомів алюмінію в композиті порівнянно з шихтою можливе внаслідок міграції рідкого алюмінію за межі робочого об'єму при спіканні через пористий графітовий нагрівач. Дані про зміну електроопору графітового нагрівача при спіканні підтверджують таку можливість.

### Висновки

1. Незбіжність даних рентгеноструктурного і мікрорентгено-спектрального аналізів при дослідженні композитів системи cBN-Al можна пояснити, припустивши утворення твердих розчинів кисню на базі кристалічних ґраток cBN і AlN.

2. Твердый розчин кисню у гратках cBN та AlN з огляду умов гетеровалентного заміщення повинен утворюватись за участю вакансій у підгратці бору. Хімічна формула твердого розчину типу  $B(Al)_{1-x}N_{1-3x}O_{3x}$ .

3. Зменшення кількості атомів алюмінію зумовлюється міграцією алюмінію при спіканні за межі робочої області через пористий графітовий нагрівач, про що свідчить зменшення електроопору нагрівача при спіканні.

*Исследованы фазовый и элементный составы сверхтвердых композитов системы cBN-Al, полученных реакционным спеканием при высоком давлении. Обнаружено несоответствие данных рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, а именно согласно данным рентгеноструктурного анализа в композите бора меньше, чем азота, а согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, наоборот. Согласование данных стало возможным после предположения о существовании твердых растворов кислорода в кристаллических решетках нитридов бора и алюминия.*

**Ключевые слова:** композит PCBN, фазовый состав, элементный состав, твердый раствор, рентгеноструктурный анализ, микрорентгеноспектральный анализ.

*It was investigated the phase and elemental composition of superhard composites cBN-Al, of the resulting reaction sintering at a high pressure, revealed a mismatch of data X-ray and microspectral x-ray analysis, namely according to by X-ray analysis, of boron in the composite is less than nitrogen, and vice versa at microspectral x-ray analysis. Matching became possible after the assumption of the existence of solid solution of oxygen in crystal lattices of boron nitride and aluminum.*

**Key words:** composite PCBN, phase composition, elemental composition, solid solution, X-ray analysis, microspectral X-ray analysis.

### Література

1. Беженар М. П. Фізико-хімічна взаємодія при спіканні кубічного нітриду бору з алюмінієм в умовах високого тиску // Сверхтвердые матер. - 1999. - № 2. - С. 4 -11.
2. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. - С. 122-128.
3. Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Н. Н. Белявина та ін. // Сверхтвердые матер. – 2002. – № 1. – С. 37-48.
4. Электропроводность композитов кубического нитрида бора на твердосплавной подложке и возможности их электроискрового резания / С. В. Ткач, А. А. Шульженко, Н. П. Беженар та ін. // Сверхтвердые матер., 2006. – № 1. – С. 16–24.
5. Bezhenar M. Nonstoichiometry of composition and dissolution of oxygen in the cubic boron nitride crystal lattise // Diamond and Related Mater. – 1999 № 8. – P. 406–409.
6. Структурні вакансії в кристалічній гратці сфалеритного нітриду бору./ О. О. Шульженко, М. П. Беженар, О. М. Соколов, С.А. Божко // Доп. НАН України. – 2000, – № 7. – С. 108–114.
7. Беженар Н. П., Божко С. А., Гарбуз Т. А. и др. Фазовый состав и структура композитов cBN-TiB<sub>2</sub>-Al, полученных спеканием при высоком давлении // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – 19. – № 1. – С. 102–115.

Надійшла 14.07.15